

MÉLANIE TURGEON

**Corrélations entre DBO₅ et COT dans
les effluents de papetières**

Mémoire
Présenté
à la Faculté des études supérieures
de l'Université Laval
pour l'obtention
du grade de maître ès sciences (M. Sc.)

Département de chimie
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL

Mars 2001



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

Our file Notre référence

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-57894-1

Canada

Résumé

Les eaux usées des papetières sont régies quotidiennement par des normes environnementales. La teneur en matière organique qu'elles comportent est parmi les paramètres importants qui sont contrôlés. On distingue les diverses formes de matière organique à l'aide des méthodes d'analyse suivantes : COT – carbone organique total, DCO – demande chimique en oxygène, DBO₅ – demande biochimique en oxygène après cinq jours. Bien que cette dernière soit toujours utilisée pour mesurer la teneur de matière organique biodégradable, cette méthode est réputée très sensible aux interférences, elle nécessite plusieurs jours d'attente avant d'obtenir des résultats et elle est surtout peu fiable lorsqu'elle est utilisée pour des effluents industriels.

Nous préconisons la mesure COT comme alternative à la mesure DBO₅. Nous montrons qu'il est justifié de le faire lorsque la corrélation entre les valeurs de COT et celles de DBO₅ est excellente. Par ailleurs, nous démontrons aussi que dans d'autres cas, la mesure de la DBO₅ n'est pas du tout reliée à la teneur de matière organique biodégradable. Ces cas étant ceux où l'évolution de l'oxygène dissous dans l'effluent déroge considérablement de l'allure attendue. Nos observations s'appuient sur plus de 1000 données expérimentales provenant d'analyses effectuées quotidiennement pendant plus d'une année sur les eaux usées de quatre papetières du Québec. Ces données ont été traitées à l'aide du progiciel statistique SAS et validées avec des arguments qui relèvent tant de la chimie que de la statistique.

Mélanie Turgeon
Étudiante graduée

M. Jacques Turcotte
Professeur titulaire

Avant-propos

Avant tout, je tiens à remercier tous ceux et celles qui m'ont aidée à atteindre mes objectifs tout au long de mes études graduées. Grâce à vous tous, j'ai pu réaliser en particulier ce projet.

La réalisation de cette étude a été rendue possible grâce à l'excellente collaboration du Dr Jacques Turcotte, professeur titulaire au département de chimie de l'Université Laval, du Dr Robert Côté, professeur titulaire au département de mathématiques et de statistique de l'Université Laval et de M. Bernard Montminy M.Sc., chimiste chez Bodycote-Technitrol division Envirolab.

Je remercie tous les gens du laboratoire de chimie inorganique à l'Université Laval, en particulier Dave et Alexandre pour leurs conseils.

Je remercie également M. Serge Fortier, technicien senior chez Envirolab pour ces nombreux conseils, tout le secteur de la chimie inorganique chez Envirolab pour l'ensemble des travaux effectués pour cette étude, ainsi que le soutien financier obtenu durant mes études à la maîtrise.

Je tiens à remercier tout particulièrement mes parents, Gaétan et Ginette, pour m'avoir appris à persévérer et à aller toujours plus loin, ainsi que ceux qui sont près de moi, Sébastien et Éric, pour leur constant support tout au long de mes études.

Table des matières

Résumé	i
Avant-propos	ii
Table des matières	iii
Liste des figures et graphiques	vi
Liste des tableaux	viii

Introduction	1
---------------------------	---

Chapitre I

Les papetières étudiées	6
1.1 Profil des papetières.....	7
1.1.1 La mise en pâte.....	7
1.1.2 L'épuration des eaux usées.....	8
1.2 Profil chimique des effluents des papetières	9
1.2.1 Suivi mensuel.....	10
1.2.2 Autres caractéristiques chimiques.....	15

Chapitre II

Méthodes d'analyse de la matière organique dans l'eau	20
2.1 Protocole analytique.....	22
2.1.1 Méthode analytique de DBO ₅	22
2.1.2 Méthode analytique de DCO.....	28
2.1.3 Méthode analytique de COT.....	31

2.2 Avantages et inconvénients de chacune des méthodes.....	35
2.2.1 DBO ₅	35
2.2.2 DCO.....	41
2.2.3 COT.....	42
2.3 Validation des protocoles analytiques.....	43
2.3.1 Validation générale de DBO ₅ , DCO et COT.....	46
2.3.2 Validation du COT pour les eaux usées des papetières.....	47

Chapitre III

Statistique et informatique.....	49
3.1 Procédures utilisées avec SAS.....	49
3.2 Traitement des données.....	51

Chapitre IV

Corrélations entre DBO₅ et COT.....	53
4.1 Concentration moyenne de DBO ₅ , DCO et COT.....	54
4.2 Rapports DCO/COT, DBO ₅ /COT et DCO/DBO ₅	55
4.3 Corrélations entre DBO ₅ et COT à la sortie primaire de la papetière A.....	57
4.3.1 Régression linéaire.....	57
4.3.2 Estimation de la DBO ₅	57
4.3.3 Courbe de l'évolution de la DBO.....	58

4.4	Corrélation entre DBO_5 et COT à l'effluent final de la papetière A.....	62
4.4.1	Régression linéaire.....	62
4.4.2	Estimation de DBO_5	62
4.4.3	Courbe de l'évolution de la DBO.....	63
4.5	Corrélation entre DBO_5 et COT à l'effluent final de la papetière B.....	67
4.5.1	Régression linéaire.....	67
4.5.2	Estimation DBO_5	67
4.5.3	Courbe de l'évolution de la DBO.....	68
4.6	Corrélation entre DBO_5 et COT à la sortie primaire de la papetière C.....	72
4.6.1	Régression linéaire.....	72
4.6.2	Estimation de DBO_5	72
4.6.3	Courbe de l'évolution de la DBO.....	73
4.7	Corrélation entre DBO_5 et COT à l'effluent final de la papetière D.....	77
4.7.1	Régression linéaire.....	77
4.7.2	Estimation de DBO_5	77
4.7.3	Courbe de l'évolution de la DBO.....	78
4.8	Résumé des corrélations.....	82
	Conclusion.....	85
	Bibliographie.....	89
	Références bibliographiques.....	92
	Annexe.....	94

Liste des figures et graphiques

Figure 1	Répartition du carbone total dans les eaux naturelles.....	21
Figure 2	Mécanisme illustrant l'évolution de l'oxygène lors de l'oxydation biologique de la matière organique.....	23
Figure 3	Courbe théorique de l'évolution de la DBO sans interférence.....	39
Figure 4	Influence de la nitrification sur la courbe de l'évolution de la DBO.....	40
Figure 5	Courbe d'évolution de la DBO en présence de matières inhibitrices ou peu biodégradables... ..	41
Figure 6	Distribution d'une loi normale.....	50
Graphique 1	Corrélation entre DBO_5 et COT à la sortie primaire de la papetière A.....	59
Graphique 2	Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO_5 à la sortie primaire de la papetière A.....	60
Graphique 3	Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à la sortie primaire de la papetière A.....	61
Graphique 4	Corrélation entre DBO_5 et COT à l'effluent final de la papetière A.....	64
Graphique 5	Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO_5 à l'effluent final de la papetière A.....	65
Graphique 6	Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à l'effluent final de la papetière A.....	66
Graphique 7	Corrélation entre DBO_5 et COT à l'effluent final de la papetière B	69
Graphique 8	Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO_5 à l'effluent final de la papetière B	70
Graphique 9	Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à l'effluent final de la papetière B.....	71

Graphique 10 Corrélation entre DBO_5 et COT à la sortie primaire de la papetière C.....	74
Graphique 11 Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO_5 à la sortie primaire de la papetière C	75
Graphique 12 Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à la Sortie primaire de la papetière C.....	76
Graphique 13 Corrélation entre DBO_5 et COT à l'effluent final de la papetière D.....	79
Graphique 14 Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO_5 à l'effluent final de la papetière D	80
Graphique 15 Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à l'effluent final primaire de la papetière D.....	81
Graphique 16 Corrélation initiale entre DBO_5 et COT pour la papetière A – sortie primaire.....	101
Graphique 17 Corrélation définitive entre DBO_5 et COT pour la papetière A – sortie primaire.....	121

Liste des tableaux

Tableau 1	Types de production, de pâtes et de traitements à chacune des papetières.....	8
Tableau 2	Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière A.....	11
Tableau 3	Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière B.....	12
Tableau 4	Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière C.....	13
Tableau 5	Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière D.....	14
Tableau 6	Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière A – sortie primaire.....	15
Tableau 7	Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière A – effluent final.....	16
Tableau 8	Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière B – effluent final.....	17
Tableau 9	Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière C – sortie primaire.....	17
Tableau 10	Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière D – effluent final.....	18
Tableau 11	Comparaison des caractéristiques des trois méthodes : DBO ₅ , DCO et COT.....	34
Tableau 12	Effet toxique de certains métaux sur la mesure de la DBO ₅	36
Tableau 13	Composés plus ou moins biodégradables et temps d’acclimatation qu’ils exigent	38
Tableau 14	Paramètres de validation des protocoles DBO ₅ , DCO et COT.....	46

Tableau 15	Validation du protocole COT pour les papetières A, B et D.....	47
Tableau 16	Données relatives à DBO ₅ , DCO et COT mesurées aux papetières A, B, C et D*.....	54
Tableau 17	Rapport expérimental entre DBO ₅ , DCO et COT.....	56
Tableau 18	Données relatives aux corrélations entre DBO ₅ et COT	82
Tableau 19	Données brutes pour la papetière A – sortie primaire.....	96

Introduction

L'industrie des pâtes et papiers est un domaine industriel majeur au Canada et au Québec. C'est le principal employeur au pays avec plus d'un million d'emplois directs et indirects [1]. Au Québec, on compte 65 fabriques exploitées qui produisent annuellement de l'ordre de onze millions de mètres cubes d'eaux usées [2]. Le débit de ces effluents industriels est considérable, il est donc important d'en contrôler la quantité, surtout quant à la matière organique rejetée dans l'environnement. Le but de cette étude vise justement à simplifier d'une part la mesure de la matière organique dans les effluents de papeteries et, d'autre part, à mieux comprendre la relation qui existe entre la valeur du carbone organique total (COT) et celle associée à la mesure de la demande biochimique en oxygène, plus particulièrement celle obtenue après cinq jours d'incubation et mieux connue sous l'abréviation DBO_5 . Les travaux portent sur les eaux usées de quatre papeteries du Québec. À noter que cette étude est le résultat d'une collaboration entre les départements de chimie et celui de mathématiques et de statistique de l'Université Laval et le laboratoire Bodycote Technitrol division Envirolab.

Depuis plusieurs années, les efforts et les investissements des papeteries pour traiter leurs eaux usées avant de les rejeter dans l'environnement sont bien connus

et importants. Parallèlement, les efforts du ministère de l'Environnement (MENV) pour une meilleure protection et gestion de l'environnement sont aussi importants et bien connus. Notamment cette norme journalière de rejet des matières en suspension (MES) et de la DBO₅ qui a été établie et adaptée à la situation des papetières. La mesure de la DBO₅ est très importante puisqu'elle évalue l'impact d'un rejet sur la quantité d'oxygène dissous dans le milieu récepteur. En effet, puisqu'une augmentation de la valeur de la DBO₅ implique une augmentation de la présence de matière organique biodégradable et de l'activité des microorganismes dans l'eau, donc d'un niveau d'oxygène dissous qui s'affaiblit. Une concentration trop faible en oxygène dissous peut causer la mort d'un milieu aquatique. C'est pourquoi, la teneur de DBO₅ est si fortement réglementée pour essayer de conserver l'équilibre des eaux naturelles. En 1979, les normes moyennes étaient fixées pour les papetières à 10 kg/t pour les MES et 30 kg/t pour la DBO₅. Depuis le 22 octobre 1992, ces normes ont été ramenées à 8 kg/t pour les MES et à 5 à 9 kg/t pour la DBO₅. Les papetières ont donc fait des efforts remarquables pour diminuer leurs rejets dans l'environnement en améliorant le traitement de leurs eaux usées et en recirculant leurs eaux de procédé. Tous ces changements ont permis depuis 1979 de réduire les rejets de DBO₅ de 95% et ceux de MES de 85%.

La mesure de la DBO₅ a été utilisée pour la première fois en 1898 pour évaluer la quantité de matières organiques biodégradables dans les eaux [3]. Cependant depuis ce temps, il est admis que cette mesure est peu significative à cause de tous ces facteurs qui en influencent les résultats. De plus ce résultat n'est connu qu'après cinq jours et retarde considérablement le temps d'interaction lorsqu'il y a lieu. La mesure de la DBO₅ est donc constamment remise en question puisque la méthode est jugée peu fiable, il y a trop d'interférences possibles, les résultats obtenus sont souvent douteux et la période d'attente est trop longue. Des efforts de recherche et développement ont été consentis pour en améliorer son efficacité

[4-5]. Notamment on a essayé de trouver des méthodes plus fiables et plus rapides par exemple avec une période d'incubation plus courte ou avec une température d'incubation plus élevée ou encore en utilisant des cultures microbiennes mieux adaptées pour augmenter la vitesse de prise en charge de la matière organique. D'autres groupes ont plutôt développé des méthodes qui visent à remplacer la DBO par des techniques de respirométrie, de bioélectrode et de spectrophotométrie. Malheureusement elles présentent toutes de nombreux inconvénients et il est rare de trouver des corrélations entre la DBO₅ et l'information que donnent ces nouvelles méthodes [6-13]. Une autre alternative à la mesure de la DBO₅ est la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) qui évalue à la fois la matière organique et la matière inorganique oxydables, c'est-à-dire consommatrices d'oxygène. Les papetières utilisent justement cette mesure de la DCO pour déterminer la teneur en matière organique dans leurs eaux usées pour corriger pratiquement en continu leur système de traitement des eaux puisqu'il est possible d'obtenir des résultats après trois heures seulement. Malgré que ce soit plus rapide que pour la mesure de la DBO₅, plusieurs facteurs peuvent encore là influencer la valeur de la DCO. Il est intéressant de signaler les travaux du groupe qui a développé un modèle statistique d'algorithmes pour prédire la DBO₅ à partir des onze paramètres [14]. La corrélation obtenue est suffisamment forte, pour qu'il soit possible de prédire la DBO₅ en adaptant correctement le modèle statistique. Cependant on doit doser et compiler les onze paramètres pour prédire la DBO₅.

La mesure du carbone organique total (COT) est une autre alternative pour établir la concentration en matière organique dans les eaux. C'est une méthode fiable et beaucoup plus rapide. Il est possible d'obtenir un résultat en moins d'une heure et il n'y a pas d'interférences. D'ailleurs plusieurs municipalités d'Europe et d'Asie utilisent maintenant la mesure du carbone organique total pour qualifier leurs eaux usées domestiques. Des corrélations fiables entre COT et DBO₅ ont été

établies et elles sont couramment utilisées pour estimer rapidement la DBO_5 [15]. D'autres chercheurs se sont inspirés de ce modèle pour établir des corrélations entre COT, DBO_5 et DCO dans différents types d'eaux usées [16-17]. L'utilisation du modèle de régression linéaire ($y = mx + b$) et des corrélations auront du succès si elles sont adaptées spécifiquement à un type d'effluent pour prédire la DBO_5 . Donc, l'objectif de cette étude est de vérifier s'il est possible d'établir des corrélations entre COT et DBO_5 pour les eaux usées de papeteries et ensuite, de remplacer la mesure de la DBO_5 par celle du COT. Par la suite, il sera possible de déterminer le contenu des eaux usées en matière organique de manière plus fiable et plus rapide. L'appareil utilisé dose tous les composés organiques peu importe sa nature et rien n'interfère avec le dosage. L'appareil utilisé est un Shimadzu model TOC-5000A muni d'une chambre de combustion à 680°C et d'un catalyseur de platine. L'échantillon est injecté dans l'appareil et est dirigé dans la chambre de combustion à 680°C . La matière organique est transformée en CO_2 et sa concentration est évaluée à l'aide d'un analyseur infrarouge non-dispersif. Le catalyseur de platine permet une combustion à 680°C plutôt qu'à 950°C comme pour les autres appareils de mesure COT sur le marché. Cette amélioration permet une meilleure précision puisque les sels de la matrice de l'échantillon ne sont pas vaporisés et ils ne contaminent pas le détecteur infrarouge.

Cette étude porte sur les eaux usées de quatre papeteries dont deux sorties primaires et trois effluents finals. Chaque cas est bien différent puisque selon la papetière, soit que le type de production n'est pas le même ou encore le procédé d'épuration des eaux résiduaires est différent. Les mesures de COT, DCO et DBO_5 ont été faites quotidiennement pendant une année. C'est à partir de cet ensemble impressionnant de résultats que nous avons tenté d'établir des corrélations entre les valeurs DBO_5 et COT pour en arriver à prédire la valeur DBO_5 sans avoir à subir les inconvénients d'une mesure longue et fastidieuse

pour obtenir finalement un résultat imprécis et peu fiable. Nous croyons que la mesure simple, rapide et juste du carbone organique total pourrait permettre de prédire la valeur de la matière organique biodégradable et voire même remplacer ce paramètre pour mieux suivre la situation de la qualité des eaux résiduaires des papeteries. Étant donné qu'il n'est pas possible de nommer les papeteries pour des raisons de confidentialité, elles seront nommées de la manière suivante :

Papetière A – sortie primaire et effluent final

Papetière B – effluent final

Papetière C – sortie primaire

Papetière D – effluent final

Chapitre I

Les papetières étudiées

L'étude des corrélations entre le carbone organique total (COT) et la demande biochimique en oxygène après cinq jours (DBO_5) a porté sur les eaux usées de quatre papetières. Chacune d'elles est analysée indépendamment puisque chaque affluent ou effluent est caractéristique d'une papetière en particulier étant donné que le type de procédé industriel, le type de mise en pâte, ou encore la nature du traitement des eaux usées diffèrent. En effet, il existe plusieurs procédés de mise en pâte et plusieurs types de traitements primaire et secondaire utilisés par l'industrie des pâtes et papiers pour épurer ses eaux usées.

1.1 Profil des papetières

1.1.1 La mise en pâte

La mise en pâte est déterminée par les produits qu'on désire fabriquer. Le bois est composé de fibres de cellulose maintenues ensemble par une substance appelée la lignine. Pour transformer le bois en pâte, il faut séparer ces fibres. Cette séparation peut s'effectuer par un procédé mécanique ou chimique. La fabrication de pâte mécanique procède par la pression des billes de bois écorcées sur des meules abrasives en mouvement de rotation ou encore en broyant des copeaux de bois entre deux plaques tournantes rainurées en acier.

La pâte thermomécanique traite plutôt les copeaux de bois à la vapeur aussi bien avant que pendant le raffinage, cette dernière étape étant faite sous pression. Ceci a pour effet d'améliorer la qualité de la pâte produite et permet de fabriquer du papier journal sans ajout de pâte chimique. Quant à la pâte chimicothermomécanique, elle est obtenue en traitant les copeaux à la vapeur et en ajoutant des réactifs chimiques. Ceci permet d'améliorer la qualité de la pâte produite et de remplacer la pâte chimique au bisulfite dans la production des papiers de meilleure qualité. Les pâtes de type mécanique étant plutôt réservées pour la fabrication de produits nécessitant moins de résistance, par exemple le papier journal et le papier hygiénique.

La mise en pâte chimique sépare les fibres du bois au moyen d'agents chimiques. Les fibres sont détachées de la matière ligneuse au cours de la cuisson dans des autoclaves contenant des réactifs chimiques et de la vapeur. L'action de la chaleur et des produits chimiques permet de libérer les longues fibres du bois sans les altérer. Ces pâtes chimiques sont utilisées pour la fabrication de produits qui

demandent une grande résistance, tels que les papiers d'impression, les papiers fins et les cartons d'emballage.

1.1.2 L'épuration des eaux usées

L'industrie papetière utilise généralement deux systèmes d'épuration de ses eaux, le traitement primaire et le traitement secondaire. Ces opérations ont pour but d'éliminer les matières en suspension et les substances dissoutes qui créent la demande biochimique en oxygène. Le traitement primaire permet d'éliminer environ 95% de la partie décantable des matières solides en suspension. Le procédé opère par gravité dans des décanteurs soit par flottation ou par filtration des filtres. Comme une partie de la DBO_5 est associée aux matières solides en suspension, le traitement primaire contribue également à réduire la DBO_5 totale d'environ 10%. Le traitement secondaire repose sur des processus biologiques de digestion des matières organiques par des micro-organismes. Ce traitement vise à réduire la DBO_5 , les acides gras et résineux et les composés phénoliques dans les eaux de procédé. Il existe plusieurs variantes du traitement biologique, mais le plus utilisé est celui qu'on appelle les boues activées.

Le tableau 1 présente les caractéristiques de chacune des papeteries étudiées. Comme il a déjà été mentionné précédemment, les papeteries sont identifiées par les lettres A, B, C et D pour des raisons évidentes de confidentialité.

On remarque qu'il y a diversité des produits fabriqués et que le procédé de mise en pâte utilisé change selon la papetière. Les quatre entreprises utilisent par ailleurs un décanteur pour leur traitement primaire, alors que les boues activées sont employées dans trois papeteries pour leur traitement secondaire et la recirculation des eaux de procédé est utilisée pour la papetière B.

Tableau 1 : Types de production, de pâtes et de traitements à chacune des papetières*

Papetière	Produits fabriqués	Procédé de mise en pâte	Traitement primaire	Traitement secondaire
A	Pâte chimiothermomécanique blanchie	Chimiothermomécanique blanchie	Décanteur	Boues activées
B	Carton à onduler	Chimique (sulfite de sodium), trituration de fibres recyclées	Décanteur	Recirculation des eaux de procédé
C	Papier journal, papiers spéciaux	Thermomécanique	Décanteur	Boues activées
D	Cartons grossiers, papier journal, papiers spéciaux	Mécanique-meules, désencrage, thermomécanique, trituration fibres recyclées	Décanteur	Boues activées à l'oxygène

* Tiré de : Bilan de conformité environnementale, Secteur des pâtes et papiers 1996, Gouvernement du Québec – Ministère de l'Environnement et de la Faune – Direction des politiques du secteur industriel – Service de l'assainissement des eaux, septembre 1998, Québec.

1.2 Profil chimique des effluents des papetières

Étant donné que la matrice des eaux usées industrielles est complexe et qu'il est bien connu qu'elle a une influence sur les résultats de la DBO₅, il y avait avantage à la caractériser le mieux possible.

Une étude assez complète de la matrice des effluents de treize usines de pâtes et papiers au Québec a déjà été faite conjointement par l'Association des industries forestières du Québec (AIFQ) et par l'Université du Québec à Trois-Rivières [18]. Un grand nombre de paramètres chimiques et physiques des effluents des papetières ont été mesurés. Tout d'abord, les espèces suivantes ont été dosées :

phosphore total, phosphore inorganique, azote total Kjeldahl, azote ammoniacal, nitrite, nitrate, sulfate, sulfure, chlorure, tannins et lignines et cyanure. Toutes les observations sont inférieures aux limites de détection ou à peine mesurables à l'exception des tannins et lignines et du cyanure où les teneurs sont plus élevées. Les métaux tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le sélénium et le vanadium ont aussi été dosés à des concentrations inférieures aux limites de détection. Le manganèse, le magnésium et le bore se retrouvent à de faibles concentrations alors que l'aluminium et le zinc montrent des concentrations pouvant parfois être toxiques pour la flore microbienne de l'effluent. Quand au sodium, on le mesure à des concentrations très élevées, mais les concentrations ne sont pas critiques pour l'environnement.

Les acides résiniques et gras sont présents dans les effluents de toutes les papeteries à des concentrations pouvant être toxiques pour ces effluents. Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les phénols chlorés et non-chlorés, les composés volatils halogénés et non halogénés et les biphényles polychlorés (BPC) sont absents des matrices des échantillons analysés. Les halogénures organiques totaux (AOX) et les dioxines et furanes sont à peine détectables dans quelques effluents.

1.2.1 Suivi mensuel

À partir des données de cette étude, nous avons une bonne idée des paramètres à suivre pour caractériser la matrice des échantillons que nous avons à étudier. Notons qu'en plus du règlement quotidien relatif aux concentrations de MES et de DBO_5 , les papeteries doivent également contrôler mensuellement l'effluent final quant aux teneurs de : aluminium (Al), cuivre (Cu), nickel (Ni), plomb (Pb), zinc (Zn), acides résiniques et gras totaux (ARG) et biphényles polychlorés

(BPC). Donc, toutes ces données ont été compilées pour les effluents finaux pendant plus d'une année et elles sont présentées dans les tableaux suivants.

Tableau 2 : Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière A

Date	Al mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Acides gras totaux µg/L	Acides résiniques totaux µg/L	ARG µg/L	BPC µg/L
07-01-99	< 0,1	< 0,01	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04-02-99	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	5,2	7,2	12,4	N.D.
04-03-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	34	N.D.	34	N.D.
01-04-99	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	29,7	4,9	34,2	N.D.
05-05-99	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	54	N.D.	54	N.D.
03-06-99	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	16	N.D.	16	N.D.
07-07-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,4	69	N.D.	69	N.D.
05-08-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	69	23,3	92,3	N.D.
02-09-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	8,6	12,8	21,4	N.D.
07-10-99	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5	12	N.D.	12	N.D.
04-11-99	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	150	41,5	191,5	N.D.
02-12-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,5	4,9	N.D.	4,9	N.D.
06-01-00	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	18,6	11,5	30,1	N.D.
03-02-00	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	136,5	35,8	172,3	N.D.
02-03-00	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,3	161,6	N.D.	161,6	N.D.
22-03-00	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05-04-00	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,6	74	N.D.	74	N.D.
03-05-00	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	136	1,2	137,2	N.D.
31-05-00	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,4	18	8,4	26,4	N.D.

N.D. = non détectable

L'aluminium et le zinc sont les seuls métaux que l'on retrouve en très faibles concentrations (~0,3 mg/L), les autres métaux sont non détectables. Les ARG sont également mesurables à de faibles concentrations (~ 60 µg/L) alors que les concentrations de BPC sont inférieures aux limites de détection.

Tableau 3 : Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière B

Date	Al mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Acides gras totaux µg/L	Acides résiniques totaux µg/L	ARG µg/L	BPC µg/L
04-01-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,01	6,7	N.D.	6,7	N.D.
01-02-99	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	8,6	N.D.	8,6	N.D.
01-03-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
05-04-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	65	N.D.	65	N.D.
03-05-99	1,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
01-06-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	46,4	528,7	575,1	N.D.
05-07-99	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
02-08-99	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
07-09-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04-10-99	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	11,4	N.D.	11,4	N.D.
01-11-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
07-12-99	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
03-01-00	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	30,6	N.D.	30,6	N.D.
07-02-00	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	22	N.D.	22	N.D.
06-03-00	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
03-04-00	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
01-05-00	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	15,7	N.D.	15,7	N.D.

N.D. = non détectable

Le seul métal digne de mention dans les eaux usées de la papetière B est l'aluminium et les concentrations sont encore là très faibles (~ 0,2 mg/L). Les autres métaux sont à toutes fins utiles absents de la matrice. Les ARG sont parfois présents à de faibles concentrations (~ 43 µg/L) et les BPC n'ont pas été détectés.

Tableau 4 : Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière C

Date	Al mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Acides gras totaux µg/L	Acides résiniques totaux µg/L	ARG µg/L	BPC µg/L
04-01-99	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	N.D.	42,4	42,4	N.D.
02-02-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	5,4	1,7	7,1	N.D.
02-03-99	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	7,7	16,8	24,5	N.D.
05-04-99	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	N.D.	23,7	159,1	N.D.
02-05-99	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	37,6	121,5	159,1	N.D.
01-06-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	24,7	11,6	36,3	N.D.
04-07-99	1,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	N.D.	23	23	N.D.
09-08-99	1,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	138	272,7	410,7	N.D.
06-09-99	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	13,3	34,4	47,7	N.D.
04-10-99	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	42,1	134,4	176,5	N.D.
01-11-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	26,4	120,3	146,7	N.D.
06-12-99	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	35,2	33,7	68,9	N.D.
03-01-00	0,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	18,4	57,7	76,1	N.D.
31-01-00	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	11	33,7	44,7	N.D.
29-02-00	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	15	17,3	32,3	N.D.
17-04-00	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	5,2	29,7	34,9	N.D.
01-05-00	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	16	45,4	61,4	N.D.
05-06-00	0,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	23,5	41,6	65,1	N.D.

N.D. = non détectable

Comme pour la papetière A, les résultats montrent que l'aluminium (0,6 mg/L) et le zinc (0,2 mg/L) sont présents en faible quantité dans l'effluent de la papetière C. Les concentrations des autres métaux sont inférieures aux limites de détection. La concentrations des ARG voisine les 90 µg/L et les BPC sont absents de la matrice.

Tableau 5 : Teneurs des paramètres régis par le règlement du contrôle mensuel pour la papetière D

Date	Al mg/L	Cu mg/L	Ni mg/L	Pb mg/L	Zn mg/L	Acides gras totaux µg/L	Acides résiniques totaux µg/L	ARG µg/L	BPC µg/L
04-01-99	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	10,4	62,8	73,3	N.D.
01-02-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	34,4	55,3	89,7	N.D.
01-03-99	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	112	117	229	N.D.
05-04-99	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	21,9	52,1	74	N.D.
03-05-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	14	74,2	88,2	N.D.
01-06-99	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	13,6	31,4	45	N.D.
05-07-99	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	10,1	47,5	57,6	N.D.
02-08-99	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	N.D.	9,0	9,0	N.D.
01-09-99	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
04-10-99	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	N.D.	36,4	36,4	N.D.
02-11-99	0,2	0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	N.D.	29,1	29,1	N.D.
06-12-99	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	N.D.	4,6	4,6	N.D.
03-01-00	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	21,7	43,8	65,5	N.D.
07-02-00	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	19,5	46	65,5	N.D.
06-03-00	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	12	31,3	43,3	N.D.
03-04-00	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	37	45,2	82,2	N.D.
01-05-00	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	23,1	71,3	94,4	N.D.
05-06-00	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,1	18	8,4	26,4	N.D.

N.D. = non détectable

Encore là, l'aluminium et le zinc sont les deux seuls métaux que l'on observe en faible teneur de l'ordre de 0,3 mg/L. Les ARG ont été mesurés à ~ 62 µg/L et les BPC sont aussi absents de l'effluent de cette papetière.

En résumé, pour les quatre papeteries étudiées, les concentrations de cuivre, de nickel et de plomb dans leurs eaux usées sont toujours inférieures aux limites de détection alors que l'aluminium et le zinc sont observables, mais encore là à de faibles teneurs. Quant aux BPC, on ne les observe jamais, mais les ARG ont été mesurés dans les quatre cas.

1.2.2 Autres caractéristiques chimiques

Afin de mieux évaluer la complexité des effluents, nous avons dosé d'autres métaux et ions reconnus pour influencer la mesure de la DBO₅ [19-20]. Le choix des espèces à doser est inspiré de l'étude effectuée par AIFQ [18]. Ces paramètres supplémentaires sont : le chlore libre et résiduel (Cl₂ libre - résiduel), le sulfite (SO₃²⁻), le chrome (Cr), le manganèse (Mn), le fer (Fe), l'azote ammoniacal (NH₄⁺), le nitrite (NO₂⁻) et le nitrate (NO₃⁻). Les analyses ont été faites à chaque semaine pendant deux mois sur un échantillon de chaque papetière. Les résultats sont présentés dans les tableaux suivants.

Tableau 6 : Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière A - sortie primaire

Date	Cl ₂ libre mg/L	Cl ₂ résiduel mg/L	SO ₃ ²⁻ mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L
31-01-00	< 0,1	< 0,1	–	0,07	2,65	0,42	< 0,01	–	0,22
07-02-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,02	3,22	0,34	< 0,01	< 0,001	0,04
14-02-00	–	–	< 2	< 0,02	–	–	–	–	–
21-02-00	–	–	2,3	< 0,02	0,39	0,21	< 0,01	0,002	< 0,01
28-02-00	–	–	–	< 0,02	0,33	0,29	0,02	< 0,001	1,7
06-03-00	–	–	< 2	0,03	1,43	0,41	< 0,01	0,006	< 0,01
13-03-00	–	–	< 2	< 0,02	1,39	0,29	0,41	0,11	0,30
20-03-00	–	–	46	0,04	3,49	0,37	0,04	–	–
27-03-00	–	–	3	< 0,02	0,45	0,23	–	–	–

– Absence de résultat

Tableau 7 : Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière A – effluent final

Date	Cl ₂ libre mg/L	Cl ₂ résiduel mg/L	SO ₃ ²⁻ mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L
31-01-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,04	1,98	0,20	1,29	–	0,08
07-02-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,02	3,12	0,27	1,44	0,17	0,54
14-02-00	–	–	< 2	< 0,02	–	–	–	–	–
21-02-00	–	–	< 2	< 0,02	0,45	0,15	1,61	0,60	0,12
28-02-00	–	–	< 2	< 0,02	0,27	0,11	0,85	0,42	0,49
06-03-00	–	–	< 2	< 0,02	0,77	0,15	0,02	2,2	2,94
13-03-00	–	–	< 2	0,02	1,77	0,31	0,96	0,008	0,25
20-03-00	–	–	< 2	< 0,02	2,11	0,16	0,54	–	–
27-03-00	–	–	3	< 0,02	3,17	0,15	–	–	–

– Absence de résultat

Les concentrations de chlore libre et résiduel, de sulfite et de chrome sont inférieures aux limites de détection à la papetière A - sortie primaire et dans son effluent final. Le manganèse et le fer sont présents à des concentrations de ~1,5 mg/L et ~0,8 mg/L respectivement à la sortie primaire et dans l'effluent final. L'azote ammoniacal, le nitrite et le nitrate sont absents à la sortie primaire et ils sont mesurés à de faibles concentrations dans l'effluent final (~ 1 mg/L).

Tableau 8 : Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière B – effluent final

Date	Cl ₂ libre mg/L	Cl ₂ résiduel mg/L	SO ₃ ²⁻ mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L
31-01-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,02	< 0,01	0,07	< 0,01	0,004	0,09
07-02-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,02	< 0,01	0,09	< 0,01	0,28	< 0,01
14-02-00	–	–	< 2	< 0,02	< 0,01	0,08	< 0,01	–	–
21-02-00	–	–	< 2	< 0,02	< 0,01	0,03	0,01	0,003	0,03
28-02-00	–	–	< 2	< 0,02	0,01	0,15	0,02	0,002	0,17
06-03-00	–	–	< 2	< 0,02	< 0,01	0,20	0,04	0,001	< 0,01
13-03-00	–	–	< 2	< 0,02	0,01	0,09	0,06	0,003	0,17
27-03-00	–	–	< 2	< 0,02	< 0,01	0,08	0,03	–	–

– Absence de résultat

Les concentrations de chlore libre et résiduel, de sulfite, de chrome et de manganèse sont inférieures aux limites de détection dans l'effluent final de la papetière B. Le fer est mesuré à des concentrations très faibles (~0,1 mg/L). L'azote ammoniacal, le nitrite et le nitrate sont également présents à de faibles concentrations de l'ordre de 0,5 mg/L.

Tableau 9 : Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière C – sortie primaire

Date	Cl ₂ libre mg/L	Cl ₂ résiduel mg/L	SO ₃ ²⁻ mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L
31-01-00	< 0,1	< 0,1	–	0,03	1,76	0,46	0,13	< 0,001	< 0,01
07-02-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,02	1,74	0,59	< 0,01	0,28	0,002
14-02-00	–	–	< 2	< 0,02	1,83	0,8	< 0,01	0,05	0,05
21-02-00	–	–	< 2	< 0,02	1,81	0,61	< 0,01	0,002	< 0,01
28-02-00	–	–	< 2	0,04	1,39	0,33	< 0,01	0,001	< 0,01
06-03-00	–	–	< 2	< 0,02	1,35	0,58	0,04	< 0,001	0,04
13-03-00	–	–	< 2	< 0,02	1,57	0,52	0,05	< 0,001	0,11
20-03-00	–	–	< 2	< 0,02	0,99	0,44	< 0,01	0,005	< 0,01
27-03-00	–	–	< 2	0,02	1,48	0,45	0,04	–	–

– Absence de résultat

Les concentrations de chlore libre et résiduel, de sulfite et de chrome sont inférieures aux limites de détection à la sortie primaire de la papetière C. Par ailleurs, on mesure du manganèse et du fer à des concentrations de ~1,5 mg/L et de ~0,5 mg/L respectivement. Quant à l'azote ammoniacal, au nitrite et au nitrate, on mesure de très faibles concentrations (~0,05 mg/L).

Tableau 10 : Concentrations des paramètres supplémentaires analysés à la papetière D – effluent final

Date	Cl ₂ libre mg/L	Cl ₂ résiduel mg/L	SO ₃ ²⁻ mg/L	Cr mg/L	Mn mg/L	Fe mg/L	NH ₄ ⁺ mg/L	NO ₂ ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L
31-01-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,02	1,11	0,46	0,16	–	< 0,01
07-02-00	< 0,1	< 0,1	–	< 0,02	1,08	0,41	0,18	< 0,001	< 0,01
14-02-00	–	–	< 2	< 0,02	1,24	0,54	0,27	< 0,001	< 0,01
21-02-00	–	–	< 2	< 0,02	1,22	0,46	0,27	< 0,001	< 0,01
28-02-00	–	–	< 2	0,03	0,98	0,33	0,188	0,002	< 0,01
06-03-00	–	–	< 2	< 0,02	1,01	0,49	0,21	0,002	< 0,01
13-03-00	–	–	< 2	0,03	0,83	0,43	0,20	0,002	< 0,01
20-03-00	–	–	< 2	0,02	0,95	0,44	0,16	< 0,001	< 0,01
27-03-00	–	–	< 2	< 0,02	0,93	0,36	< 0,01	–	–

– Absence de résultat

On constate que là aussi les concentrations de chlore libre et résiduel, de sulfite et de chrome sont inférieures aux limites de détection. Le manganèse et le fer sont mesurés à des concentrations de ~ 1,0 mg/L et de ~ 0,4 mg/L respectivement alors que le nitrite et le nitrate sont absents de la matrice. L'azote ammoniacal est à peine mesurable à ~ 0,2 mg/L.

À la lumière de ces données, on peut dire qu'il n'y a pas eu de différences significatives pendant deux mois entre les concentrations des divers paramètres. Ces résultats permettent de conclure que dans tous les cas, le chlore libre et résiduel, le sulfite et le chrome sont absents ou tout au moins non mesurables

dans la matrice des échantillons des papetières. Par contre, le manganèse et le fer sont quant à eux présents, mais à de faibles concentrations (entre 0,2 et 3,2 mg/L). De même pour l'azote ammoniacal, le nitrite et le nitrate, les concentrations mesurées se situent entre 0,01 à 1,4 mg/L.

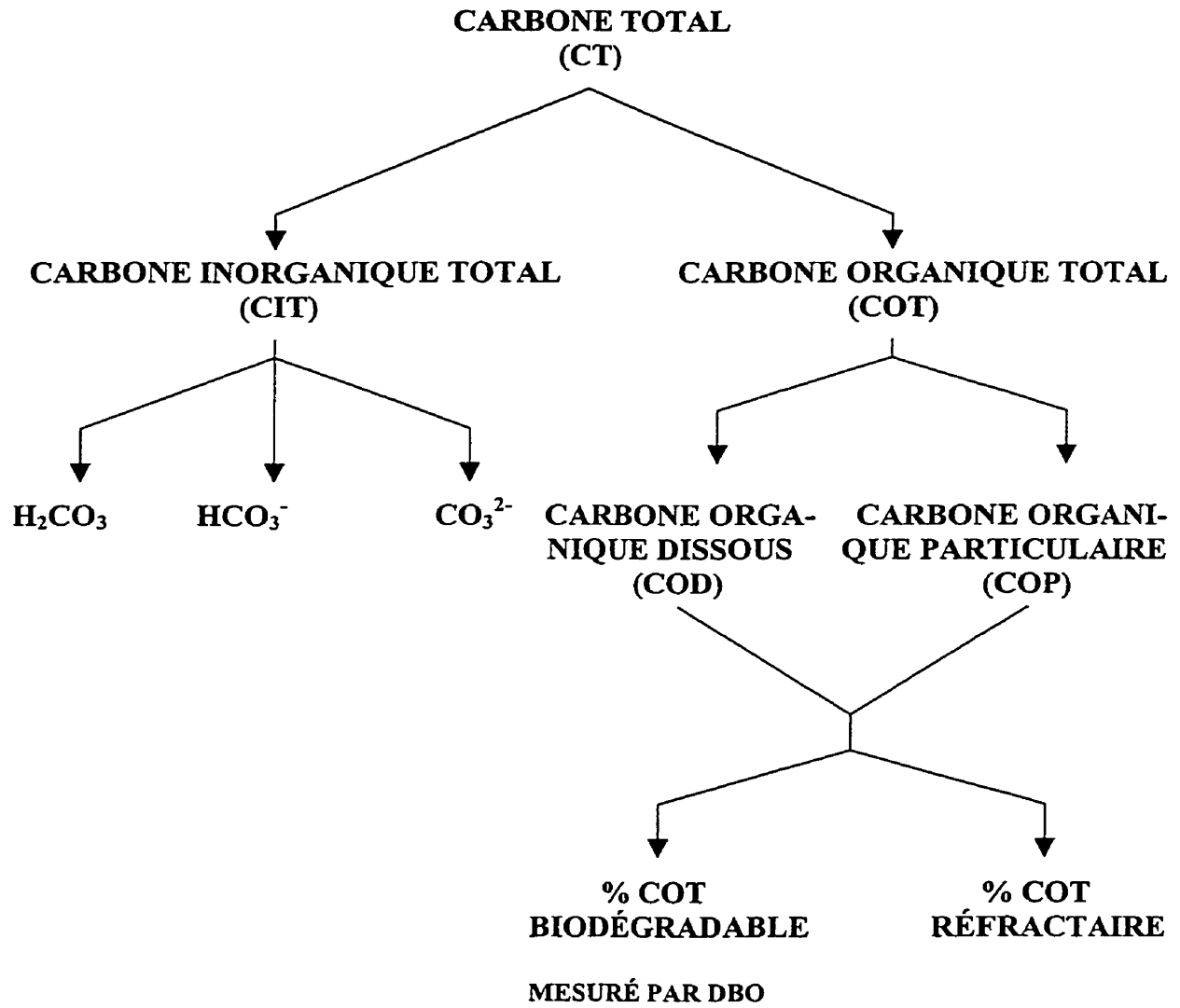
Chapitre II

Méthodes d'analyse de la matière organique dans l'eau

Le carbone en milieu aqueux se présente sous différentes formes chimiques. La figure 1 montre la répartition du carbone total (CT) dans les eaux naturelles. Le carbone total comporte le carbone inorganique total (CIT) c'est-à-dire les ions carbonatés H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} et le carbone organique total (COT). Le COT est constitué du carbone organique dissous (COD) et du carbone organique particulaire (COP). De plus, le carbone organique total comprend un pourcentage de carbone organique biodégradable, qui est mesuré par la DBO, et un pourcentage de carbone organique réfractaire qui est mesuré dans la demande chimique en oxygène (DCO). Le carbone organique réfractaire est composé de carbone organique non biodégradable.

Il est possible d'établir la concentration de chacune des formes de carbone dans les eaux usées en faisant appel aux méthodes analytiques appropriées. La DBO_5 , la DCO et le COT seront les paramètres les plus intéressants à considérer en ce qui concerne la matière organique dans les eaux usées des papetières de la présente étude.

Figure 1 : Répartition du carbone total dans les eaux naturelles



2.1 Protocole analytique

Il est important de bien connaître la démarche expérimentale de chacune des méthodes d'analyse des différentes formes de carbone organique pour en comprendre les difficultés ou encore les avantages. On trouvera dans cette section les méthodes d'analyse de DBO_5 , de DCO et de COT.

2.1.1 Méthode analytique de DBO_5

La demande biochimique en oxygène mesure la quantité d'oxygène requise pour parvenir à la dégradation biochimique de la matière organique. Inévitablement les espèces inorganiques comme les ions ferreux et sulfureux sont aussi oxydés au cours de ce processus. Pour plusieurs raisons tant théoriques que pratiques, il est établi par convention que la demande biochimique en oxygène est la valeur obtenue après cinq jours d'incubation d'où la notation DBO_5 .

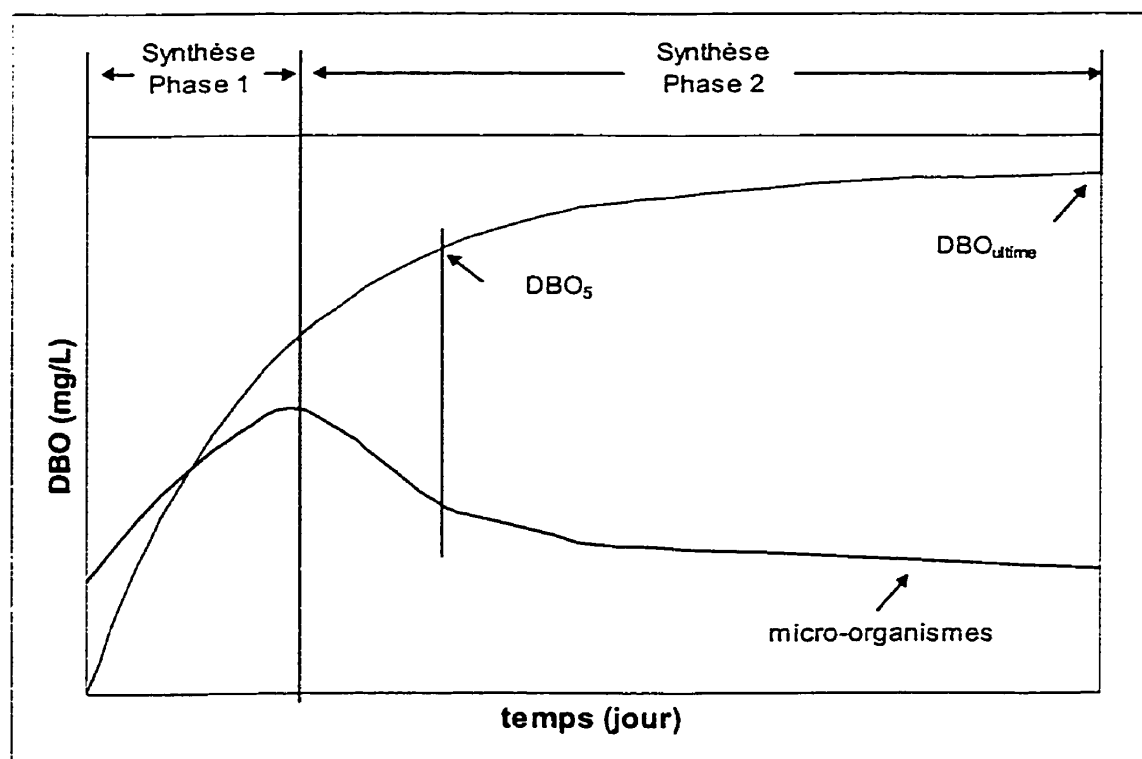
Principe et théorie

La méthode consiste à déterminer la quantité d'oxygène consommée par la matière oxydable à l'aide de bactéries pendant une période de cinq jours d'incubation à une température de 20 °C.

Afin d'équilibrer la quantité de matière oxydable et celle d'oxygène disponible, un volume approprié d'échantillon est placé dans une bouteille en verre de 300 mL en présence de bactéries et de substances nutritives. La concentration d'oxygène dissous est mesurée par électrométrie au début et à la fin de la période d'incubation. La quantité d'oxygène consommé est proportionnelle à la concentration de matière biodégradable.

La transformation biochimique qui résulte de l'oxydation biologique de la matière organique équivaut à celle de la fermentation aérobie qui comporte deux phases distinctes et successives (fig. 2). Au départ, la matière organique est utilisée par les microorganismes pour assurer leurs besoins énergétiques et de croissance. Il en résulte une forte consommation d'oxygène et une augmentation de la population microbienne. Après la disparition de la matière organique initiale, les microorganismes continuent à consommer de l'oxygène pour assurer l'autooxydation du contenu cellulaire ou les besoins de leur métabolisme.

Figure 2 : Mécanisme illustrant l'évolution de l'oxygène lors de l'oxydation biologique de la matière organique



Prélèvement et conservation de l'échantillon

Il faut prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique de 500 mL ou plus. Le délai de conservation ne doit pas excéder 48 heures si l'échantillon est conservé à 4°C ou 28 jours s'il est congelé à environ -18°C.

Équipement de mesure

- Incubateur muni d'un régulateur thermostatique réglé à une température de 20 ± 1 °C
- Bouteilles à DBO d'une capacité de 300 mL munies de bouchons à joint rodé
- Oxymètre de marque WTW modèle Osi 320 Set
- Plaque agitatrice magnétique
- Verrerie de laboratoire
- Pipettes de 5, 10 et 25 mL à grande ouverture et cylindres gradués

Réactifs et étalons

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S. et l'eau déminéralisée est de qualité Nanopure.

Les réactifs utilisés sont :

- Solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) 1,0N
- Solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) 1,0N
- Solution tampon de phosphate contenant du phosphate de potassium monobasique (KH_2PO_4), du phosphate de potassium dibasique (K_2HPO_4), du phosphate de sodium dibasique ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et du chlorure d'ammonium (NH_4Cl).

- Solution de sulfate de magnésium ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)
- Solution de chlorure de calcium anhydre (CaCl_2)
- Solution de chlorure ferrique ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Solution de sulfite de sodium anhydre (Na_2SO_3)
- Solution étalon de glucose-acide glutamique
- Polyseed© (marque déposée par Polybac Corporation)

Protocole

Préparation de l'eau de dilution : Dans un contenant de verre de 20 L, introduire le volume d'eau final désiré, ajouter à l'aide de pipettes (1,0 mL par litre d'eau) chacune des solutions suivantes : le tampon de phosphate, les solutions de MgSO_4 , CaCl_2 et FeCl_2 . Saturer ensuite cette eau en oxygène en faisant barboter de l'air pendant une période minimale de vingt minutes ou jusqu'à ce qu'on puisse obtenir une lecture initiale d'oxygène dissous entre 8,5 et 9,2 mg/L O_2 .

Semence bactérienne : Placer le contenu d'une capsule polyseed© dans une fiole conique de 1000 mL. Ajouter 500 mL d'eau de dilution, agiter pendant une heure et filtrer sur laine de verre grossière pour éliminer les solides si nécessaire. La conservation de cette solution n'excède pas quatre heures.

Préparation des échantillons : Amener les échantillons à température ambiante avant de les diluer. S'ils ont été congelés, les placer dans l'eau tiède pour les ramener à la température ambiante. Ajuster le pH des échantillons et l'étalon à $7,0 \pm 0,5$ avec une solution de NaOH 1,0 N ou de H_2SO_4 1,0 N. Les résultats sont représentatifs lorsque la concentration résiduelle d'oxygène est d'au moins 1 mg/L O_2 et lorsque au moins 2 mg/L O_2 ont réagi durant la période d'incubation.

Pour chacun des échantillons, les dilutions nécessaires sont faites à l'aide d'un cylindre gradué pour les volumes de 50 mL et plus et à l'aide d'une pipette à large ouverture pour les volumes inférieurs à 50 mL. Ajouter 10 mL de la semence bactérienne et compléter à 300 mL avec l'eau de dilution le plus rapidement possible après la prise d'échantillon. Au même moment, on doit préparer quatre témoins, deux blancs, un blancensemencé de polyseed© et un étalon de glucose et d'acide glutamique. On bouche hermétiquement la bouteille mesurée avec le bouchon de verre à joint rodé. On ajoute un surplus d'eau dans le goulot évasé de la bouteille pour s'assurer qu'elle est complètement remplie. On presse un capuchon de polyéthylène sur le goulot de la bouteille pour prévenir l'évaporation pendant l'incubation. Placer enfin les bouteilles dans l'incubateur à 20°C pendant cinq jours.

Après cinq jours, les échantillons, les solutions témoins et la solution-étalon sont sortis de l'incubateur, les capuchons de polyéthylène sont retirés et la quantité d'oxygène dissous est mesurée à l'oxymètre.

Il est à noter que la mesure de la DBO sur une période de 20 jours permet de vérifier la consommation quasi totale d'oxygène. Cette valeur de la DBO est appelée DBO_{20} ou DBO_{ultime} . Encore mieux, la mesure quotidienne de la DBO permet d'observer l'évolution de la consommation d'oxygène dans le temps dont l'allure de la courbe est révélatrice du mécanisme de digestion de la matière organique à savoir s'il est normal ou attaché d'interférences ou d'inhibition.

Calcul de la DBO

On détermine la quantité d'oxygène consommé en la calculant à partir de la concentration d'oxygène dissous dans le blanc avant et après incubation, de celle dans le polyseed© après incubation et du volume utilisé d'échantillon :

$$DBO = \frac{[(Bl_{av} - (Bl_{ap} - seed_{ap})) - éch_{ap}] \times 300 \times dilution}{V_{éch}}$$

Par contre, pour les volumes d'échantillon de 300 mL, il faut mesurer la concentration d'oxygène dissous avant et après incubation :

$$DBO = éch_{av} - éch_{ap} - (Bl_{ap} - seed_{ap})$$

Où :

Bl_{av} = Concentration d'oxygène dissous dans le blanc avant incubation (mg/L)

Bl_{ap} = Concentration d'oxygène dissous dans le blanc après incubation (mg/L)

$Seed_{ap}$ = Concentration d'oxygène dissous contenu dans le témoin du milieu bactérien après incubation (mg/L)

$Éch_{ap}$ = Concentration d'oxygène dissous après incubation (mg/L)

300 = Volume de la bouteille de DBO (mL)

$V_{éch}$ = Volume de l'échantillon utilisé (mL)

Unités

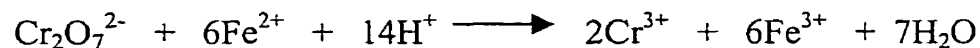
La demande biochimique en oxygène est exprimée en milligramme d'oxygène par litre du milieu aqueux analysé : $mg L^{-1} O_2$

2.1.2 Méthode analytique de DCO

La demande chimique en oxygène est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon d'eau.

Principe et théorie

Il s'agit ici de l'oxydation chimique de la matière oxydable contenue dans un échantillon par un excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) en milieu acide sulfurique, en présence des sulfates d'argent et de mercure. L'oxydation se fait à ébullition pendant deux heures et l'excès de bichromate est titré avec le sulfate d'ammonium ferreux selon l'équation suivante :



Au point d'équivalence, la couleur de l'indicateur d'oxydo-réduction passe de bleu-vert à rouge-brun. La quantité des matières organiques et inorganiques oxydables est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduite et se mesure en équivalent d'oxygène.

Prélèvement et conservation de l'échantillon

Il faut prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique et l'acidifier à $pH < 2$ à l'aide d'acide sulfurique et le conserver à $4^\circ C$. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Équipement de mesure

- Tube à culture en verre 20 X 150 mm avec capuchon muni d'un film de téflon.
- Étuve à $150 \pm 2^\circ\text{C}$
- Verrerie de laboratoire
- Burette automatique de précision $\pm 0,1\text{mL}$.

Réactifs et étalons

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S. et l'eau déminéralisée est de qualité Nanopure.

Les réactifs utilisés sont :

- Solution digestive : solution étalon de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) additionnée de sulfate de mercure (HgSO_4) pour complexer les ions halogénés interférants
- Acide sulfurique concentré (H_2SO_4)
- Réactif acide de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) qui agit comme catalyseur
- Solution de sulfate d'ammonium ferreux (FAS) ($\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Indicateur ferroïne
- Solution étalon de phtalate de potassium hydrogéné ($\text{C}_8\text{H}_6\text{KO}_4$)

Protocole

Préparation de l'échantillon: Les tubes doivent être lavés à l'acide sulfurique avant utilisation pour éviter toute contamination. Dans un tube à essai, introduire 5 mL d'échantillon avec une pipette à large ouverture, 3,0 mL de la solution

digestive et 7,0 mL de la solution d'acide sulfurique. Préparer également un blanc en substituant le volume d'échantillon requis par de l'eau déminéralisée. Agiter le tube au vortex après l'avoir bouché avec un capuchon muni d'un film de téflon, puis le faire chauffer à l'étuve à $150 \pm 2^\circ\text{C}$ pendant deux heures. Par la suite, on laisse refroidir chaque tube, on transfère minutieusement le contenu dans un contenant en plastique de 120 mL, on ajoute deux gouttes d'indicateur et un agitateur magnétique, puis on titre avec la solution de FAS. Le point de virage est atteint lorsque la coloration passe du bleu-vert au rouge-brun.

Calcul de la DCO

$$\text{DCO} = \frac{(\text{VFAS}_{\text{bl}} - \text{VFAS}_{\text{ech}}) \times N \times 8000}{V}$$

où : VFAS_{bl} = Volume de FAS requis pour titrer le blanc (mL)

VFAS_{ech} = Volume de FAS requis pour titrer l'échantillon (mL)

N = Normalité de la solution FAS

V = Volume de l'échantillon (5 mL)

$$N = \frac{\text{volume de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{\text{volume de FAS requis pour titrer le blanc}} \times \text{normalité de } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$$

Unités

La demande chimique en oxygène est exprimée en milligramme d'oxygène par litre du milieu aqueux analysé : $\text{mg L}^{-1} \text{O}_2$

2.1.3 Méthode analytique de COT

Comme le montre la figure 1, le carbone organique dans l'eau se présente sous de nombreuses formes chimiques et sous différents états d'oxydation. Cette situation rend difficile, même dans les conditions draconiennes de la mesure de la DCO, une évaluation exacte de la teneur de carbone organique en milieu aqueux. Il existe par ailleurs une technique analytique instrumentale qui permet cette mesure avec certitude, c'est la mesure COT, c'est-à-dire carbone organique total. Bien que cette méthode soit fiable, elle ne permet pas de distinguer la fraction biodégradable du carbone de celle qui est plus résistante à l'oxydation du milieu naturel.

Principe et théorie

L'échantillon entier est d'abord homogénéisé puis une fraction est placée dans une fiole. Le milieu est acidifié avec une solution d'acide chlorhydrique 2N suivi d'un barbotage d'air de grande pureté pour éliminer le CO₂ formé par décomposition du carbone inorganique présent. Une microfraction de 26 µL de l'échantillon ne contenant plus que le carbone organique est injectée dans la chambre de combustion de l'appareil, maintenue à 680°C et munie d'un catalyseur de platine. L'eau est alors vaporisée et la matière organique est transformée en CO₂ et en H₂O par oxydation. Le CO₂ passe au travers un agent desséchant puis dans un piège d'halogénure. Finalement, le CO₂ est mesuré par un analyseur infrarouge non-dispersif.

La concentration de carbone organique est obtenue en reportant l'aire sous la courbe du pic de CO₂ obtenu sur la courbe d'étalonnage établie avec le biphtalate

de potassium. Chaque échantillon est analysé trois fois. C'est la moyenne des analyses qui est utilisée pour déterminer la concentration de carbone organique total.

Prélèvement et conservation de l'échantillon

Un échantillon représentatif du milieu est prélevé dans un contenant de plastique et est conservé à 4°C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.

Appareil de mesure

Comme il a été mentionné, il s'agit ici d'une méthode instrumentale automatisée

- Analyseur de carbone de marque Shimadzu modèle TOC-5000 A muni d'un échantillonneur de marque Shimadzu modèle ASI-5000 A.
- Les mêmes fioles dans l'échantillonneur automatique sont toujours utilisées pour éviter la contamination

Réactifs et étalons

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S. et l'eau utilisée est de type HPLC.

Les réactifs utilisés sont :

- Solution d'acide chlorhydrique 2N (HCl)
- Solution étalon de biphthalate de potassium anhydre ($C_8H_5KO_4$)
- Gaz porteur: air ultra-pur ne contenant pas de CO_2 et moins de 1 mg/L d'hydrocarbures.

Protocole

Préparation de l'échantillon: Placer les échantillons dans les fioles appropriées et diluer convenablement pour obtenir des concentrations à l'intérieur de la plage utile de la courbe d'étalonnage. L'échantillonneur automatique doit être recouvert avec son couvercle protecteur pour éviter les risques de perte ou de gain de carbone inorganique dus à l'équilibre avec le CO₂ atmosphérique. Le système est ensuite programmé et la mesure se fait automatiquement.

Le tableau 11 compare les caractéristiques des trois méthodes étudiées. Ce tableau met en évidence les avantages à utiliser la mesure COT comparativement à DBO₅ et à DCO. Il est important de noter entre autres la rapidité de l'analyse et la fiabilité des résultats.

Unités

La valeur du carbone organique total s'exprime en milligramme de carbone par litre du milieu aqueux analysé : mg L⁻¹ C

Tableau 11 : Comparaison des caractéristiques des trois méthodes : DBO₅, DCO et COT

Paramètres	DBO₅	DCO	COT
Type d'oxydation	Biologique, douce	Chimique, énergétique	Combustion totale
Oxydant requis	O.D. dans l'eau avec catalyse par les microorganismes	K ₂ Cr ₂ O ₇ + H ₂ SO ₄ avec catalyseur de Ag ₂ SO ₄	O ₂ gazeux pur avec catalyseur de platine
Température requise	20°C	150°C	680°C
Durée de la mesure	5 jours	3 heures	30 minutes
pH	6,5 – 8,5	0	< 2
Volume d'échantillon requis	300 mL	5 mL	26 µL
Mode d'opération	Manuel	Manuel	Instrumental
Mode opératoire	<ul style="list-style-type: none"> -Préparer 2 blancs et un polyseed -Préparer 3 dilutions de l'échantillon -Ensemencer de microorganismes -Doser O.D. initial dans blanc -Incuber 5 jours à 20°C -Doser O.D. final dans blancs, seed, échantillons et calculer les concentrations 	<ul style="list-style-type: none"> -Préparer un blanc -Introduire HgSO₄, K₂Cr₂O₇, H₂SO₄ à l'échantillon -2 heures de reflux à 150°C -Doser K₂Cr₂O₇ résiduel par titrage avec la solution de FAS -Calculer les concentrations 	<ul style="list-style-type: none"> -Déposer blanc, solutions étalons et échantillons dans l'échantillonneur automatique -Lancer l'appareil -Vérifier les résultats calculés par l'appareil

O.D. : oxygène dissous

2.2 Avantages et inconvénients de chacune des méthodes

Chacune de ces méthodes qui permet d'évaluer la matière organique en milieu aqueux a ses avantages et ses inconvénients.

2.2.1 DBO₅

La mesure de la DBO₅ est une méthode fastidieuse en ce sens qu'elle exige beaucoup de temps puisqu'il faut attendre cinq jours avant d'obtenir les résultats. Donc il est impossible d'utiliser cette méthode dans l'évaluation par exemple d'une contamination accidentelle nécessitant une intervention rapide. Par ailleurs, dans le cas qui nous occupe présentement, à savoir celui des eaux usées de papeteries, les échantillons sont reçus qu'une fois la semaine après avoir été congelés quotidiennement. Ceci implique que le premier échantillon congelé au début de la semaine ne sera analysé que sept jours plus tard en plus de l'attente des cinq jours d'incubation à 20°C avant d'obtenir les résultats. Donc, les concentrations en matière organique rejetées dans l'environnement ne sont connues qu'après un minimum de douze jours. Cette période d'attente est évidemment beaucoup trop longue pour intervenir rapidement.

Il faut se souvenir que la DBO₅ ne mesure pas la charge organique non biodégradable qui constitue pourtant une part importante de l'apport organique dans ces effluents. Il existe des composés organiques nocifs pour l'environnement, qui ne sont pas biodégradables après cinq jours et qui ne seront pas inclus dans la mesure de la DBO₅. Il est aussi connu que la DBO₅ est peu précise pour mesurer des concentrations faibles en matière organique biodégradable et qu'il faut faire de très grandes dilutions pour mesurer les concentrations élevées [21]. Il est même difficile d'étalonner la méthode,

puisqu'une solution de glucose et d'acide glutamique donne plus souvent qu'autrement des écarts importants de concentration en fonction de l'ensemencement microbien [22].

La DBO₅ est une méthode peu fiable, surtout lorsqu'elle est utilisée pour analyser des eaux usées industrielles. Plusieurs facteurs peuvent influencer les résultats obtenus. En effet, la toxicité face à la flore microbienne comme le chrome, l'argent, le cadmium, le fer, le manganèse, le cuivre, le nickel, le plomb, le cobalt, le mercure, etc., ou encore due aux acides, aux bases ou à certaines bactéries, influencent grandement les résultats [23]. Une concentration aussi faible que 1,0 mg/L de certains métaux affecte à la baisse la valeur de la DBO₅ de manière significative. Des études menées par différents groupes ont démontré l'influence de la toxicité des métaux sur la mesure de la DBO [24]. Dans le tableau 12, on montre quelques exemples de l'impact de la présence de métaux dans le milieu sur la mesure de la DBO₅.

Tableau 12 : Effet toxique de certains métaux sur la mesure de la DBO₅

Concentration ajoutée	Changement de la concentration de la DBO ₅ (%)						
	Nickel	Cobalt	Mercure	Aluminium	Zinc	Cuivre	Plomb
0,10 mg/L	- 3,70	-9,80	-76,1	+1,30	+7,80	-0,60	+1,75
0,25 mg/L	-11,1	-13,0	-90,8	+7,90	+15,6	-3,00	+12,3
0,50 mg/L	-24,1	-18,5	-110	+11,3	+23,4	-3,50	+1,75
1,0 mg/L	-50,0	-30,7	--	0	-6,30	-16,4	-8,77
2,0 mg/L	--	-37,5	--	-11,8	-10,9	-20,9	-12,3
5,0 mg/L	-64,8	-41,6	--	-52,6	-18,8	-31,3	-20,0

Ainsi, une concentration aussi faible que 0,10 mg/L en zinc a pour effet d'augmenter le résultat de 7,80%, tandis que une concentration de 0,10 mg/L en cobalt diminue la concentration de DBO₅ de 9,80%.

Il est aussi établi que si le milieu n'est pas assez riche en sels nutritifs ou que la teneur en dérivés azotés et phosphorés est trop faible, le résultat de DBO₅ sera sous-évalué. Par contre, si cette concentration en sels nutritifs est trop élevée, il y a nitrification et la DBO est surévaluée. Ce cas est illustré par la courbe présentée à la figure 4.

La présence de substances inhibitrices ou encore de matières organiques peu ou non biodégradables implique que les bactéries ont besoin d'une période plus ou moins longue d'acclimatation avant de transformer la matière organique. Ceci a pour effet de diminuer la concentration de la DBO₅ comme le montre la courbe à la figure 5. La mesure après cinq jours évalue seulement la matière organique biodégradable. Mais il y a souvent des produits organiques non ou moins biodégradables qui sont également nocifs pour l'environnement [25] et qui seraient observables si la mesure était prolongée.

Le tableau 13 présente des composés plus ou moins biodégradables et le temps d'acclimatation nécessaire aux bactéries pour débiter leur transformation. Ces composés qui demandent une acclimatation prolongée ne seront évidemment pas inclus dans le résultat de la DBO₅.

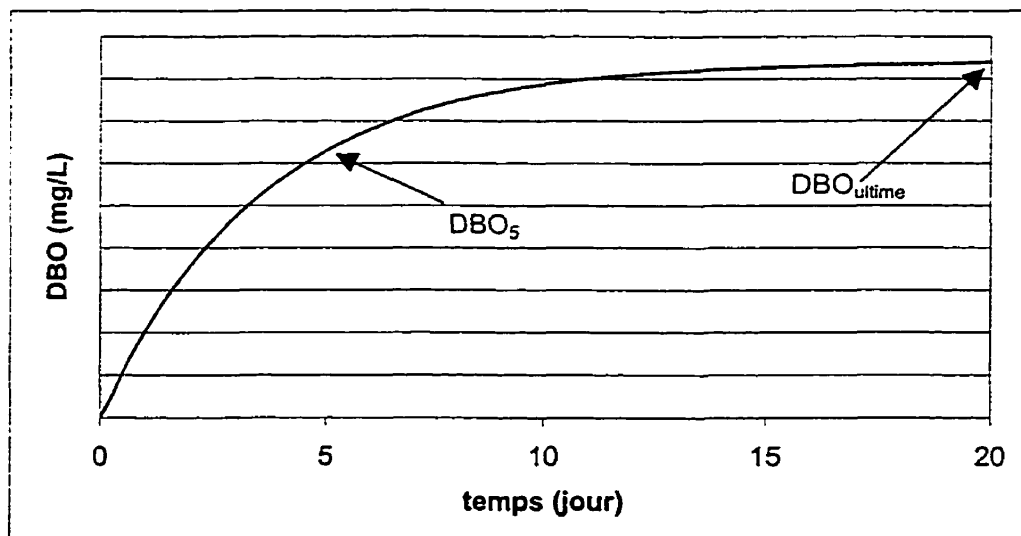
Tableau 13 : Composés plus ou moins biodégradables et temps d'acclimatation qu'ils exigent

Biodégradabilité	Composé	Temps d'acclimatation Jours
Composé Biodégradable	Acide oxalique	0
	Éthanol	0
	Acide benzoïque	0
	Benzaldéhyde	0
	<i>o</i> -crésol	1
	Méthanol	1
	Acétate d'éthyle	1
	Acétone	2
Acclimatation Prolongée	Aniline	3
	Éthylène-glycol	4
	Isopropanol	5
	Pyridine	9
Peu ou non Biodégradable	Acrylonitrile	12
	Toluène	Non biodégradable
	Diéthylène-glycol	Non biodégradable
	Tertio-butanol	Non biodégradable

Courbes d'évolution de la DBO

Les figures suivantes présentent les courbes attendues de l'évolution de la DBO après vingt jours selon différentes situations rencontrées. La figure 3 montre la courbe théorique de la DBO lorsque la consommation d'oxygène se fait sans interférence, c'est le cas habituellement rencontré avec les effluents domestiques municipaux. Il a déjà été évalué dans ce cas que la valeur de la DBO_5 équivaut à 77% de la valeur de la DBO_{20} .

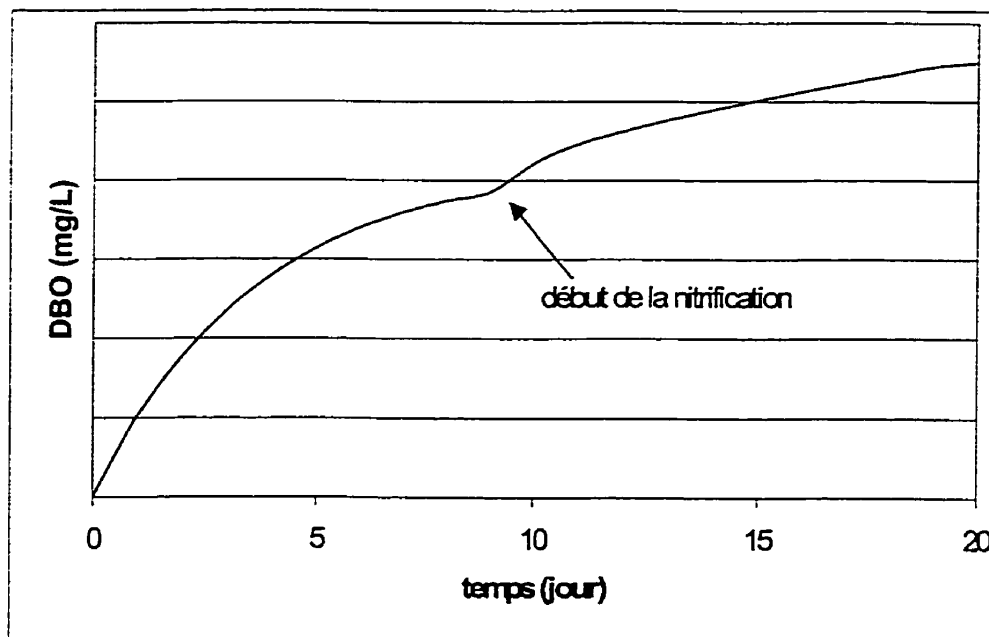
Figure 3 : Courbe théorique de l'évolution de la DBO sans interférence



La cinétique d'oxydation de la matière organique biodégradable par les microorganismes dans des conditions idéales étant bien connue, et surtout bien décrite par une équation qui traduit l'allure de la courbe, il a été établi qu'il était inutile d'attendre 20 jours pour obtenir un résultat, mais que la valeur après cinq jours était fiable et représentative de la demande biochimique en oxygène.

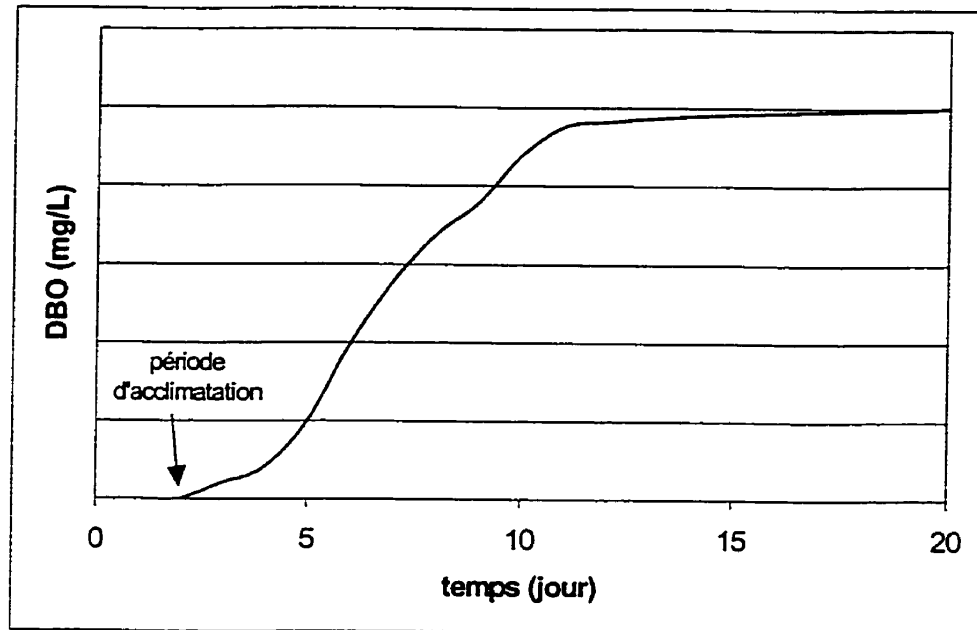
Comme il a été mentionné à la section précédente, plusieurs facteurs influencent le résultat de la mesure de la DBO. Par exemple il peut y avoir nitrification lorsque la matrice est chargée en nutriments. La figure 4 montre l'influence de la nitrification sur la courbe de l'évolution de la DBO. Dans les eaux naturelles, la nitrification ne débute qu'entre huit et onze jours et affecte peu la valeur de la DBO_5 . Par contre, dans certaines eaux industrielles, le processus de transformation des nutriments peut commencer beaucoup plus tôt et augmenter ainsi le résultat de la valeur de la DBO_5 .

Figure 4 : Influence de la nitrification sur la courbe de l'évolution de la DBO



La présence de substances inhibitrices ou de matières peu ou non biodégradables se traduit par une période plus ou moins longue d'acclimatation des bactéries. Ceci a pour effet de diminuer les valeurs attendues de la DBO, puisque la consommation d'oxygène débute seulement après 20 jours d'incubation. Dans un tel cas, le résultat de la DBO_5 est sous-évalué et n'est plus représentatif de la matière organique biodégradable réellement présente dans le milieu analysé. La figure 5 présente la courbe d'évolution de la DBO dans ce cas.

Figure 5 : Courbe d'évolution de la DBO en présence de matières inhibitrices ou peu biodégradables



2.2.2 DCO

La mesure de la demande chimique en oxygène est d'abord beaucoup plus rapide à faire que celle de la mesure de la DBO_5 , il faut environ trois heures pour faire ce type d'analyses. Cependant cette méthode comporte également plusieurs inconvénients. Notamment la présence de chlorures, bromures et iodures qui interfèrent. D'une part, ces ions consomment une fraction du catalyseur Ag_2SO_4 en formant des halogénures d'argent peu solubles. D'autre part, leur présence a pour effet d'augmenter la valeur de la DCO puisque ces halogénures sont oxydés par $K_2Cr_2O_7$. Il est possible de contrôler efficacement ces interférences par l'addition d'un agent complexant, par exemple le sulfate de mercure ($HgSO_4$)

élimine jusqu'à des concentrations de 2000 mg/L d'halogénures. Au delà de ces teneurs, les résultats de DCO sont grandement surestimés [26-27].

La méthode est réputée peu sensible pour mesurer les faibles concentrations. Les moindres contaminations et les erreurs expérimentales peuvent fausser de manière importante les résultats. Tous les réducteurs et oxydants présents dans les échantillons sont des interférences puisque la mesure de la DCO est basée sur une réaction d'oxydo-réduction [28]. L'oxydation des composés inorganiques, tels les ions ferreux et sulfureux, le nitrite et le manganèse peuvent augmenter les concentrations en DCO lorsqu'en très grande quantité.

La mesure de la DCO ne permet pas également de doser les COV, c'est-à-dire les composés organiques volatils, car ils s'évaporent dans l'atmosphère lors de l'oxydation à chaud [29]. De plus, certaines substances résistent à l'oxydation. Par exemple, les longues chaînes carboxyliques, la pyridine et le benzène résistent à l'oxydation même en présence de Ag_2SO_4 .

2.2.3 COT

La mesure COT est certainement l'analyse la plus fiable du carbone organique en solution puisque la méthode repose avant tout sur la calcination complète de la matière organique à haute température. C'est la méthode à laquelle la majorité à recours aujourd'hui [30] notamment à cause des avantages qu'elle présente. D'abord, l'analyse est effectuée à l'aide d'un appareil automatisé. Cela raccourcit le temps de préparation des échantillons et les résultats sont connus en moins d'une heure. De plus, ces résultats sont très fiables puisque l'appareil mesure la concentration en carbone organique total trois fois pour chaque échantillon et la moyenne est calculée automatiquement par l'ordinateur.

Rappelons que le volume d'échantillon nécessaire est très faible, de l'ordre de 26 μL . Non seulement, cette méthode permet d'analyser de très faibles quantités de matières organiques de manière très précise et reproductible, mais des concentrations élevées de salinité, d'acides, de bases ou de composés toxiques ne nuisent pas à la mesure. Tous les composés organiques connus peuvent être mesurés à cause de la température de décomposition élevée. La présence d'oxydants ne modifie pas les résultats de COT contrairement à ceux de DBO_5 et de DCO [24].

La conservation des échantillons sans qu'ils ne s'altèrent est plus facile que celle exigée pour les échantillons prélevés pour mesurer la DBO_5 qui doivent être analysés à l'intérieur d'une période de 48 heures lorsqu'ils sont réfrigérés à 4°C ou 28 jours s'ils sont congelés. En effet, il est possible de conserver les échantillons prévus pour doser COT plus de sept jours à 4°C avant qu'ils soient analysés [25].

Le seul inconvénient reconnu pour cette méthode concerne les composés organiques volatils qui peuvent être perdus lors du barbotage pour éliminer le carbone inorganique en milieu acide.

2.3 Validation des protocoles analytiques

La validation d'une méthode permet d'établir quantitativement les caractéristiques d'un protocole analytique. Ici ce sont, la limite de détection (LDM), la réplicabilité, la répétabilité, la justesse et le pourcentage de récupération des trois méthodes DBO_5 , DCO et COT qui sont déterminés.

La limite de détection d'une méthode est la plus basse concentration mesurée dans un échantillon réel qui produit un signal avec une fiabilité définie. Celle-ci est obtenue en dosant à dix reprises ou plus, un échantillon ayant une concentration entre cinq et sept fois celle de la limite de détection estimée. La valeur de la LDM est obtenue en multipliant par trois l'écart-type calculé sur les dix réplica.

La réplicabilité et la répétabilité définissent la fidélité d'une méthode. Pour évaluer la réPLICabilité, on utilise dix aliquotes d'un même échantillon homogénéisé et on leur fait subir toutes les étapes du protocole analytique en ne faisant varier aucune des conditions suivantes : l'analyste, l'appareil et la journée de l'analyse. L'équation utilisée pour calculer la réPLICabilité est :

$$X \pm t(0,95; n-1) \frac{S_n}{\sqrt{n}}$$

où

X : la moyenne arithmétique d'une série de mesures

n : nombre de données sur lesquelles s'appuient les calculs

S_n : l'écart-type d'une série de mesures

t(0,95; n₁ - 1) : le 0,95 quantile de la loi de student ayant (n-1) degrés de liberté

La répétabilité se mesure de la même manière que la réPLICabilité, sauf qu'au moins un des paramètres suivants change : l'analyste, l'appareil ou la journée.

La justesse correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnu et le résultat moyen obtenu en appliquant le procédé expérimental dix fois. On doit utiliser l'erreur relative pour calculer la justesse, le calcul est le suivant :

Justesse (%) = 100 – Erreur relative (%)

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|V_c - V_o|}{V_c} \times 100$$

où

V_c : valeur certifiée

V_o : moyenne des valeurs observées

La récupération montre les effets de la matrice sur les concentrations obtenues des échantillons analysés. Pour ce faire, on doit doser un échantillon réel et un échantillon fortifié d'au moins 50% de la concentration réelle de l'échantillon. Le pourcentage de récupération se mesure de la façon suivante :

$$\text{(\%)} \text{ récupération} : \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$$

où

C_f : concentration de l'échantillon fortifié

C : concentration de l'échantillon non fortifié

C_a : concentration ajoutée

Tous ces paramètres nous permettent de comparer la fiabilité des méthodes DBO₅, DCO et COT.

2.3.1 Validation générale de DBO₅, DCO et COT

Le résultat de la validation des trois protocoles d'analyse du carbone organique dans les eaux usées de papeteries est présenté au tableau 14. Ces données démontrent clairement que l'analyse du COT est une méthode beaucoup plus fiable que la mesure de DBO₅. Il est à noter que la répétabilité a été établie avec le même échantillon et que les analyses ont été faites sur dix jours consécutifs. Les résultats du calcul de la réplicabilité et de la répétabilité sont présentés selon la moyenne des concentrations obtenues $\pm t(0,95; n-1) S_n / n^{1/2}$.

Tableau 14 : Paramètres de validation des protocoles DBO₅, DCO et COT

Paramètres	DBO ₅ mg/L O ₂	DCO mg/L O ₂	COT mg/L C
LDM	2	4	0,2
Réplicabilité	12,4 ± 0,5	60,3 ± 2,4	7,99 ± 0,25
Répétabilité	130 ± 10	62 ± 3	8,2 ± 0,2
Justesse (%)	76	99,5	98,0
% récupération	---	103	103

La mesure du carbone organique total permet d'observer des concentrations plus faibles que les deux autres méthodes. La réplicabilité et la répétabilité montrent que l'analyse du COT est beaucoup plus fidèle que ne le sont les mesures DBO₅ et DCO. Ceci démontre également que l'analyse du COT est aussi précise lorsqu'on analyse les échantillons tous en même temps ou sur une période de temps différente. La justesse de la méthode DBO₅ est nettement inférieure à celle

de la DCO et du COT. On constate qu'en général l'analyse du COT est beaucoup plus fiable que la mesure de la DBO₅.

2.3.2 Validation du COT pour les eaux usées des papetières

La validation du protocole analytique pour le carbone organique total a été reprise pour chacune des papetières. Le tableau 15 présente les données spécifiques à la caractérisation du protocole COT pour les effluents de chacune des papetières étudiées.

Tableau 15 : Validation du protocole COT pour les papetières A, B et D

Paramètres	Papetière A mg /L C	Papetière B mg /L C	Papetière D mg /L C
Réplicabilité	1730 ± 10	87 ± 3	45 ± 2
Répétabilité	1800 ± 200	90 ± 10	42 ± 6
% récupération	110	92	96

Les résultats de la répliquabilité, de la répétabilité et du pourcentage de récupération sont très près les uns des autres pour les trois papetières et se comparent très bien avec ceux du tableau 14.

Ainsi, la mesure du COT est la méthode la plus fiable pour analyser la matière organique dans les eaux usées industrielles. La validation du protocole analytique pour chacune des trois méthodes montre que la mesure COT est beaucoup plus

précise que celle de DBO_5 . De plus, la mesure du COT se fait plus rapidement et elle comporte de nombreux avantages comparativement à la méthode DBO_5 . En effet, il y a plusieurs facteurs qui peuvent influencer les résultats de la DBO_5 . La DCO bien que ce soit une méthode plus rapide que ne l'est la DBO_5 , elle est sensible à plusieurs interférences et elle présente plusieurs inconvénients.

Rappelons que notre objectif est de remplacer la mesure fastidieuse et peu fiable de la DBO_5 pour évaluer l'impact des rejets organiques aqueux par les papetières. En première analyse il apparaît raisonnable de tenter d'établir une corrélation entre la valeur DBO_5 et celle COT, sachant que la mesure du carbone organique total est simple à faire et que le résultat est surtout fiable. On comprend qu'il sera nécessaire d'utiliser des éléments de la statistique pour établir de telles corrélations.

Chapitre III

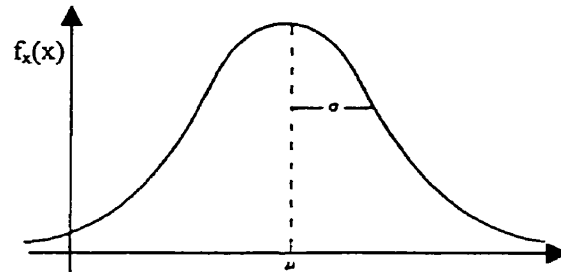
Statistique et informatique

Tous les résultats des mesures DBO₅, DCO et COT ont été traités avec un progiciel de statistique très performant: SAS (Statistical Analysis Systems) [31]. Il existe plusieurs procédures contenues dans ce progiciel. Celles qui ont été utilisées pour cette étude sont: proc univariate, proc corr, proc sort et proc reg.

3.1 Procédures utilisées avec SAS

Tout d'abord, la procédure proc univariate permet, en particulier, de connaître les moyennes et les variances de chaque variable étudiée. Cette procédure permet aussi de faire un test d'adéquation pour savoir si les résultats de DBO₅, DCO et COT viennent d'une loi normale. Cette hypothèse de normalité permet par la suite d'effectuer correctement les méthodes de corrélation et de régression linéaire. Dans la plupart des cas, les données étudiées suivent la distribution d'une loi normale comme présenté à la figure 6.

Figure 6 : Distribution d'une loi normale



Ensuite, la procédure proc corr a été utilisée pour déterminer les corrélations entre la DBO₅ et le COT. Cette procédure donne le coefficient de corrélation ($r_{xy} = R$) entre deux variables x et y , lequel est défini par :

$$r_{xy} = \frac{\sum(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \sum(y_i - \bar{y})^2}}$$

où :

$$-1 < r_{xy} < 1$$

x_i et y_i = les données étudiées (COT et DBO₅)

\bar{x} et \bar{y} = la moyenne des x_i et des y_i

Si $r_{xy} \approx 1$ ou ≈ -1 , la relation linéaire entre DBO₅ et COT est dite très forte, par contre si $r_{xy} \approx 0$, la relation linéaire est nulle. Donc, plus le coefficient de corrélation est près de 1 ou de -1, plus la corrélation entre DBO₅ et COT est forte positivement ou négativement respectivement.

Par la suite, une régression linéaire de la DBO₅ en fonction du COT a été effectuée. La régression linéaire permet de décrire la relation linéaire entre les deux variables étudiées. L'équation générée est la suivante :

$$y = m x + b$$

où : y = variable dépendante (DBO₅)

m = pente

x = variable indépendante (COT)

b = ordonné à l'origine

Cette relation permet de prédire la valeur y (DBO₅) à partir du résultat x (COT). La procédure reg calcule les valeurs prédites de DBO₅ à partir des résultats expérimentaux de COT. De plus, cette procédure calcule l'erreur standard et les intervalles de confiance à 95% pour chaque valeur prédite. Puis, les résidus studentisés sont calculés. Ces deux derniers résultats nous indiquent si le résultat prédit de DBO₅ est près du résultat expérimental de DBO₅. Si le résultat prédit est près du résultat expérimental, le résidu de studentisé ≈ 0 et les bornes de confiances sont peu éloignées les unes des autres. Par contre, si le résultat prédit est éloigné du résultat expérimental, le résidu studentisé est plus grand que ± 2 et la donnée sera considérée statistiquement aberrante.

3.2 Traitement des données

À la suite de ces premières opérations, les données sont traitées à l'aide du logiciel Microsoft Excel. Les graphiques de DBO₅ en fonction de COT sont

tracés avec toutes les données recueillies depuis un an. Puis, l'équation de régression linéaire ($y = mx + b$) et les bornes de confiance à 95% calculées par la procédure proc reg de SAS sont introduites dans le graphique. Les bornes de confiance à 95% nous indiquent les niveaux acceptables de variabilité des résultats expérimentaux selon ce modèle. Si des résultats de DBO_5 et COT sont à l'extérieur de ces bornes, les résultats sont statistiquement aberrants. Par contre, pour déterminer une valeur aberrante et l'exclure de l'analyse, il faut que la valeur soit d'abord chimiquement aberrante. Par exemple, si un résultat est très faible en COT, mais la valeur de DBO_5 est très élevée par rapport aux autres résultats. Ce résultat serait dit chimiquement aberrant et il est alors exclu, puisque le résultat de DBO_5 est surévalué. Le choix des résultats aberrants doit se faire très minutieusement car ceci peut influencer l'équation de la régression linéaire. En effet, un résultat éloigné de la droite de régression peut servir de point de levier et influencer la pente et l'ordonnée à l'origine.

Ainsi, les procédures de SAS permettent de déterminer la distribution des données, le coefficient de corrélation entre DBO_5 et COT, l'équation de régression linéaire, les bornes de confiance à 95% d'acceptabilité et par le fait même, les données statistiquement aberrantes.

Chapitre IV

Corrélations entre DBO₅ et COT

Les résultats des mesures de la demande biochimique en oxygène (DBO₅), du carbone organique total (COT) et de la demande chimique en oxygène (DCO) ont été recueillies pendant plus d'un an. On se retrouve donc avec plus de 300 données pour chacune des papetières et c'est à partir de ces données que les corrélations entre la DBO₅ et le COT ont été établies. Ces corrélations sont d'excellentes estimations étant donné le grand nombre d'observations utilisées. Chaque eau usée, que ce soit une sortie primaire ou un effluent final de chacune des quatre papetières a été analysée statistiquement puisque les concentrations de carbone organique biodégradable et de carbone organique total varient selon le procédé industriel utilisé et selon le type de traitement d'eau usée utilisé.

4.1 Concentration moyenne de DBO₅, DCO et COT

Les concentrations de DBO₅, DCO et COT sont des valeurs qui varient dans le temps. Le tableau 16 présente les valeurs moyenne, maximale et minimale des concentrations DBO₅, DCO et COT obtenues pour chaque eau usée des quatre papetières.

Tableau 16 : Données relatives à DBO₅, DCO et COT mesurées aux papetières A, B, C et D*

Paramètre mesuré	A – sortie primaire	A – effluent final	B – effluent final	C – sortie primaire	D – effluent final
Domaine de DBO₅	34 – 3500	2 – 220	2 – 280	210 – 920	2 – 80
DBO₅ moyenne	1600	31	30	490	26
Domaine de DCO	560 – 10250	27 – 2500	1 – 420	140 – 2400	46 – 480
DCO moyenne	4200	700	55	1300	168
Domaine de COT	135 – 2400	4,4 - 590	2,2 – 140	190 – 630	11 – 87
COT moyenne	1300	180	18	390	40

* DBO₅ = mg/L O₂, DCO = mg/L O₂ et COT = mg/L C

Ce tableau montre qu'il semble y avoir une certaine constance dans la valeur de DBO₅ mesurée dans l'effluent final des papetières A, B et D. Cette valeur se situe

à environ 30 mg L⁻¹ O₂. Quant aux autres données, elles montrent plutôt que chaque eau usée est un cas spécifique.

4.2 Rapports DCO/COT, DBO₅/COT et DCO/DBO₅

Bien que les données du tableau 16 ne permettent pas de comparer entre elles les cinq cas d'eaux usées que nous avons étudiés, nous pensons qu'il serait possible de le faire en procédant par comparaison des rapports DCO/COT, DBO₅/COT et DCO/DBO₅. Le rapport théorique DCO/COT qui s'exprime par le rapport des concentrations d'oxygène et de carbone équivaut à 2,66 puisque $\frac{mg/L \ O_2}{mg/L \ C} = \frac{32 \ g/mol}{12 \ g/mol} = 2,66$. Quant au rapport DBO₅/COT, il a déjà été établi pour des eaux usées domestique et il vaut 1,85, c'est-à-dire DBO₅/COT = (32/12) (0,90) (0,77) = 1,85. Les facteurs 0,90 et 0,77 viennent du fait que dans les eaux usées domestiques DBO₅ = 77% DBO_{ultime} et DBO_{ultime} = 90% de la demande théorique en oxygène. Bien que les eaux usées industrielles présentent une matrice différente de celle des eaux usées domestiques, les effluents des papetières étant essentiellement de nature organique, on devrait s'attendre à rencontrer des rapports à peu près semblables à ceux qu'on vient de décrire. On retrouve ces valeurs au tableau 17. Sauf pour deux cas, l'effluent final des papetières A et D, le rapport DCO/COT est assez près de la valeur 2,66. Pour ce qui est du rapport DBO₅/COT, les valeurs sont moins fidèles à 1,85 avec des rapports à 0,12 et 0,55. Quant au rapport DCO/DBO₅, il n'existe pas de valeur théorique établie, sauf qu'on remarque qu'elle semble se situer autour de 2,4. Encore là, les effluents finals des papetières A et D montrent des valeurs tout à fait étonnantes avec 20,7 et 6,59, contrairement aux autres papetières toutes regroupées autour de 2,4. Ces trois ensembles de rapports font déjà ressortir deux cas, les effluents finals des papetières A et D, dont les caractéristiques quant à la

distribution de la matière organique semble s'écarter de la tendance assez uniforme que montrent les autres cas.

Tableau 17 : Rapports expérimentaux entre DBO₅, DCO et COT

Papetière	DCO/COT	DBO ₅ /COT	DCO/DBO
Rapport théorique	2,66	1,85	---
A – sortie primaire	2,89	1,00	2,42
A – effluent final	3,66	0,12	20,7
B – effluent final	2,64	0,93	2,13
C – sortie primaire	3,02	1,23	2,43
D – effluent final	4,03	0,55	6,59

Par ailleurs, la meilleure façon de comparer entre elles chacune de ces eaux usées c'est d'analyser les corrélations établies à partir de données quotidiennes accumulées pendant environ une année. Comme il a été expliqué au chapitre précédent, les corrélations ont été établies à l'aide d'une procédure de SAS et du logiciel Microsoft Excel. L'analyse de la corrélation passe en premier lieu par la vérification du coefficient de corrélation (R) donné par la droite de régression linéaire pour déterminer si la corrélation est valable. Puis, la variation dans le temps de COT, de DCO, de DBO₅—expérimentale (DBO_{5-exp}) et de DBO₅-prédite (DBO_{5-préd.}) permet de vérifier la validité de la corrélation. La DBO_{5-préd.} est calculée à partir de la valeur de COT et de la corrélation obtenue entre DBO₅ et COT. Enfin la mesure de la DBO_{ultime} a été faite à deux reprises pour les quatre papeteries pour déterminer l'allure de l'évolution de la consommation d'oxygène et la comparer aux courbes présentées aux figures 3 à 5 et établir ainsi si la valeur

DBO₅ est significative ou non. Nous présentons dans les paragraphes qui suivent l'analyse de la situation observée avec les eaux usées des quatre papetières.

4.3 Corrélation entre DBO₅ et COT à la sortie primaire de la papetière A

4.3.1 Régression linéaire

Le graphique 1 montre la corrélation entre COT et DBO₅ à la sortie primaire de la papetière A. Sept valeurs jugées aberrantes par la méthode déjà discutée à la section 3.2 ont été éliminées de la corrélation. Sur un total de plus de 300 données, ce ne sont qu'environ 2% des données qui sont exclues. Le coefficient de corrélation (R) est de 0,84 et la relation s'exprime par $DBO_5 = 1,101 \text{ COT} + 184$. L'allure de la relation du graphique 1 montre qu'il existe une corrélation forte entre DBO₅ et COT. Puisque la justesse attribuée à la valeur de la DBO₅ n'est que de 76%, il est normal que certaines valeurs de DBO₅ ne soient pas expliquées par la mesure de COT étant donné l'imprécision de la méthode de mesure de la demande biochimique en oxygène.

4.3.2 Estimation de DBO₅

La variation temporelle des résultats des mesures de COT, DCO, DBO_{5-exp.} et des valeurs prédites DBO_{5-préd.} pour la période qui va du 2 janvier 1999 au 16 mai 2000, est présentée au graphique 2. Comme on pouvait s'y attendre d'après la qualité de la corrélation, les valeurs de DBO_{5-exp.} et DBO_{5-préd.} sont très rapprochées. Donc l'approximation de DBO₅ par COT est très satisfaisante. On constate par ailleurs que les valeurs DCO montrent de très grandes variations à

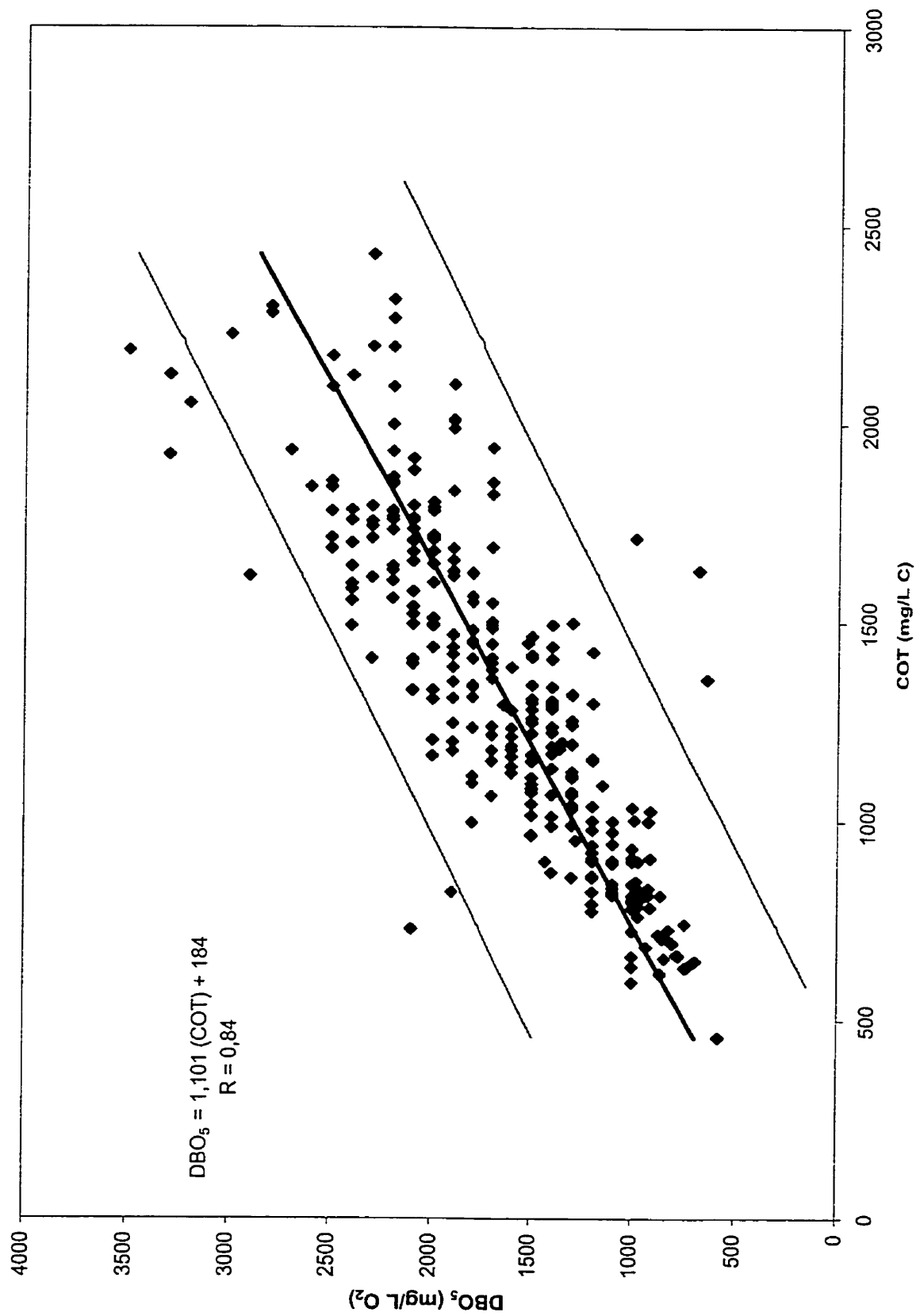
presque tous les jours et qu'elles ne suivent pas nécessairement la tendance manifestée par DBO_5 , ce que fait par contre COT. La mesure du carbone organique total serait donc dans ce cas-ci un bon indicateur de la situation en matière organique biodégradable. D'autant plus que COT est facile et rapide à mesurer.

4.3.3 Courbe de l'évolution de la DBO

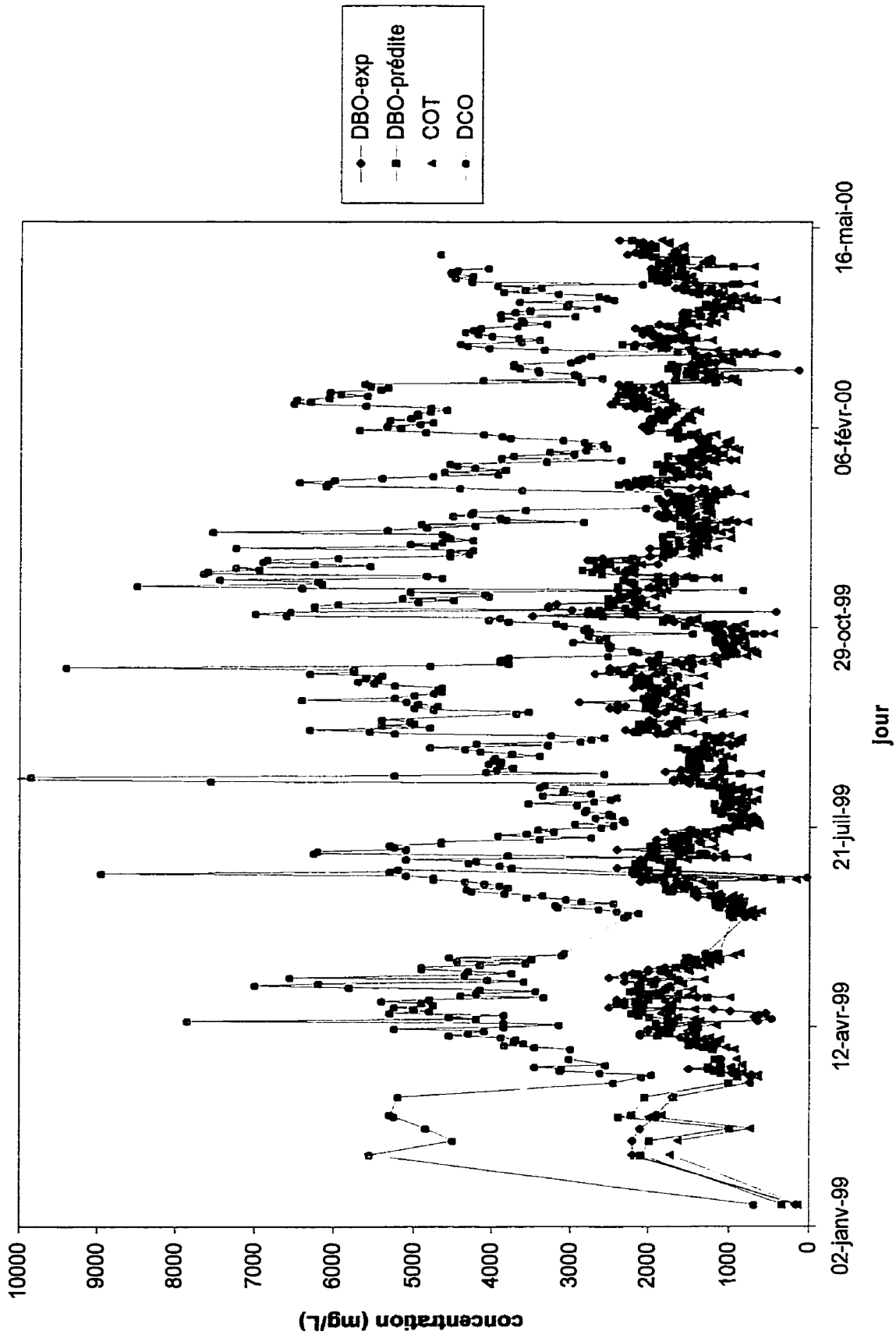
Le résultat de la mesure de la DBO_{20} à la sortie primaire pour la papetière A est présenté au graphique 3. L'allure de ce graphique s'approche beaucoup de celle de la courbe théorique de la DBO_{20} . Donc il est logique de croire ici que la DBO_{5-exp} représente assez bien la réalité. La légère hausse de la DBO après 8 à 10 jours serait vraisemblablement due à la nitrification. Comme après cinq jours d'incubation on a environ 77% de la DBO_{ultime} , tout laisse croire que la flore microbienne s'adapte très rapidement à la matrice de l'échantillon, ou encore qu'il y a déjà des microorganismes adaptés à la matrice au moment de l'incubation et que ceux-ci débutent la consommation d'oxygène dès le premier jour.

Le rapport DCO/COT à 2,89 est assez près de la valeur théorique de 2,66. Les rapports DBO_5/COT et DCO/DBO_5 à 0,997 et 2,42 respectivement sont cohérents avec les valeurs obtenues pour les autres papetières. La qualité chimique de cet affluent industriel ne semble par interférer avec la mesure de DBO_5 .

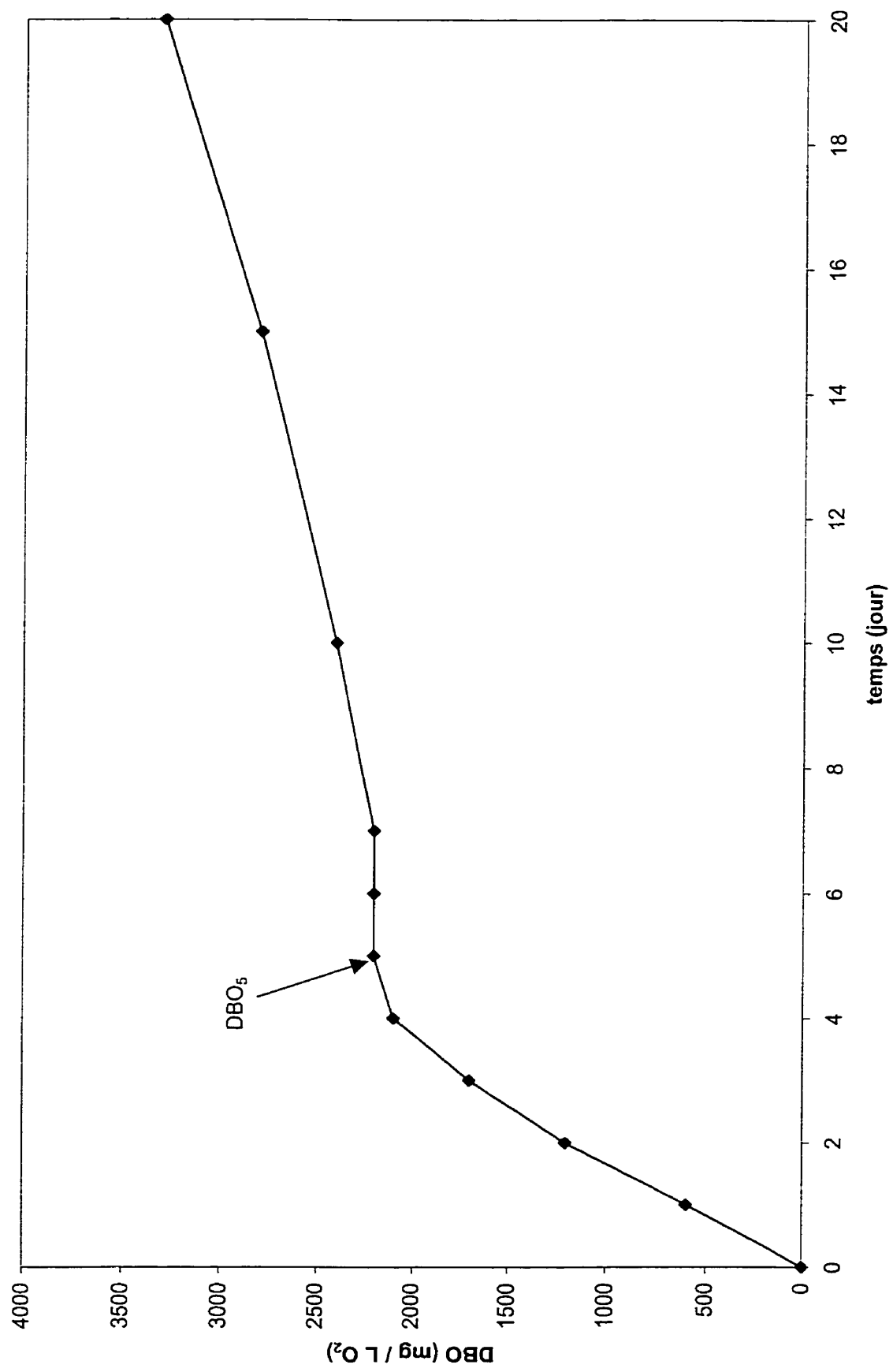
Graphique 1: Corrélation entre DBO₅ et COT à la sortie primaire de la papetière A



Graphique 2: Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO₅ à la sortie primaire de la papetière A



Graphique 3: Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à la sortie primaire de la papetière A



4.4 Corrélation entre DBO₅ et COT à l'effluent final de la papetière A

4.4.1 Régression linéaire

Le graphique 4 montre la corrélation entre COT et DBO₅ à l'effluent final de la papetière A. Plus de 300 données ont été utilisées pour établir la corrélation et 4% de celles-ci ont été jugées aberrantes et éliminées. La relation linéaire entre DBO₅ et COT est donnée par : $DBO_5 = 0,054 \text{ COT} + 20,0$; avec une valeur de R de 0,25. Une valeur aussi faible signifie qu'à toutes fins utiles il n'existe pas de corrélation importante entre DBO₅ et COT. D'ailleurs le graphique 4 montre que le domaine d'incertitude est large puisque les valeurs de DBO₅ et COT sont très étendues.

4.4.2 Estimation de DBO₅

La variation des résultats des mesures COT, DCO, DBO_{5-exp.} et des valeurs prédites DBO_{5-préd.} est présentée au graphique 5 du 26 décembre 1998 au 9 mai 2000. On constate d'énorme différence entre les valeurs DCO et DBO₅ et surtout les fluctuations importantes. Par conséquent la mesure de DCO ne pourrait pas être une approximation juste de la DBO₅. On constate aussi avec étonnement que COT est toujours supérieur à DBO₅, ceci est en désaccord avec la règle théorique qui veut que $DBO_5 = 1,85\text{COT}$. On remarque que la valeur DBO_{5-préd.} est toujours située entre 27 et 40 mg/L O₂, puisqu'elle est obtenue à partir d'une relation dont la pente est presque nulle et que l'ordonnée à l'origine est de 20. Donc il n'y a pas une bonne approximation possible de la DBO_{5-exp.} par COT.

Le rapport entre DCO et COT est de 3,65, ceci est beaucoup plus élevé que le rapport théorique de 2,66. Pour cet effluent, la valeur DCO serait donc

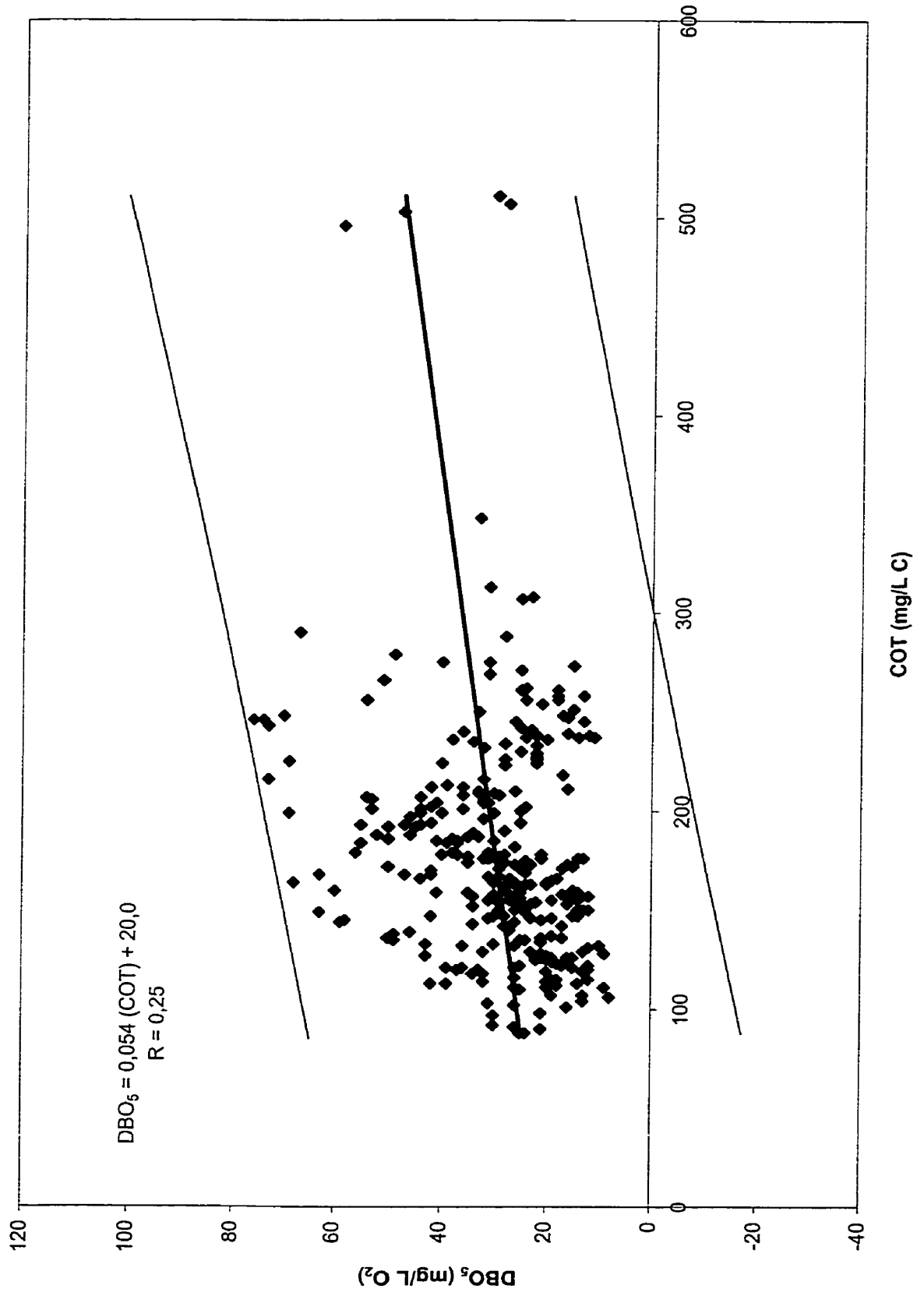
surestimée. Quant au rapport DBO_5/COT à 0,124 au lieu de 1,85 comme prévu, ceci laisse supposer un comportement anormal de la mesure DBO_5 . La valeur du rapport DCO/DBO_5 à 20,7 est très élevée comparativement à ce qui est observé aux autres papetières ~ 2 . Le résultat de la mesure DBO_{5-exp} semble donc nettement sous-estimé, puisque les rapports s'écartent des valeurs attendues, étant donné que la valeur COT est plus élevée que celle de DBO_5 .

4.4.3 Courbe de l'évolution de la DBO

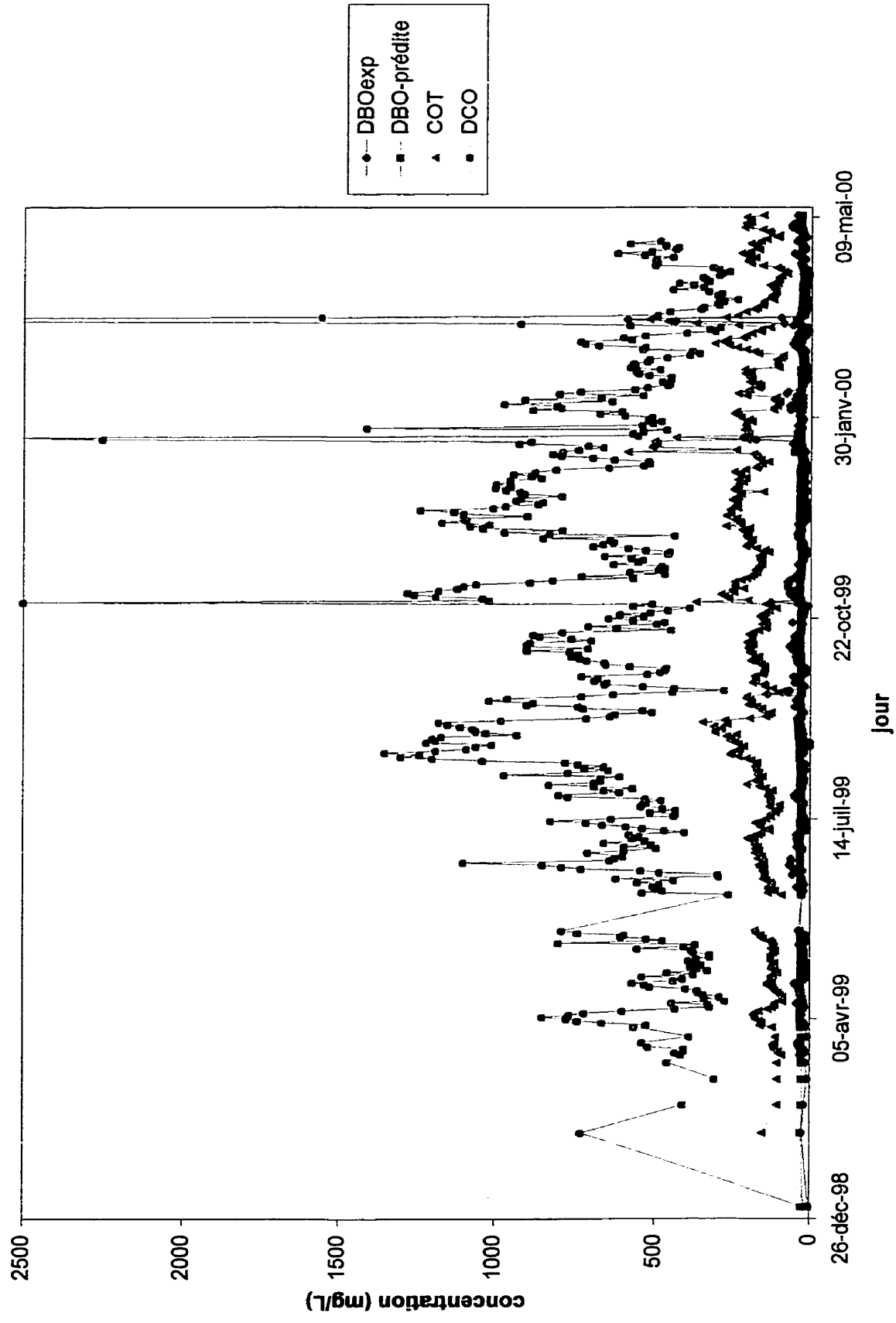
Une courbe de l'évolution de la DBO a été tracée sur 20 jours et elle est présentée au graphique 6. Cette courbe est très différente de la courbe théorique. La consommation d'oxygène ne débute réellement qu'après dix jours d'incubation. On comprend que les microorganismes doivent s'acclimater à la matrice de cet effluent avant que ne débute la consommation d'oxygène. Le plateau de consommation d'oxygène n'est jamais atteint, même après vingt jours d'incubation. Donc, la consommation d'oxygène pourrait continuer encore quelques jours avant que le plateau ne soit atteint. Ici la DBO_5 représente seulement 15% de la DBO_{20} , alors que théoriquement la DBO_5 devrait égaler 77% DBO_{20} . Ce graphique démontre que la DBO_5 est sous-évaluée et elle confirme les rapports aberrants obtenus de DBO_5/COT et DCO/DBO_5 .

Ainsi il n'y a pas de corrélation entre DBO_5 et COT à l'effluent final de la papetière A. Il n'est donc pas possible d'estimer DBO_5 par COT . En effet, la DBO_5 est nettement sous-évaluée et ceci est dû aux microorganismes qui ont besoin d'une dizaine de jours pour s'acclimater à la matrice de cette eau usée avant de pouvoir amorcer la dégradation de la matrice organique.

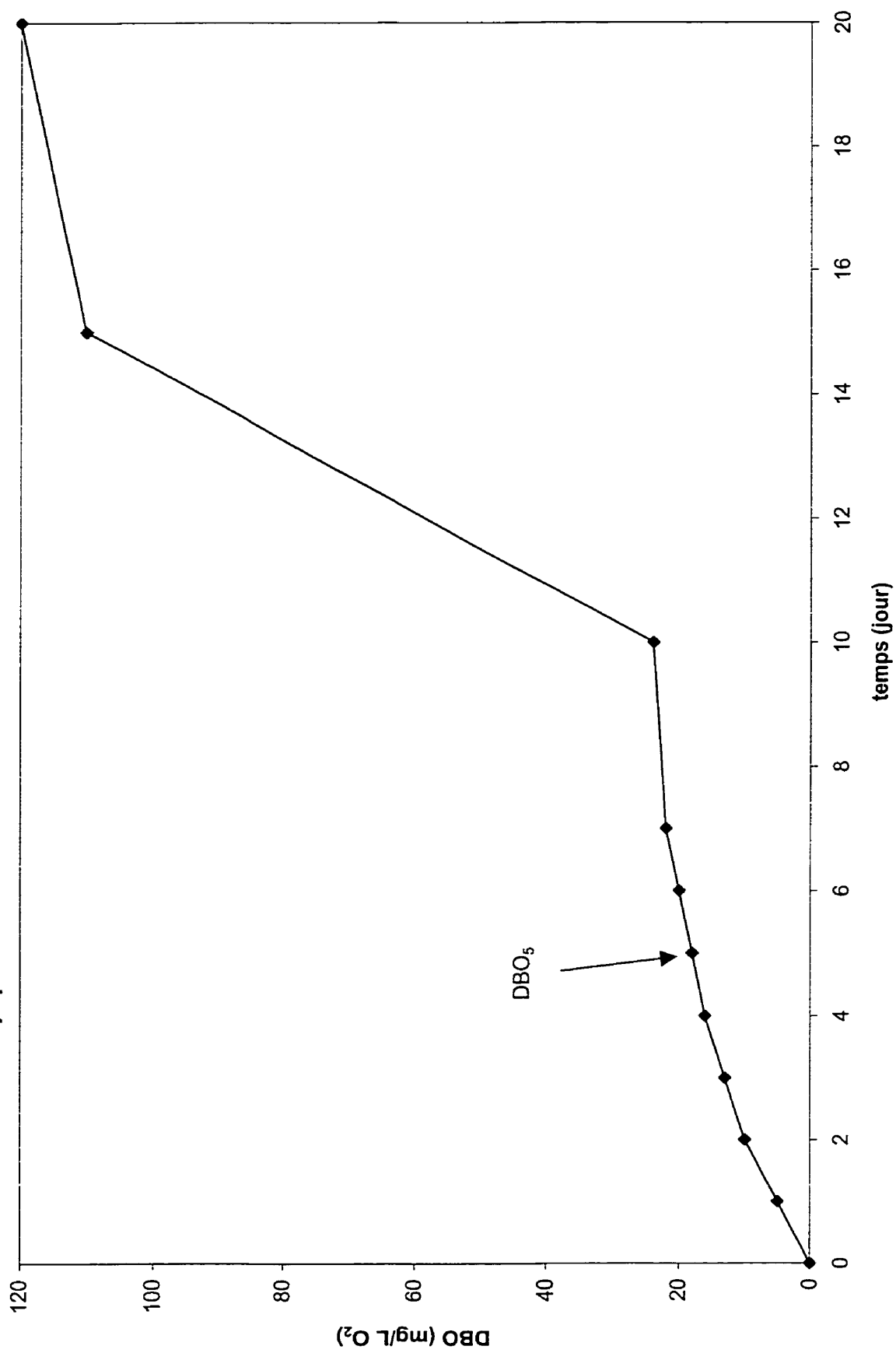
Graphique 4: Corrélation entre DBO₅ et COT à l'effluent final de la papetière A



Graphique 5: Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO₅ à l'effluent final de la papetière A



Graphique 6: Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à l'effluent final de la papetière A



4.5 Corrélation entre DBO₅ et COT à l'effluent final de la papetière B

4.5.1 Régression linéaire

La relation entre les données expérimentales COT et DBO₅ de l'effluent final de la papetière B est présentée au graphique 7. Ce sont 320 données qui ont été utilisées pour établir cette corrélation et aucune valeur n'a été jugée aberrante. La relation s'exprime par : $DBO_5 = 2,118 \text{ COT} - 7,85$ et $R = 0,98$. La corrélation entre les deux paramètres est donc très forte et on s'attend de pouvoir prédire la valeur DBO₅ à partir du résultat COT avec beaucoup de certitude. On remarque en effet que les barres d'incertitude sont très étroites, ceci étant associé à la forte corrélation entre DBO₅ et COT.

4.5.2 Estimation de DBO₅

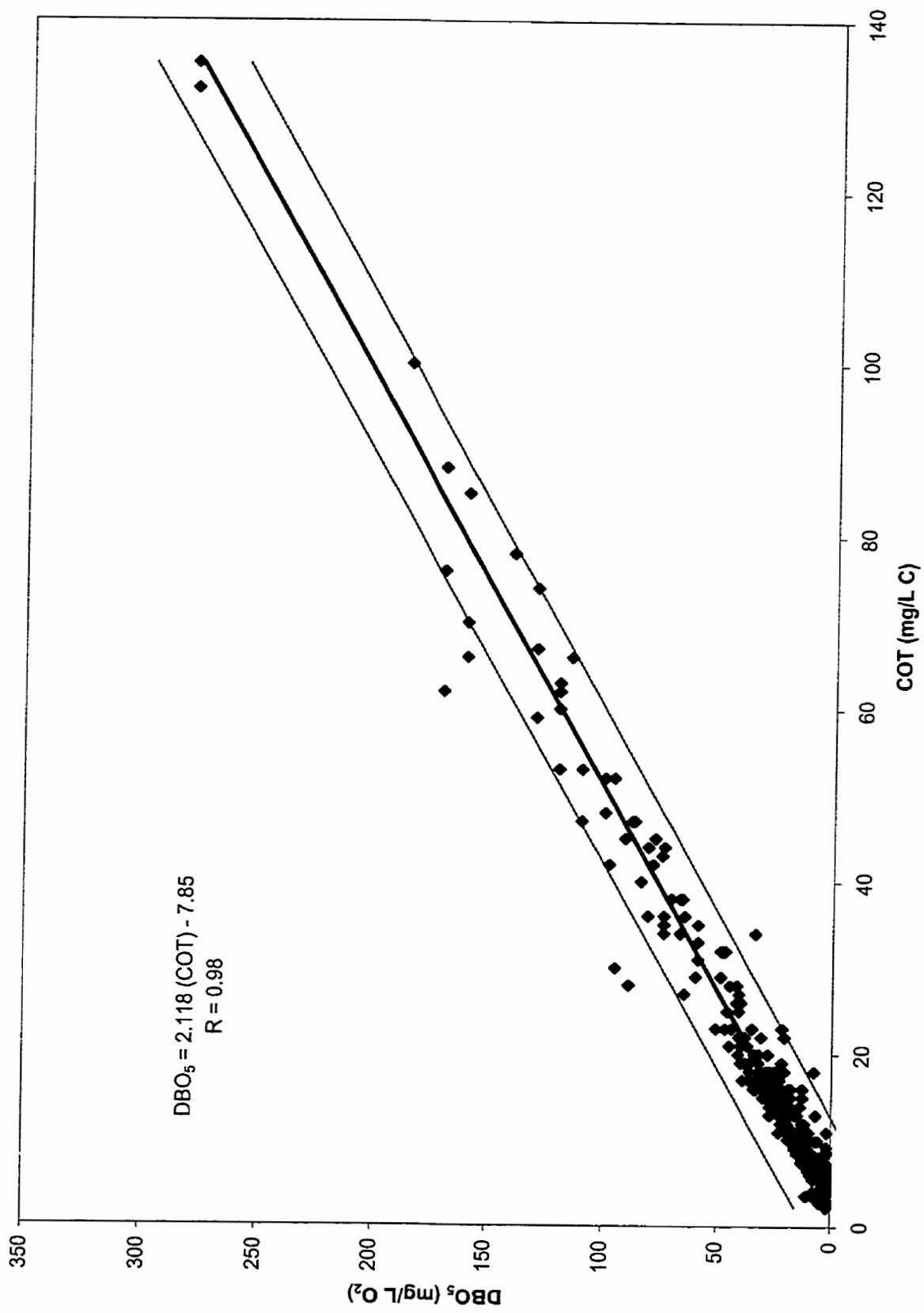
La représentation du graphique 8 montre les fluctuations des valeurs COT, DCO, DBO_{5-exp.} et DBO_{5-préd.} au cours de la période du 5 janvier 1999 au 30 mars 2000. On constate l'excellent accord entre les valeurs DBO₅ expérimentale et prédite, même pour des pointes occasionnellement très élevées ou faibles. Ici, il y a une excellente approximation. La qualité de cette eau usée industrielle, en terme de contenu organique s'apparente à celle d'une eau usée domestique ou la distribution des formes organiques de la matière évolue de façon cohérente. Notamment les valeurs DCO qui fluctuent de la même façon que DBO₅ et COT.

4.5.3 Courbe de l'évolution de la DBO

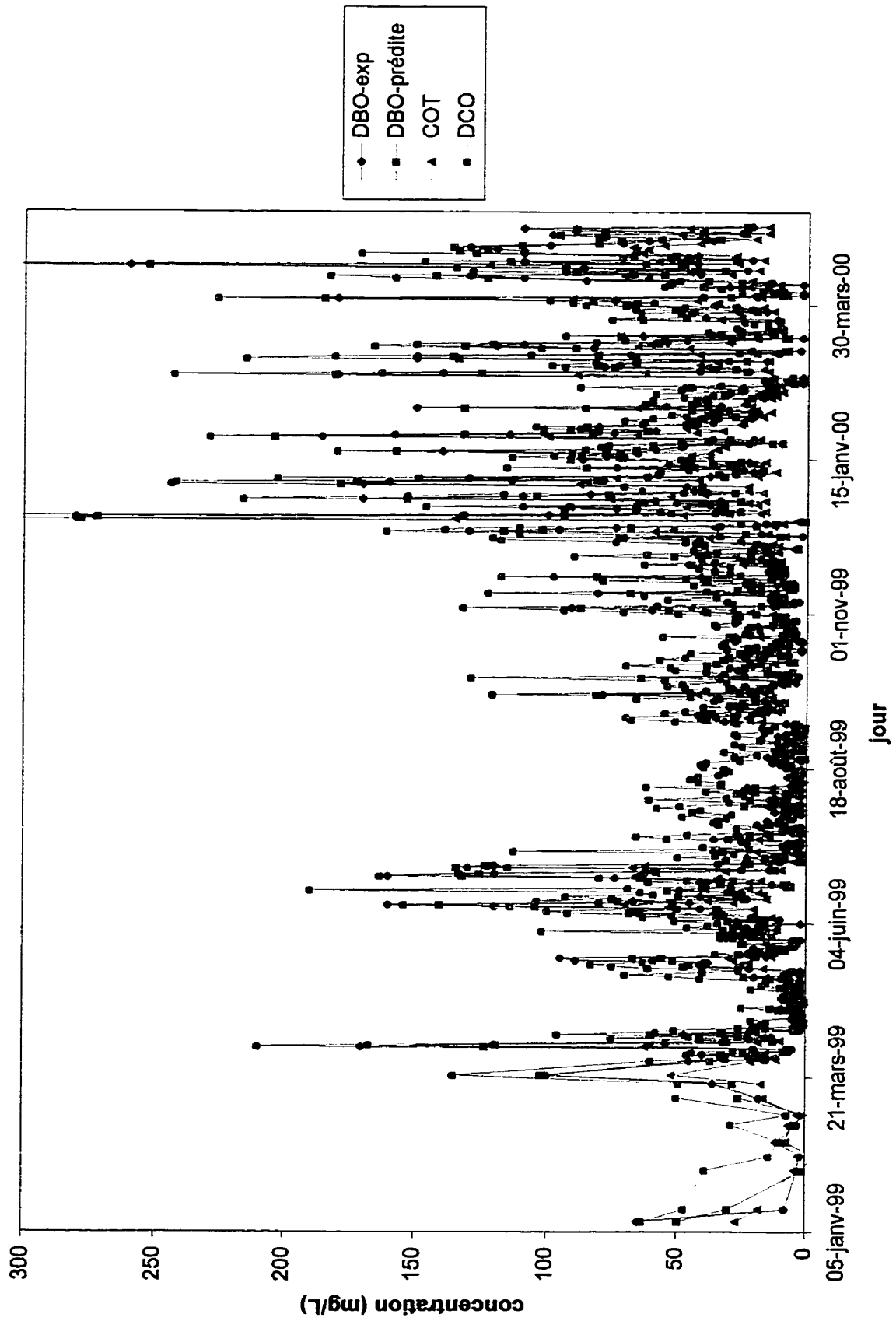
À la lecture des données du graphique 8, il n'est pas étonnant d'observer l'évolution de la DBO après 20 jours (graphique 9) qui soit tout à fait conforme à l'évolution théorique attendue. La DBO_5 représente en effet 76% de la DBO_{20} . Donc la consommation d'oxygène se déroule tel que prévu, signifiant par là que la flore microbienne s'adapte très rapidement à cette matrice ou encore qu'il y a déjà dans la matrice une flore microbienne adaptée de sorte que la consommation d'oxygène débute dès le premier jour d'incubation.

Le rapport DCO/COT à 2,64 correspond au rapport théorique alors que les rapports DBO_5/COT et DCO/DBO_5 sont de 0,929 et 2,13 respectivement. C'est valeur s'apparentent à celles de la sortie primaire de la papetière A. Par conséquent, nous croyons que la qualité chimique de l'effluent n'interfère pas du tout sur les mesures de la DBO et que la corrélation entre la DBO_5 et le COT sera toujours très forte et donc fiable.

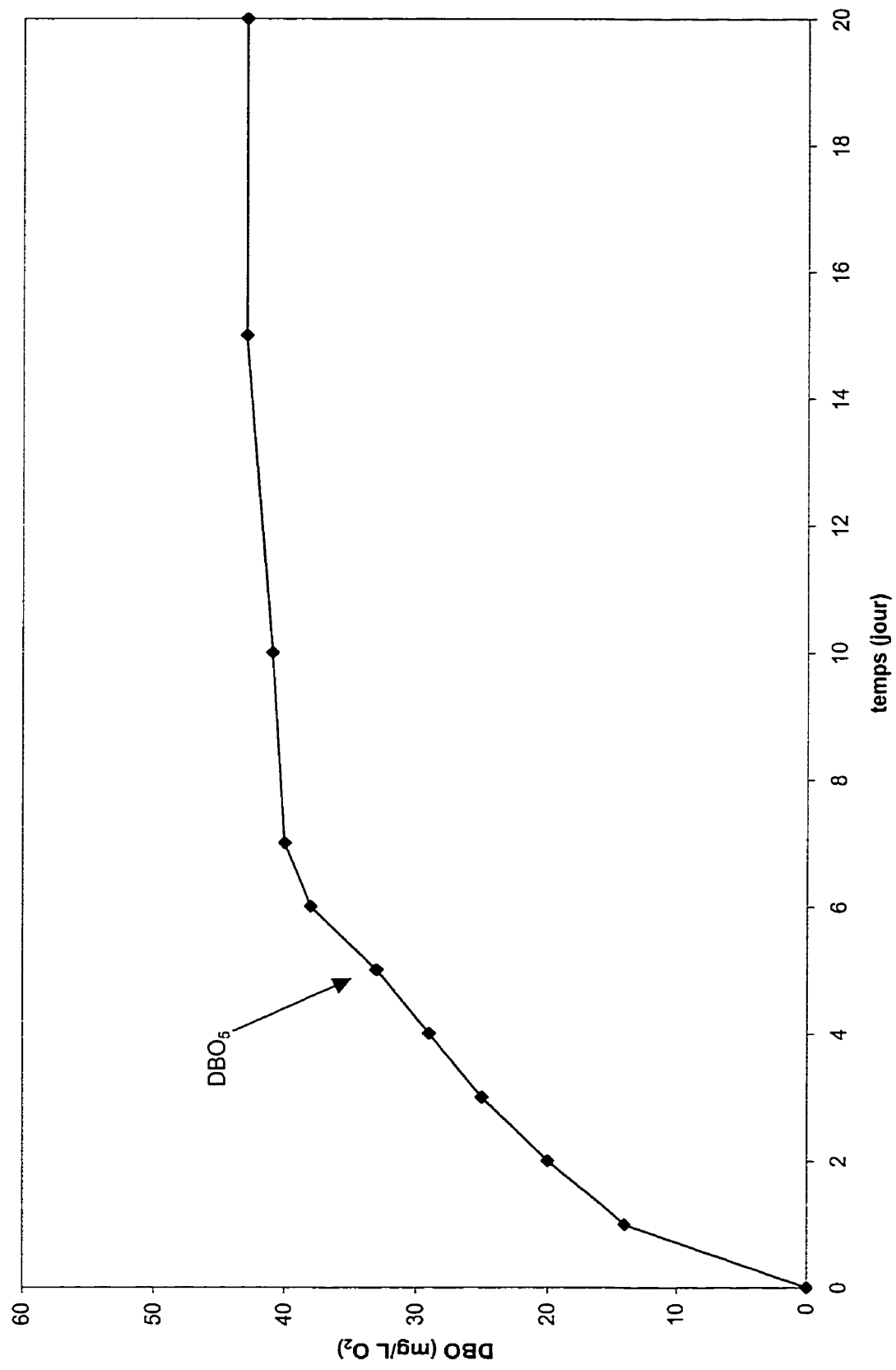
Graphique 7: Corrélation entre DBO₅ et COT à l'effluent final de la papetière B



Graphique 8: Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO₅ à l'effluent final de la papetière B



Graphique 9: Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à l'effluent final de la papetière B



4.6 Corrélation entre DBO₅ et COT à la sortie primaire de la papetière C

4.6.1 Régression linéaire

La relation entre les valeurs DBO₅ et COT mesurées dans la sortie primaire de la papetière C est donnée par l'expression $DBO_5 = 1,107 \text{ COT} + 60,5$ avec $R = 0,78$. Cette corrélation présentée au graphique 10 a été obtenue en éliminant trois données qui ont été jugées aberrantes. Encore une fois la corrélation est très forte entre ces deux paramètres. D'ailleurs la très grande majorité des points sont à l'intérieur des barres d'incertitude permises et elles sont en outre assez proches l'une de l'autre.

4.6.2 Estimation de DBO₅

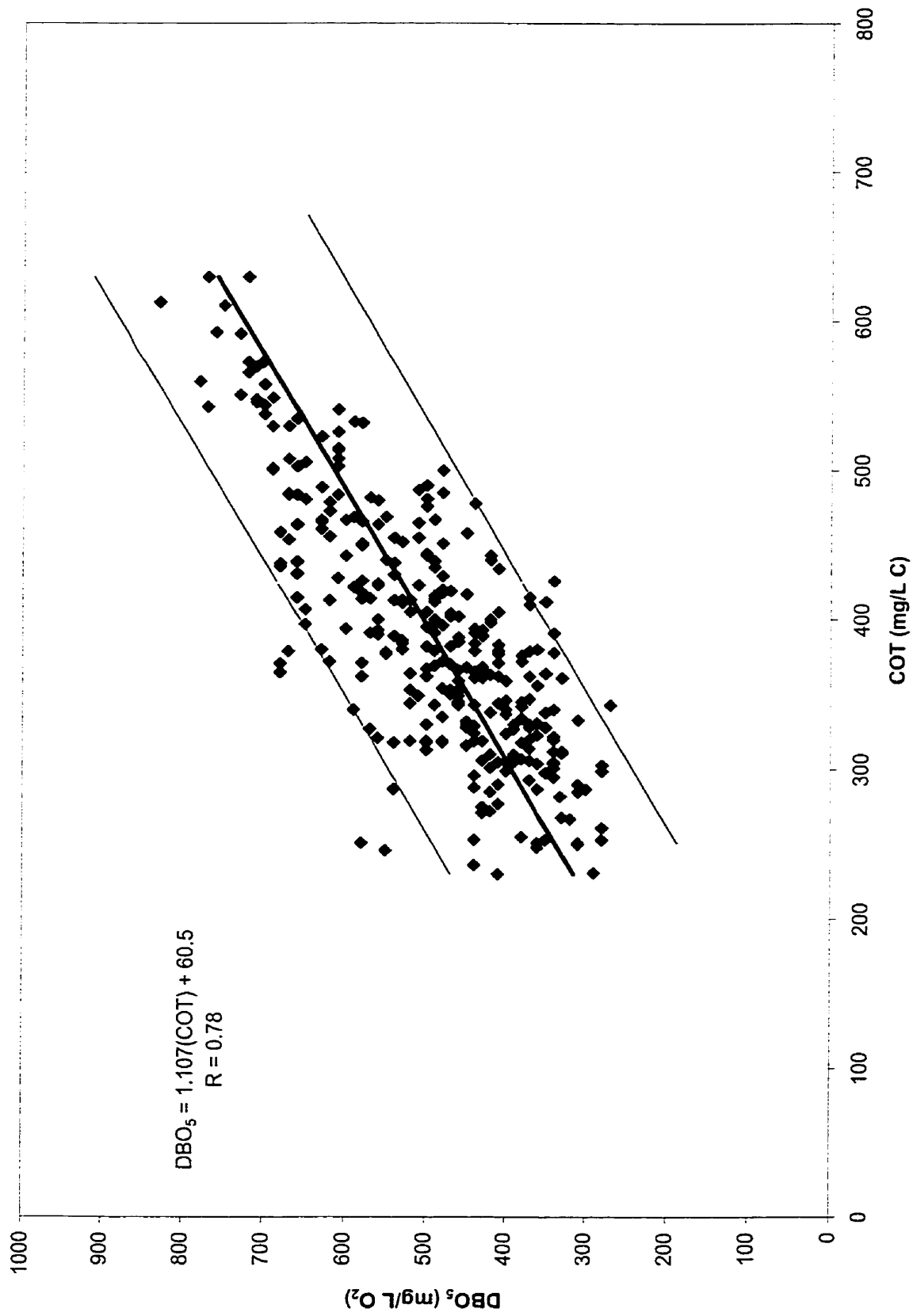
La fluctuation des paramètres COT, DCO, DBO_{5-exp.} et DBO_{5-préd.} pendant la période qui va du 26 décembre 1998 au 9 mai 2000 est montrée au graphique 11. Ce graphique montre que les valeurs DBO_{5-exp.} et DBO_{5-préd.} sont très rapprochées et suivent la même tendance. Donc il y a une très bonne approximation de la valeur DBO_{5-exp.} par la mesure COT. Quant aux valeurs DCO elles sont beaucoup plus élevées et leur fluctuation semble plutôt aléatoire par rapport à celles de DBO₅. Encore ici la mesure DCO ne nous apparaît pas un bon paramètre pour suivre la situation de la matière organique dans cette eau usée industrielle. Il est aussi à remarquer que les valeurs COT sont toujours légèrement inférieures aux concentrations de la DBO₅ tel qu'on s'y attend.

4.6.3 Courbe de l'évolution de la DBO

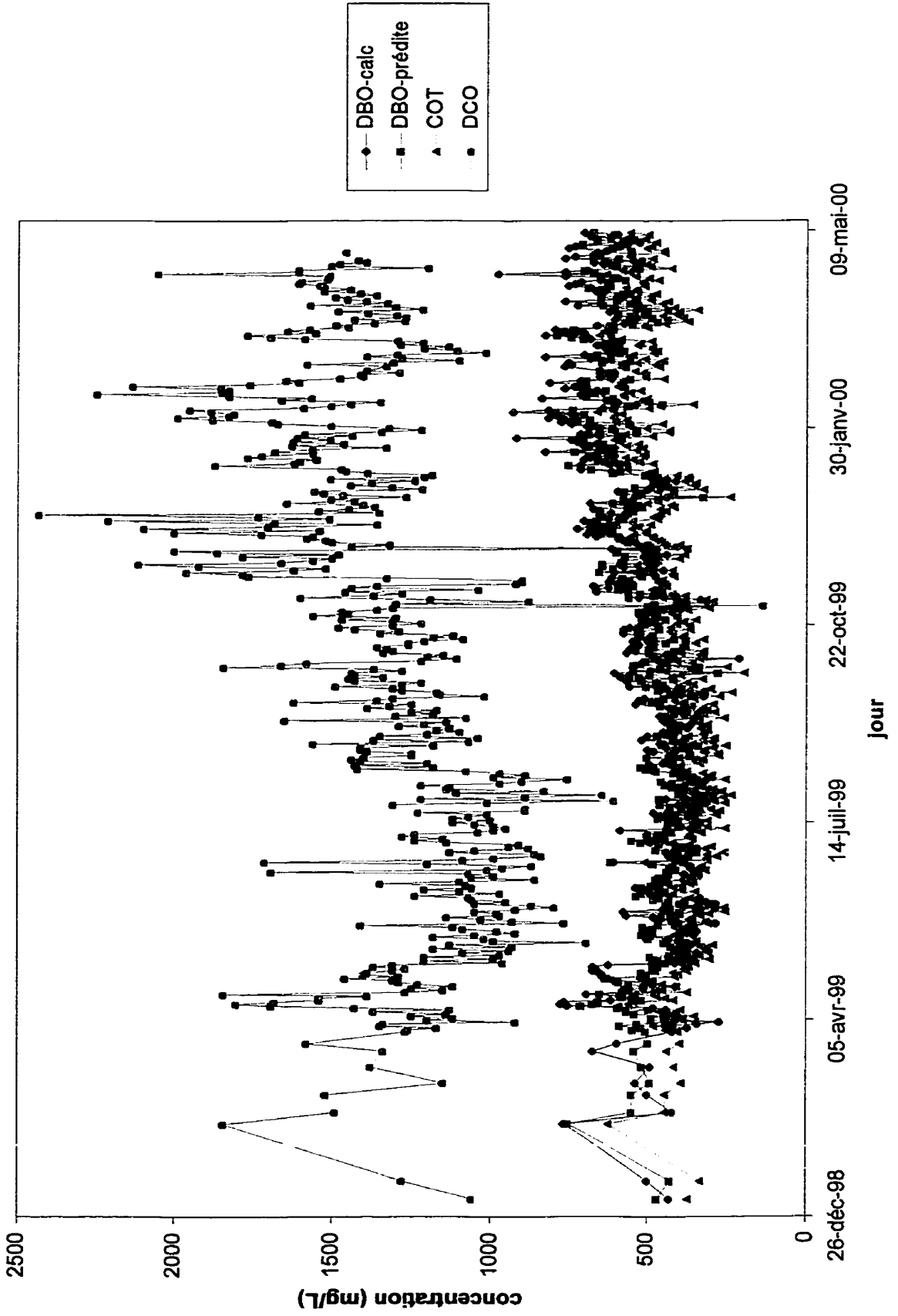
Le graphique 12 montre que l'évolution dans le temps de la DBO se comporte exactement comme le fait la courbe théorique qui prédit la DBO_{ultime} . On remarque que la valeur $DBO_5 = 76\% DBO_{ultime}$. Donc la concentration mesurée après cinq jours colle assez bien à la réalité. Encore là c'est le cas d'une flore microbienne qui s'adapte très rapidement à la matrice, ou encore qu'il y a déjà des microorganismes adaptés à cette matrice au moment de l'incubation.

Le calcul du rapport DCO/COT donne 2,43, ceci est très près du rapport théorique de 2,66. Les rapports DBO_5/COT et DCO/DBO_5 sont de 1,24 et 2,43 respectivement. La situation est assez semblable à celle de la papetière A – sortie primaire où l'on peut dire que la qualité chimique de l'effluent n'interfère pas la mesure de DBO_5 et COT.

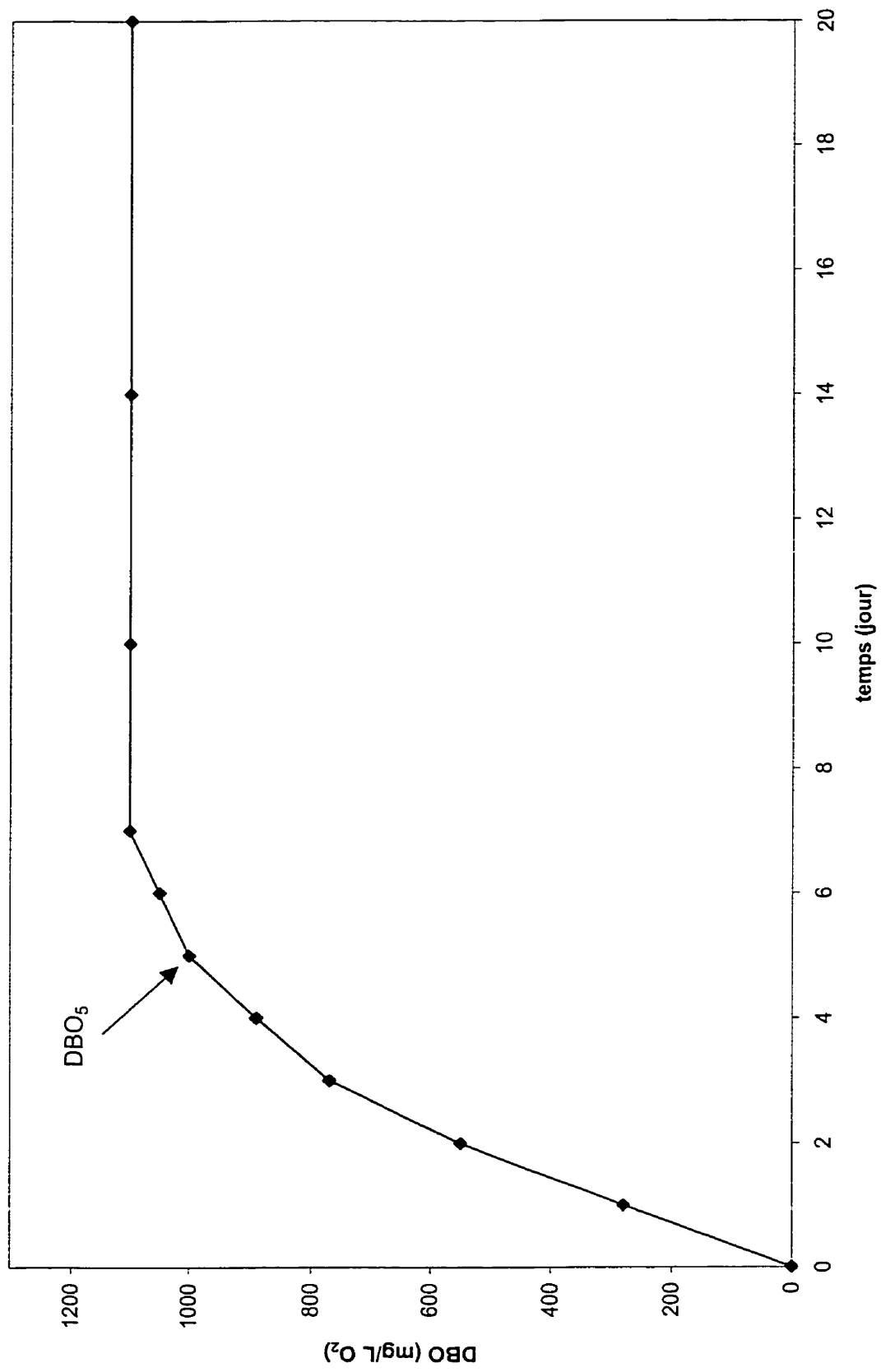
Graphique 10: Corrélation entre DBO₅ et COT à la sortie primaire de la papetière C



Graphique 11: Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO₅ à la sortie primaire de la papetière C



Graphique 12: Courbe de l'évolution de la DBO pendant vingt jours à la sortie primaire de la papetière C



4.7 Corrélation entre DBO₅ et COT à l'effluent final de la papetière D

4.7.1 Régression linéaire

La situation que présente l'effluent final de la papetière D est assez unique en ce sens que les valeurs mesurées de la DBO₅ sont très faibles par rapport à celles observées dans les eaux usées des autres papetières. Des 300 données utilisées pour établir la corrélation présentée au graphique 13, 14 valeurs ont été éliminées puisque jugées aberrantes. Ceci représente seulement 4% des données qui ont été éliminées. La relation est donnée par : $DBO_5 = 0,971 \text{ COT} - 13,7$ et $R = 0,70$. Donc il y a corrélation acceptable entre DBO₅ et COT bien que les barres d'incertitude sont plus éloignées indiquant une relation linéaire plus faible.

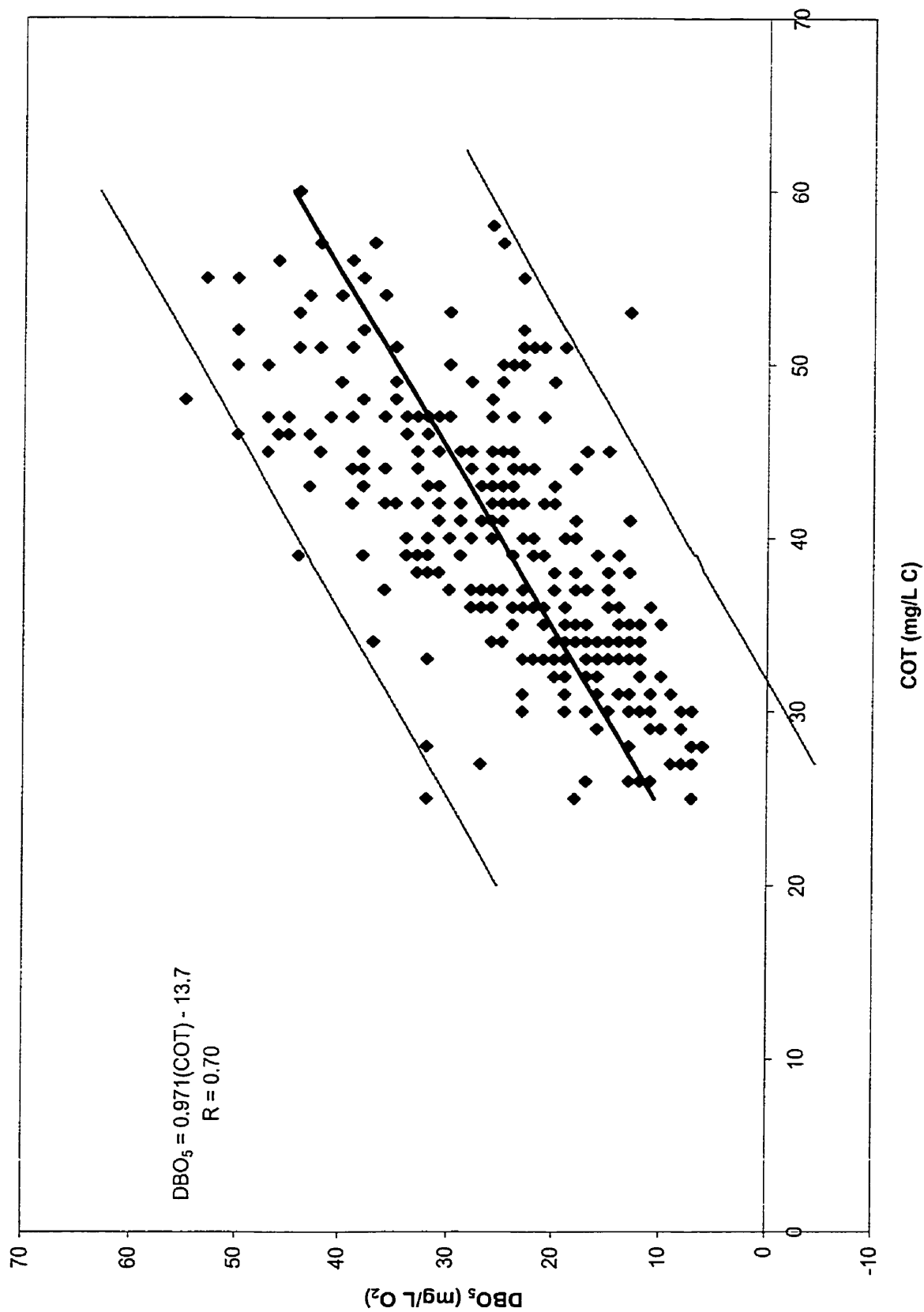
4.7.2 Estimation de DBO₅

L'analyse de l'ensemble des données COT, DCO, DBO_{5-exp.} et DBO_{5-préd.} présentées au graphique 14 est assez déconcertante puisque les valeurs attribuées au carbone organique total sont supérieures à celles des DBO₅ expérimentale et prédite, alors que le rapport théorique DBO₅/COT de 1,85 prévoit tout juste le contraire. Bien que les valeurs COT, DBO_{5-exp.} et DBO_{5-préd.} suivent à peu près les mêmes fluctuations. Le fait d'observer une inversion dans les teneurs COT et DBO₅ présage une anomalie importante dans la valeur DBO₅ qui serait sous estimée. D'ailleurs le rapport DBO₅/COT et DCO/DBO₅ sont de 0,545 et 6,591 comparativement à 1,2 et 2,1 pour les autres papetières. Quant au rapport DCO/COT à 4,04 alors que la valeur théorique est de 2,66 laisse croire que DCO est surestimée. C'est ce que laisse aussi sous-entendre l'allure des données du graphique 14.

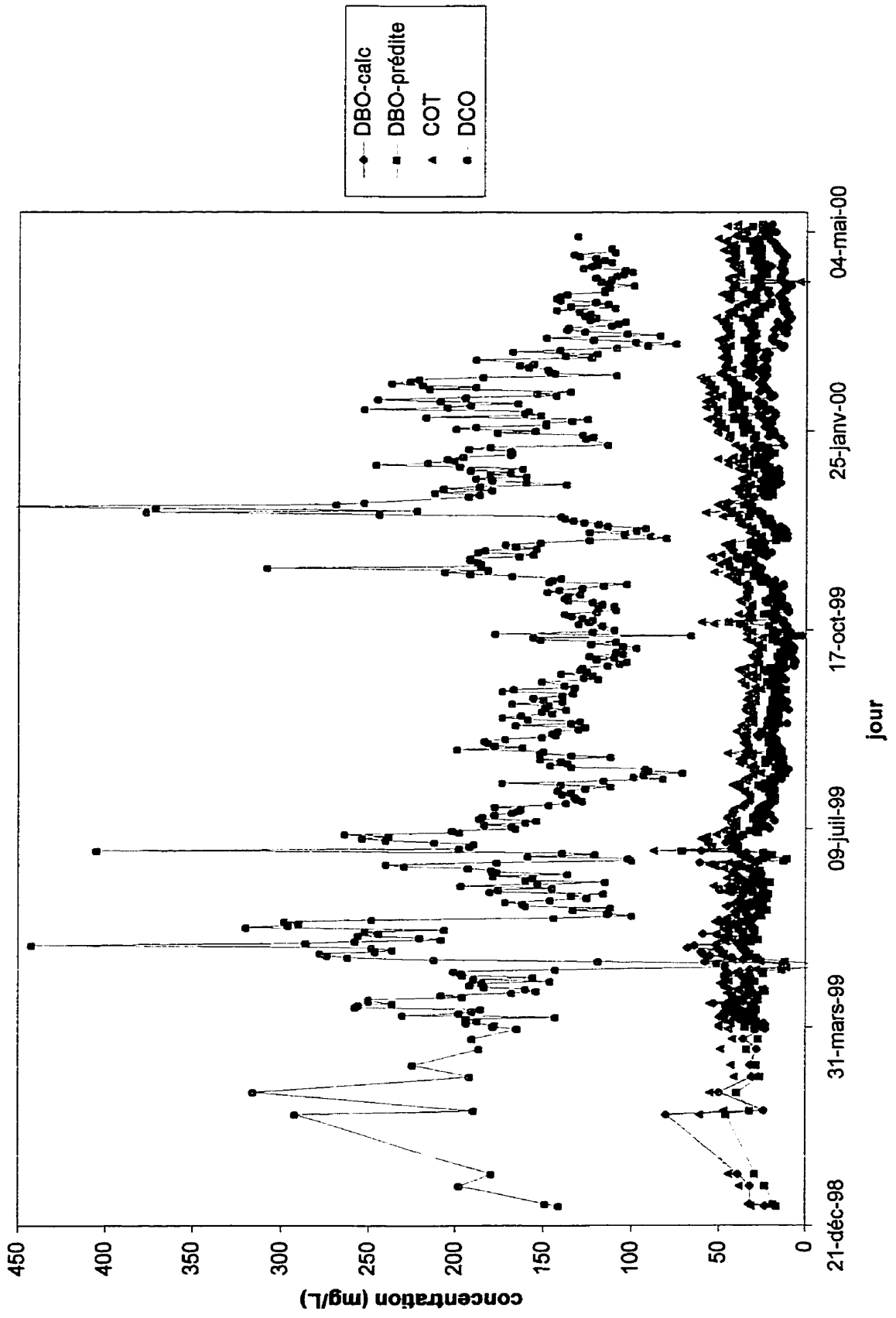
4.7.3 Courbe de l'évolution de la DBO

Encore une fois c'est la courbe d'évolution de la DBO qui peut confirmer les anomalies observées. Cette courbe est donnée au graphique 15. On constate à l'évidence que la valeur de la DBO mesurée après cinq jours n'est absolument pas révélatrice de la situation de la matière organique biodégradable dans cette eau usée industrielle. La corrélation DBO_5 vs COT n'a donc pas de signification réelle et que toute tentative de prédire la DBO_5 est ici très illusoire. Autant d'ailleurs que d'utiliser la valeur de la DBO_5 expérimentale pour suivre la situation dans cet effluent. Le plateau de consommation d'oxygène n'est même pas atteint après 20 jours alors qu'il y a toujours consommation d'oxygène. La valeur DBO_5 ne représente que seulement 19% de la DBO_{ultime} . La valeur DBO_5 est nettement sous-évaluée ici et elle confirme les rapports DBO_5/COT et DCO/DBO_5 aberrants que nous avons obtenus.

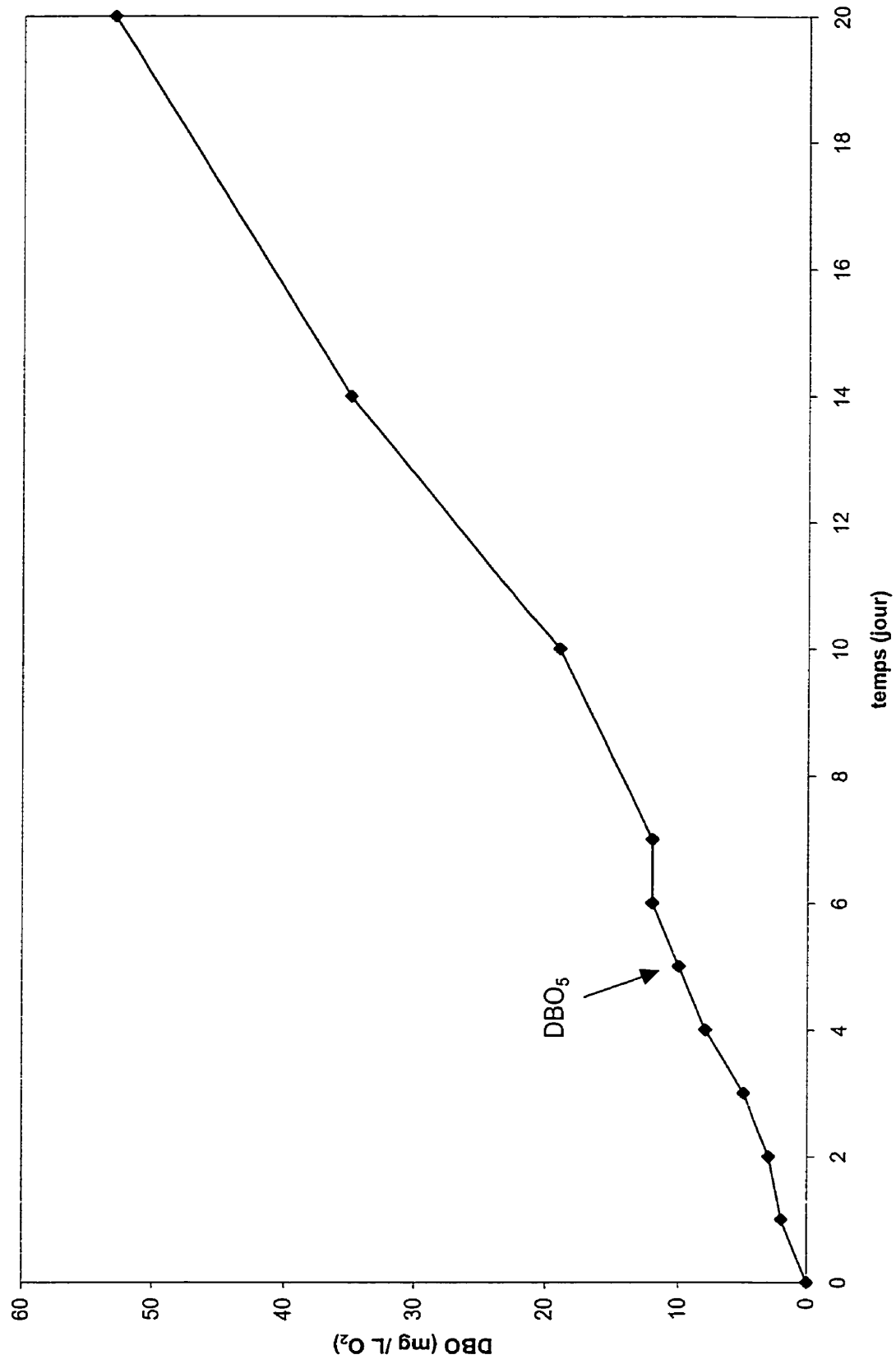
Graphique 13: Corrélation entre DBO₅ et COT à l'effluent final de la papetière D



Graphique 14: Variation temporelle des paramètres COT, DCO et DBO₅ à l'effluent final de la papetière D



Graphique 15: Courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours à l'effluent final de la papetière D



4.8 Résumé des corrélations

On note trois papetières où la corrélation entre DBO_5 et COT est très forte, ce sont les cas de l'effluent final des papetières B et C et la sortie primaire de la papetière A. Il y a également une bonne corrélation entre DBO_5 et COT pour la papetière D, alors qu'il n'y a pas de corrélation pour l'effluent final de la papetière A. Cette situation n'est pas étonnante étant donné les rapports DCO/COT, DBO_5 /COT et DCO/ DBO_5 et la courbe de la DBO_{20} qui s'écartent toutes des valeurs attendues. Le tableau 18 résume les résultats des corrélations. On y trouve le nombre de données, les données aberrantes éliminées, l'équation de régression linéaire, le coefficient de corrélation (R), si la courbe de DBO_{20} expérimentale obtenue est semblable à la courbe théorique et s'il y a une corrélation importante entre DBO_5 et COT.

Tableau 18 : Données relatives aux corrélations entre DBO_5 et COT

Papetière	Nb données	Données aberrantes	Régression linéaire*	R	DBO_{20} théorique	Corrélation
A – sortie primaire	306	7	$y = 1,101x + 184$	0,84	Oui	Oui
A – effluent final	303	11	$y = 0,054x + 20,0$	0,25	Non	Non
B – effluent final	318	0	$y = 2,118x - 7,85$	0,98	Oui	Oui
C – sortie primaire	316	3	$y = 1,107x + 60,5$	0,78	Oui	Oui
D – effluent final	312	14	$y = 0,971x - 13,7$	0,70	Non	Oui

* $y = DBO_5$ et $x = COT$

Il est intéressant de noter que dans tous les cas étudiés, on dispose de plus de 300 données expérimentales et que très peu d'entre elles ont été jugées aberrantes statistiquement ou chimiquement puis éliminées. Ceci implique que le modèle linéaire utilisé était approprié lorsque les corrélations sont fortes. Ensuite la courbe d'évolution de la DBO après vingt jours s'apparente très bien à la courbe théorique de consommation d'oxygène pour les eaux usées identifiées sortie primaire des papetières A et C et effluent final de la papetière B. Cette courbe est très différente de l'effluent final de la papetière A et D. En effet, la consommation d'oxygène ne débute qu'après 8 à 10 jours d'incubation et elle se poursuit longtemps après. Ceci implique que la DBO₅ expérimentale est sous-estimée dans ces deux effluents finals.

La corrélation entre DBO₅ et COT pour la papetière B – effluent final est très forte avec $R = 0,98$ de même que les rapports entre DBO₅-DCO-COT et les courbes de DBO₂₀ sont presque identiques aux données théoriques. Il y a là une situation idéale croyons nous pour estimer la DBO₅ à l'aide de la mesure simple et rapide du COT. C'est la seule papetière parmi celles étudiées où le traitement secondaire consiste en une recirculation des eaux de procédé et où la matrice aqueuse est très peu chargée. En effet, comme présenté au chapitre II, tous les paramètres analysés pour caractériser la matrice, même les acides résiniques et gras, montrent des concentrations très faibles ou nulles.

La situation de l'effluent final de la papetière A est toute autre puisqu'il n'y a pas de corrélation entre DBO₅ et COT. À cet endroit, le traitement secondaire utilisé pour épurer les eaux usées consiste en un traitement de boues activées. La matrice est beaucoup plus chargée cette fois comme la courbe de la DBO₂₀ indique que la consommation d'oxygène ne débute qu'après dix jours d'incubation seulement, ceci implique que la flore microbienne a besoin de plusieurs jours d'acclimatation

à ce milieu avant de commencer à s'attaquer à la matière organique biodégradable.

Conclusion

Dans le cadre de cette étude, nous avons tenté d'établir des corrélations entre la demande biochimique en oxygène (DBO_5) et le carbone organique total (COT) mesurés dans les eaux usées de quatre papetières du Québec. Elles sont nommées ici papetières A, B, C et D en raison d'exigence de confidentialité. On sait que les papetières sont soumises à faire un contrôle journalier de la DBO_5 puisque cette mesure donne la concentration en matière organique biodégradable dans leurs eaux usées. Une augmentation de la DBO_5 implique une augmentation de la matière organique biodégradable et donc de l'activité des microorganismes dans l'eau, d'où une diminution de l'oxygène dissous. On sait qu'une carence en oxygène dissous peut causer jusqu'à la mort du milieu aquatique. Donc il est très important pour ces entreprises de maintenir de façon constante des concentrations aussi faibles que possible en matière organique et plus particulièrement de la forme biodégradable.

La mesure de la DBO_5 est non seulement très longue à faire mais il est aussi connu depuis longtemps que le résultat n'est pas fiable. Plusieurs facteurs peuvent influencer en effet le résultat de la DBO_5 . Nous croyons qu'il est important de trouver une nouvelle façon d'évaluer la valeur DBO_5 ou encore de la remplacer

par un autre paramètre qui serait facile à mesurer et qui serait représentatif de la situation.

L'analyse du carbone organique total (COT) nous semble une très bonne alternative. Il suffit de 30 minutes pour faire l'analyse et le résultat est juste. Il n'y a pas d'interférence pour cette analyse et le seul inconvénient connu est qu'il n'est pas possible de doser la matière organique volatile, ce que ne permet pas non plus la mesure de la DCO et de la DBO₅. L'appareil utilisé est un Shimadzu modèle TOC-5000A avec chambre de combustion à 680°C munie d'un catalyseur de platine et suivie d'un analyseur infrarouge non-dispersif. Cet appareil permet une meilleure limite de détection et les résultats sont évidemment beaucoup plus justes que ceux de la DBO₅.

La matrice des échantillons de ces eaux usées a été analysée chimiquement. L'aluminium, le zinc, le fer, le manganèse, le nitrite-nitrate et l'azote ammoniacal ont été observés à des concentrations assez faibles, tout au moins à un niveau qui n'interfère pas avec la mesure DBO₅. Même les acides résiniques et gras que l'on observe pour toutes les papeteries sont en concentrations assez faibles quoique variables d'un endroit à l'autre.

Les analyses de DBO₅, DCO et COT ont été faites pendant plus d'un an sur un total de plus de 300 échantillons analysés par papetière. Les corrélations entre DBO₅ et COT ont été calculées pour chacune des eaux usées étudiées et vu le nombre de données nous croyons que ces corrélations sont caractéristiques de chaque milieu. Des procédures du progiciel SAS ont été utilisées pour déterminer et valider les corrélations obtenues. Ce progiciel a permis de calculer la variance des données, le coefficient de corrélation (R), l'équation de la droite de régression linéaire et les résidus sur les DBO₅ prédites. Par la suite, les valeurs aberrantes

ont été ciblées et éliminées des résultats pour obtenir une estimation de la DBO_5 la plus précise possible.

Une représentation graphique de toutes les données de $DBO_{5\text{-exp}}$, $DBO_{5\text{-préd}}$, DCO et COT dans le temps a été tracée. Puis, la courbe d'évolution de la DBO pendant vingt jours a été établie pour déterminer la validité de la mesure DBO_5 . Le tableau 18 présente les résultats des corrélations obtenus.

On remarque qu'il existe une corrélation très forte entre DBO_5 et COT pour la papetière A – sortie primaire, papetière B – effluent final et C – sortie primaire, avec $R = 0,84$; $0,98$ et $0,78$ respectivement. Les rapports DBO_5/COT sont tous rapprochés ($1,00$; $0,93$ et $1,23$ respectivement). Les courbes de DBO après vingt jours sont semblables à la courbe théorique où $DBO_5 = 77\% DBO_{20}$. L'estimation de la valeur DBO_5 par COT est toujours près de la DBO_5 expérimentale. Ainsi, dans ces trois cas, la corrélation entre la DBO_5 et le COT est excellente et nous estimons qu'elle peut être utilisée pour prédire et même remplacer la DBO_5 .

Dans les cas de l'effluent final de la papetière D, malgré qu'il existe une corrélation acceptable avec une valeur de $R = 0,70$ le rapport DBO_5/COT est beaucoup plus faible comparativement à ceux obtenus pour les effluents finals des papetières A et B et la sortie primaire de la papetière C. De plus, l'allure de l'évolution de la DBO_{20} montre clairement que la consommation d'oxygène débute lentement et qu'elle continue toujours d'augmenter, même après 20 jours d'incubation. Ceci prouve que la mesure DBO_5 n'a pas de signification et qu'il est illusoire de vouloir la prédire.

Finalement, le cas de la papetière A – effluent final où $R = 0,25$, le rapport DBO_5/COT de $0,12$ et l'allure de la DBO_{20} qui montre que la réelle consommation d'oxygène ne débute qu'après dix jours d'incubation est un autre

cas intéressant en ce sens qu'il est préférable de songer à remplacer le paramètre DBO_5 plutôt que de tenter de la prédire. En fait, la mesure de la DBO_5 est nettement sous-estimé et elle ne représente pas la quantité de matière organique biodégradable contenue réellement dans cet effluent. Le résultat de la DBO_5 n'a aucune signification pour ces échantillons.

Ainsi, nous avons fait la preuve que la mesure DBO_5 est une méthode inappropriée dans bien des cas pour établir la concentration en matière organique biodégradable rejetée par les papetières. Nous pensons plutôt que la mesure du carbone organique total reflète mieux la situation de la qualité des eaux résiduaires de cette industrie. En effet, à partir des corrélations entre la mesure de la DBO_5 et celle du COT, il est possible de prédire les résultats de DBO_5 voire même remplacer la mesure de la DBO_5 par la mesure du COT.

Les travaux à venir devraient porter sur un grand ensemble de cas d'eaux usées des papetières pour tenter de mettre en évidence des tendances qui devraient normalement se dégager quant à la qualité des effluents selon le type de production et le procédé d'épuration, et la crédibilité que l'on doit accorder à la mesure DBO_5 quant à l'indication qu'elle nous donne sur la situation de la matière organique biodégradable dans les effluents.

Bibliographie

1. www.aifq.qc.ca/français/industrie
2. Flynn F., *Amélioration des performances environnementales au niveau des effluents dans le secteur des pâtes et papiers 1981-1997*, Vecteur Environnement, 1988, **31**, p. 37-40.
3. Owen M., Riebel P., *Obtaining reliable BOD₅ data for regulatory reporting and treatment operation*, Pulp and Paper Canada, 1997, **98**, p. 60-63.
4. Rogozinska D., Jarmakowicz-Bartkowiak D., *Biodegradability of municipal wastewater organic contaminants*, Environment Protection Engineering, 1986, **12**, p. 35-49.
5. Khan E., King S., Babcock R., Stenstrom M.K., *Factors influencing biodegradable dissolved organic carbon measurement*, Journal of environmental engineering, 1999, **125**, p. 514-521.
6. Reuter V., Gaillard T., Praet E., Vassel J.L., *Potentialités des bioélectrodes et des bioréacteurs à biomasse fixée pour l'estimation rapide de la DBO*, Revue des sciences de l'eau, 1996, **4**, p. 435-455.
7. Vassel J.L., Warnier P., Jupsin H., Schrobiltgen P., *Automatisation et comparaison de différentes méthodes respirométriques d'estimation rapide de la DBO*, Revue des sciences de l'eau, 1991, **4**, p. 415-435.
8. Riedel K., Lange K.P., Stein H.J., Kuhn M., Ott P., Scheller F., *A microbial sensor for BOD*, Water Research, 1990, **24**, p. 883-887.
9. Reynolds D., Ahmad S.R., *Rapid and direct determination of wastewater BOD values using a fluorescence technique*, Water Research, 1997, **31**, p. 2012-2018.
10. Brookman S.K.E., *Estimation of biochemical oxygen demand in slurry and effluents using ultra-violet spectrophotometry*, Water Research, 1997, **31**, p. 372-374.
11. Frias J., Ribas F., Lucena F., *A method for the measurement of biodegradable organic carbon in waters*, Water Research, 1992, **26**, p. 255-258.

12. Frias J., Ribas F., Lucena F., *Comparaison of methods for the measurement of biodegradable organic carbon and assimilable organic carbon in water*, Water Research, 1995, **29**, p. 2785-2788.
13. Rodriguez G., *Rapid determination of wastewater pollution by potentiometry*, Journal of Environmental Science and Health, 2000, **A35**, p. 203-217.
14. Masmoudi R., *Rapid prediction of effluent biochemical oxygen demand for improved environmental control*, TAPPI Journal, 1999, **82**, p. 111-119.
15. Sim T.S., Ng W.J., Ong S.L., Ng K.Y., Ramasamy M., Tan K.N., *Potential application of biophysical interrelationships for faster evaluation of sequencing batch reactor effluent quality*, Environmental toxicology and water quality, 1994, **9**, p. 25-31.
16. Hill D.R., Spiegel S.J., *Characterization of industrial wastes by evaluating BOD, COD and TOC*, Journal of waste pollution control federal, 1980, **52**, p. 2704-2708.
17. Dawson M.W., Daniel J.E., *Monitoring final mill effluent by TOC*, Australian society of sugar cane technologist's conference (17th), 1995, p. 265-269.
18. Lavallée H.C., Rouisse L., Paradis R., *Caractérisation des effluents des usines de pâtes et papiers du Québec localisées sur le fleuve*, Sciences et techniques de l'eau, 1992, **11**, p. 501-510.
19. Riebel P., *Nutrients in mill effluents : an update*, Pulp and paper Canada, 1999, **5**, p. 9.
20. Qian Z., Tan T.C., *BOD measurement in the presence of heavy metal ions using a thermally-killed-bacillus subtilis biosensor*, Water Research, 1999, **33**, p. 2923-2928.
21. Khan E., Babcock R.W., Suffet I.H., Stenstrom M.K., *Method development for measuring biodegradable organic carbon in reclaimed and treated wastewaters*, Water Environment Research, 1998, **70**, p.1025-1032.
22. Udeni A.H.A., Gunawardena H.D., Amaramali J.Y.N., *Correlation between biochemical oxygen demand (BOD) and chemical oxygen demand (COD) for different industrial waste waters*, Journal of the national science council of Sri Lanka, 1999, **21**, p.259-266.

23. Chandler R., O'Shaughnessy J.C., Blanc F.C., *Pollution monitoring with total organic carbon analysis*, Journal of water pollution control federal, 1976, **48**, p. 2791-2803.
24. Mittal S.K., Ratra R.K., *Toxic effect of metal ions on biochemical oxygen demand*, Water Research, 2000, **34**, p. 147-152.
25. El-Rehaili A., *Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination*, Water Research, 1995, **29**, p. 1571-1577.
26. Leclair G., Desjardins R., Brière F., Millette L., Dagenais D., *Effet des chlorures sur la mesure de la DCO*, Sciences et techniques de l'eau, 1987, **20**, p. 131-135.
27. Belkin S., Brenner A., Abeliovich A., *Effect of inorganic constituents on chemical oxygen demand-I. Bromides are unneutralizable by mercuric sulfate complexation*, Water Research, 1992, **26**, p. 1577-1581.
28. Kang Y.W., Cho M., Hwang K., *Correction of hydrogen peroxide interference on standard chemical oxygen demand test*, Water Research, 1999, **33**, 1247-1251.
29. Baker J.R., Milke M.W., Mihelcic J.R., *Relationship between chemical and theoretical oxygen demand for specific classes of organic chemicals*, Water Research, 1999, **33**, p. 327-334.
30. Cloutier R.G., Dubé J., *An evaluation of fresh water sediments contamination : the Lachine canal sediments case, Montréal, Canada. Part I : Quality Assessment*, Water, Air, and Soil Pollution, 1998, **102**, p. 259-279.
31. Littell R.C., Freund R.J., Spector P.C., *SAS System for Linear Models*, 3^eEd, 1991, USA.

Références bibliographiques

Gouvernement du Québec, Ministère de l'Environnement et de la Faune, Direction des politiques du secteur industriel, Service de l'assainissement des eaux, (1996) *Bilan annuel de conformité environnementale, secteur des pâtes et papiers 1996*, Québec

Eaton A., Clesceri L., (2000) *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 20th edition.

Direction des laboratoires du ministère de l'Environnement et de la Faune, (1995) *Guide des procédures, Assurance et contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie*, publication du Québec, 1995.

Eckenfelder W.W., (1981) *Water quality engineering*, NY, USA.

Tardat-Henry M., Beaudry J., (1984) *Chimie des eaux*, Québec.

Shimadzu Corporation, *Instruction manual, total carbon analyzer model TOC-5000A*,

Myers R.H., (1989) *Classical and modern regression with applications*, 2^e ed., USA

Roques H., (1979) *Fondements théoriques du traitement biologique des eaux*, vol. 1, Paris, p. 1-125.

Doré M., (1989) *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Paris.

Moore J.W., Moore E.A., (1976) *Environmental chemistry*, London

Nemerow N.L., (1978) *Industrial water pollution, Origins, Characteristics and treatment*, USA.

Edde H., (1984) *Environmental control for pulp and paper mills*, NJ, USA

FAO-129, (1996) *Environmental impact assessment and environmental auditing in the pulp and paper industry*, USA.

Sjostrom E., (1993) *Wood chemistry – Fundamentals and applications*, 2^e ed, USA.

Hon D. N., Shiraishi N., (1991) *Wood and Cellulosic chemistry*, USA.

Annexe

Cette annexe présente le cheminement suivi pour identifier les valeurs aberrantes et obtenir les corrélations voulues. Le tableau 19 montre toutes les données de DBO₅, DCO et COT recueillies pour la sortie primaire de la papetière A. Le graphique 16 présente la corrélation entre DBO₅ et COT obtenue avec toutes les données du tableau 19. Les triangles rouges correspondent aux valeurs statistiquement aberrantes et le cercle rose indique une valeur chimiquement aberrante. En effet, il est douteux de trouver des valeurs DBO₅ = 160 mg/L et COT = 140 mg/L à la papetière A – sortie primaire lorsque la moyenne des valeurs est 1600 et 1300 mg/L respectivement.

Les résultats obtenus à l'aide du programme SAS sont présentés à partir de la page 102. Tout d'abord le nombre de données, la moyenne, le maximum, le minimum, l'écart-type et la variance sont présentés pour chacune des variables ($x_1 = \text{DBO}_5$, $x_2 = \text{DCO}$ et $x_3 = \text{COT}$). Ensuite la distribution des données est montrée sur des histogrammes et des graphiques. Le coefficient de corrélation (R) et la régression linéaire ($y = mx + b$) sont calculés pour chacune des corrélations. La valeur prédite de DBO₅, l'erreur standard sur cette valeur et les intervalles d'acceptabilité de la prédiction sont présentés. C'est à partir de ces calculs qu'il

est possible de montrer sur le graphique les intervalles de confiance. La valeur résiduelle et le résidu de student entre la $DBO_{5\text{-exp}}$ et la $DBO_{5\text{-préd}}$ sont calculés. Ceux-ci permettent de déterminer les valeurs statistiquement aberrantes. Un résidu de student plus grand ou égal à ± 2 est considéré statistiquement aberrant.

Pour déclarer une valeur aberrante, il faut que le résultat soit d'abord chimiquement aberrant. Donc il y a certaines valeurs statistiquement aberrantes qui sont conservées pour la corrélation puisqu'elles ne sont pas chimiquement aberrantes. Le graphique 17 est enfin obtenu lorsque toutes les valeurs aberrantes sont éliminées. Celui-ci représente la corrélation entre les valeurs de DBO_5 et COT pour la papetière A – sortie primaire. C'est cette corrélation qui est ensuite utilisée pour prédire la valeur DBO_5 à partir du résultat de la mesure COT.

Tableau 19 : Données brutes pour la papetière A – sortie primaire

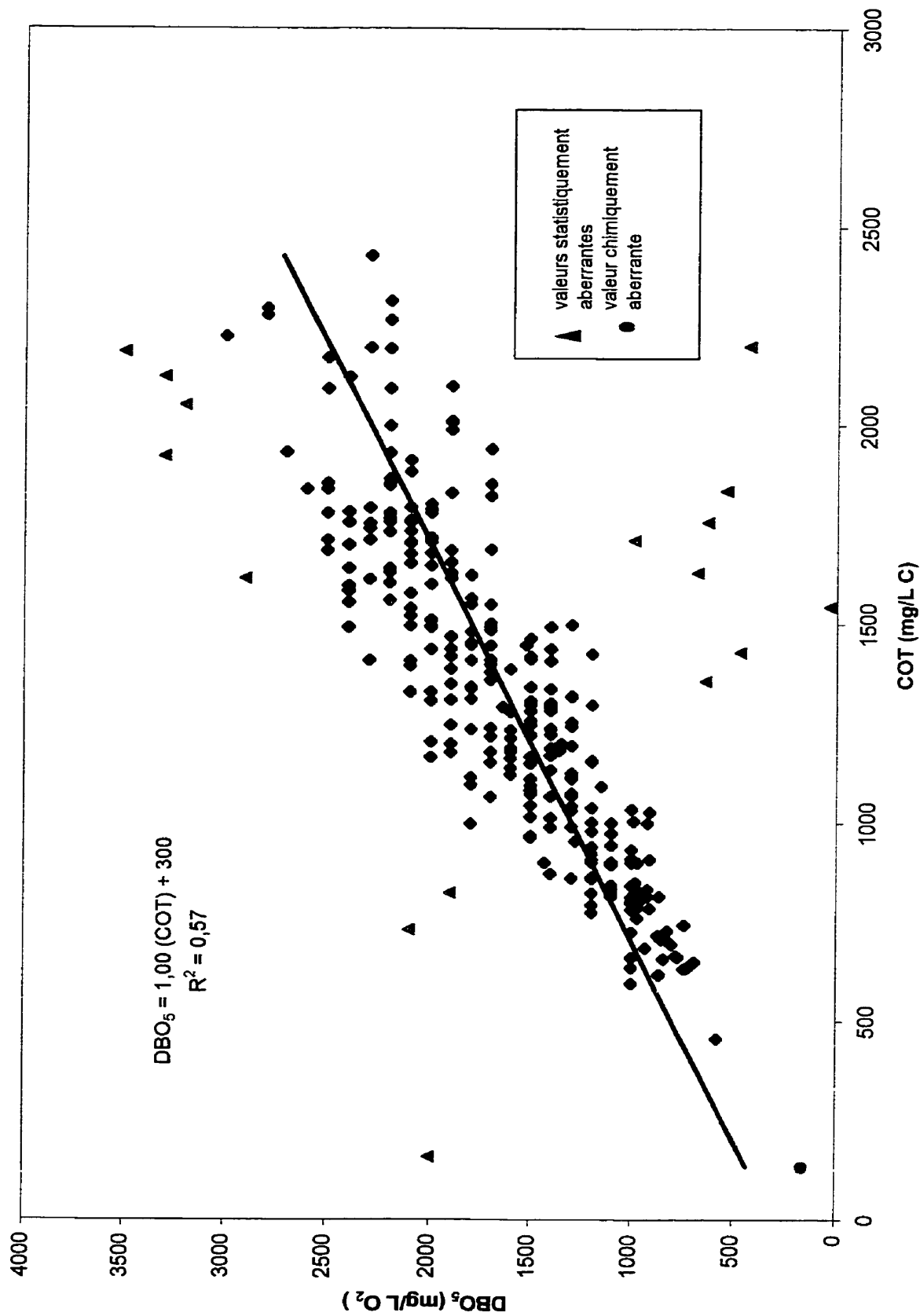
Date	DBO ₅	DCO	COT	Date	DBO ₅	DCO	COT	Date	DBO ₅	DCO	COT
13-01-99	160	680	135	12-04-99	1900	3850	1388	09-05-99	2200	3750	1766
07-02-99	2200	5550	1732	13-04-99	1700	3150	1153	10-05-99	2000	4300	1495
14-02-99	2200	4500	1631	14-04-99	1900	3850	1420	11-05-99	2000	4900	1509
20-02-99	2100	4850	730	15-04-99	640	7850	1357	12-05-99	1800	4900	1339
26-02-99	1900	5250	1989	16-04-99	470	4200	1429	13-05-99	1400	4150	1237
27-02-99	1900	5300	1831	17-04-99	680	4550	1630	14-05-99	1400	3580	1238
08-03-99	1700	5200	1689	18-04-99	630	3850	1756	15-05-99	1500	4450	1152
15-03-99	740	2440	743	19-04-99	540	5300	1836	16-05-99	1300	3500	1116
18-03-99	730	2080	634	20-04-99	990	4800	1711	17-05-99	1500	4550	1222
19-03-99	720	1960	638	21-04-99	1200	5000	1426	18-05-99	1200	3120	941
20-03-99	960	2620	826	22-04-99	2500	5250	1780	19-05-99	1300	3080	861
21-03-99	1200	3140	908	23-04-99	2300	4750	1712	06-06-99	800	2300	694
22-03-99	1500	3120	965	24-04-99	2400	4900	1700	07-06-99	820	2260	728
23-03-99	1100	3460	975	25-04-99	2300	5400	1793	08-06-99	780	2120	665
24-03-99	1100	2540	833	26-04-99	2400	4800	1641	09-06-99	1000	2400	596
27-03-99	1100	3020	902	27-04-99	1400	3350	989	10-06-99	850	2640	706
01-04-99	1200	3000	923	28-04-99	2100	4400	1496	11-06-99	980	3170	850
02-04-99	1300	3460	1032	29-04-99	1900	4200	1629	12-06-99	1100	3200	895
03-04-99	1400	3840	1189	30-04-99	2200	3450	1849	13-06-99	920	2440	832
04-04-99	1200	3600	1158	01-05-99	1800	4150	1454	14-06-99	920	2860	815
05-04-99	1500	3720	1151	02-05-99	2100	5800	1734	15-06-99	1000	3060	900
06-04-99	1300	3700	1111	03-05-99	2100	7000	1757	16-06-99	1400	3560	873
07-04-99	1600	3880	1235	04-05-99	2100	6184	1578	17-06-99	1100	3360	944
08-04-99	2100	4550	1540	05-05-99	2300	3600	1613	18-06-99	1400	3840	1134
09-04-99	2100	4300	1408	06-05-99	1900	4060	1310	19-06-99	1700	4260	1411
10-04-99	2000	4100	1511	07-05-99	2500	6550	1713	20-06-99	1700	4330	1447
11-04-99	2000	5250	1437	08-05-99	2300	4350	1754	21-06-99	1700	3800	1240

Date	DBO ₅	DCO	COT	Date	DBO ₅	DCO	COT	Date	DBO ₅	DCO	COT
22-06-99	1600	3900	1190	20-07-99	1500	3420	1168	18-08-99	1800	4080	1115
23-06-99	1800	4100	1236	21-07-99	970	2600	787	19-08-99	1600	3940	1181
24-06-99	2100	4350	1330	22-07-99	860	2440	619	20-08-99	1400	3740	1068
25-06-99	2000	4750	159	23-07-99	740	2950	633	21-08-99	1500	3900	1111
26-06-99	1900	4750	1470	24-07-99	690	2300	650	22-08-99	1500	4040	1084
27-06-99	2100	5100	1677	25-07-99	770	2320	663	23-08-99	1500	3880	1083
28-06-99	2200	8950	1778	26-07-99	810	2680	699	24-08-99	1500	3980	1095
29-06-99	2200	5300	1758	27-07-99	870	2460	717	25-08-99	1500	3960	968
30-06-99	2200	5200	1641	28-07-99	1100	2500	834	26-08-99	1300	3400	1038
26-06-99	34	560	1544	29-07-99	1100	2820	817	27-08-99	1400	3750	1188
01-07-99	2400	3750	1757	30-07-99	1100	2800	899	28-08-99	1300	4150	1125
02-07-99	2100	3900	1706	31-07-99	1000	—	799	29-08-99	1400	4350	1224
03-07-99	2100	4300	1794	01-08-99	990	2920	785	30-08-99	1300	4800	1318
04-07-99	2100	4200	1704	02-08-99	1000	3540	910	31-08-99	990	3300	1004
05-07-99	2100	5100	1521	03-08-99	850	2700	707	01-09-99	910	4200	1027
06-07-99	1200	1920	775	04-08-99	840	2480	657	02-09-99	1200	2880	864
07-07-99	2000	3800	1307	05-08-99	1000	2400	782	03-09-99	1200	2740	901
08-07-99	1300	6250	1067	06-08-99	1000	3360	814	04-09-99	1100	2560	844
09-07-99	1900	6200	1616	07-08-99	1000	2740	803	05-09-99	1100	3260	1001
10-07-99	2400	5100	1555	08-08-99	970	3100	761	06-09-99	1900	5250	1468
11-07-99	1700	5250	1180	09-08-99	1000	3080	636	07-09-99	2200	5550	1781
12-07-99	1900	5300	1627	10-08-99	1000	3400	843	08-09-99	2300	6300	1742
13-07-99	1700	4650	1360	11-08-99	1200	3340	980	09-09-99	1900	4800	1656
14-07-99	1600	4650	1388	12-08-99	1500	1190	1074	10-09-99	2000	5400	1678
15-07-99	1900	3400	1200	13-08-99	1700	7550	1066	11-09-99	2100	5000	1762
16-07-99	1700	2740	1381	14-08-99	1700	10250	1218	12-09-99	2000	5050	1600
17-07-99	1600	3920	1280	15-08-99	1600	9850	1139	13-09-99	2000	5400	1330
18-07-99	1400	3560	1171	16-08-99	1600	5250	1123	16-09-99	1900	3700	823
19-07-99	1800	3220	998	17-08-99	860	2560	617	17-09-99	1800	3540	1097

Date	DBO ₅	DCO	COT	Date	DBO ₅	DCO	COT	Date	DBO ₅	DCO	COT
18-09-99	2400	4750	1597	17-10-99	930	2140	685	15-11-99	2200	4100	1853
19-09-99	2500	5000	1686	18-10-99	1000	2220	725	16-11-99	2200	5050	1866
20-09-99	2300	4700	1409	19-10-99	970	2500	808	17-11-99	2400	840	1783
21-09-99	2400	4950	1584	20-10-99	1100	2480	816	18-11-99	1900	6400	2008
22-09-99	2900	5100	1616	21-10-99	960	2520	804	19-11-99	1900	8500	2012
23-09-99	1900	6400	1686	22-10-99	1100	2980	896	20-11-99	1700	6150	1823
24-09-99	2000	5250	1713	23-10-99	910	2640	908	21-11-99	1700	6200	1853
25-09-99	2000	5000	1647	24-10-99	860	2540	815	22-11-99	1700	7450	1941
26-09-99	1800	4750	1552	25-10-99	980	2780	824	23-11-99	1200	4650	1154
27-09-99	1800	4650	1623	26-10-99	580	1470	457	24-11-99	1700	4850	1550
28-09-99	1800	4700	1625	27-10-99	1200	2760	860	25-11-99	2300	7650	2196
29-09-99	2200	4650	1560	28-10-99	970	2840	900	26-11-99	2200	7600	2314
30-09-99	2100	5250	1396	29-10-99	920	2800	1000	27-11-99	2300	6950	2428
01-10-99	2000	5500	1708	30-10-99	1300	3100	1243	28-11-99	2200	7250	2266
02-10-99	2000	5700	1780	31-10-99	1200	3200	824	29-11-99	2200	5550	2194
03-10-99	2000	5450	1789	01-11-99	1700	3800	1494	30-11-99	1900	6250	2100
04-10-99	2100	5600	1653	02-11-99	1500	4050	1413	01-12-99	2500	6900	2172
05-10-99	2100	5400	1329	03-11-99	1800	3900	1410	02-12-99	2800	6850	2296
06-10-99	2700	6300	1934	04-11-99	3500	6600	2186	03-12-99	2600	5950	1841
07-10-99	2500	5750	1856	05-11-99	2800	7000	2280	04-12-99	2000	4550	1492
08-10-99	2400	5750	1492	06-11-99	430	6550	2200	05-12-99	1800	4300	1448
09-10-99	2500	9400	1841	07-11-99	3000	2780	2226	06-12-99	1700	4550	1399
10-10-99	2200	4800	1604	08-11-99	3300	6250	1922	07-12-99	1800	4250	1481
11-10-99	1600	3800	1164	09-11-99	3300	6250	2124	08-12-99	2000	7250	1165
12-10-99	1900	3900	1351	10-11-99	3200	5950	2052	09-12-99	1400	4750	1303
13-10-99	2000	3900	1205	11-11-99	2200	4950	2094	10-12-99	1400	5050	1439
14-10-99	1900	3800	1178	12-11-99	2500	4500	2094	11-12-99	1400	4650	1494
15-10-99	1200	2520	793	13-11-99	2400	5150	2122	12-12-99	1300	4250	1320
16-10-99	1000	1880	661	14-11-99	2200	4050	1931	13-12-99	1300	4550	991

Date	DBOs	DCO	COT	Date	DBOs	DCO	COT
14-12-99	1300	4600	1499	09-01-00	2200	6086	1999
15-12-99	1400	4650	1408	10-01-00	2100	6437	1913
16-12-99	1300	7539	1116	11-01-00	2000	6001	1802
17-12-99	1200	5342	1002	12-01-00	2000	5410	1718
18-12-99	1300	4851	1194	13-01-00	1400	4774	1291
19-12-99	1400	4223	1297	14-01-00	1500	3935	1308
20-12-99	1500	4918	1299	15-01-00	1700	4622	1502
21-12-99	910	2849	784	16-01-00	1500	3841	1343
22-12-99	1500	3837	1016	17-01-00	1500	4232	1419
23-12-99	1700	3907	1486	18-01-00	1500	4460	1465
24-12-99	1900	4517	1438	19-01-00	1800	4554	1566
25-12-99	1900	4282	1247	20-01-00	1350	3326	1199
26-12-99	1800	4255	1313	21-01-00	1000	2360	933
27-12-99	1500	3593	1282	22-01-00	1640	3897	1293
28-12-99	1300	2048	1254	23-01-00	1520	3746	1448
29-12-99	1500	1812	1249	24-01-00	1150	2978	1092
30-12-99	1800	1812	1343	25-01-00	1360	3287	1183
31-12-99	1500	1852	1259	26-01-00	1430	2819	900
01-01-00	1300	1714	1195	27-01-00	1280	2544	954
02-01-00	1600	1901	1214	28-01-00	1300	2792	1075
03-01-00	1200	1697	1297	29-01-00	1300	2584	1042
04-01-00	1100	1387	824	30-01-00	1300	2840	1070
05-01-00	1000	1770	1035	31-01-00	1400	3120	1013
06-01-00	1200	3638	1039	01-02-00	1400	3784	1338
07-01-00	1500	4426	1045	02-02-00	1400	3888	1284
08-01-00	2100	6103	1883				

Graphique 16: Corrélation initiale entre DBO₅ et COT pour la papetière A - sortie primaire



Résultats statistique pour la papetière A - sortie primaire

The SAS System

Variable	N	Mean	Std Dev	Variance	Minimum
X1	306	1609.26	564.3720116	318515.77	34.0000000
X2	305	4197.16	1535.67	2358297.65	560.0000000
X3	306	1314.09	426.1394470	181594.83	135.0000000

Variable	Maximum
X1	3500.00
X2	10250.00
X3	2428.00

The SAS System

Univariate Procedure

Variable=X1=DBO5

Moments

N	306	Sum Wgts	306
Mean	1609.261	Sum	492434
Std Dev	564.372	Variance	318515.8
Skewness	0.269497	Kurtosis	0.1203
USS	8.896E8	CSS	97147309
CV	35.07025	Std Mean	32.263
T:Mean=0	49.87947	Pr> T	0.0001
Num ^= 0	306	Num > 0	306
M(Sign)	153	Pr>= M	0.0001
Sgn Rank	23485.5	Pr>= S	0.0001
W:Normal	0.978109	Pr<W	0.1016

The SAS System

Univariate Procedure

Variable=X1

Quantiles (Def=5)

100% Max	3500	99%	3200
75% Q3	2000	95%	2500
50% Med	1600	90%	2300
25% Q1	1200	10%	920
0% Min	34	5%	780
		1%	470
Range	3466		
Q3-Q1	800		
Mode	1500		

The SAS System
Univariate Procedure

Variable=X2=DCO

Moments

N	305	Sum Wgts	305
Mean	4197.161	Sum	1280134
Std Dev	1535.675	Variance	2358298
Skewness	0.714236	Kurtosis	1.264112
USS	6.0899E9	CSS	7.1692E8
CV	36.58843	Std Mean	87.93249
T:Mean=0	47.73162	Pr> T	0.0001
Num ^= 0	305	Num > 0	305
M(Sign)	152.5	Pr>= M	0.0001
Sgn Rank	23332.5	Pr>= S	0.0001
W:Normal	0.964838	Pr<W	0.0001

The SAS System
Univariate Procedure

Variable=X2

Quantiles (Def=5)

100% Max	10250	99%	8950
75% Q3	5050	95%	6950
50% Med	4080	90%	6200
25% Q1	3100	10%	2440
0% Min	560	5%	1960
		1%	1190
Range	9690		
Q3-Q1	1950		
Mode	5250		

The SAS System
Univariate Procedure

Variable=X2

Extremes

Lowest	Obs	Highest	Obs
560 (91)	8500 (231)
680 (1)	8950 (88)
840 (229)	9400 (190)
1190 (134)	9850 (137)
1387 (277)	10250 (136)

The SAS System
Univariate Procedure

Variable=X3

Moments

N	306	Sum Wgts	306
Mean	1314.088	Sum	402111
Std Dev	426.1394	Variance	181594.8
Skewness	0.180675	Kurtosis	-0.43888
USS	5.838E8	CSS	55386423
CV	32.42853	Std Mean	24.36077
T:Mean=0	53.9428	Pr> T	0.0001
Num ^= 0	306	Num > 0	306
M(Sign)	153	Pr>= M	0.0001
Sgn Rank	23485.5	Pr>= S	0.0001
W:Normal	0.97332	Pr<W	0.0117

The SAS System
Univariate Procedure

Variable=X3=COT

Quantiles (Def=5)

100% Max	2428	99%	2280
75% Q3	1630	95%	2094
50% Med	1297	90%	1853
25% Q1	989	10%	787
0% Min	135	5%	685
		1%	596
Range	2293		
Q3-Q1	641		
Mode	824		

The SAS System
Univariate Procedure

Variable=X3

Extremes

Lowest	Obs	Highest	Obs
135 (1)	2266 (240)
159 (85)	2280 (217)
457 (207)	2296 (244)
596 (69)	2314 (238)
617 (139)	2428 (239)

Correlation Analysis

3 'VAR' Variables: X1 X2 X3

Simple Statistics

Variable	N	Mean	Std Dev	Sum	Minimum	Maximum
X1	306	1609	564.3720	492434	34.0000	3500
X2	305	4197	1536	1280134	560.0000	10250
X3	306	1314	426.1394	402111	135.0000	2428

Correlation Analysis

Pearson Correlation Coefficients / Prob > |R| under Ho: Rho=0
/ Number of Observations

	X1	X2	X3
X1	1.00000 0.0 306	0.59356 0.0001 305	0.75361 0.0001 306
X2	0.59356 0.0001 305	1.00000 0.0 305	0.67703 0.0001 305
X3	0.75361 0.0001 306	0.67703 0.0001 305	1.00000 0.0 306

The SAS System

Model: MODEL1
Dependent Variable: X1

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F
Model	1	55172324.566	55172324.566	399.581	0.0001
Error	304	41974984.519	138075.60697		
C Total	305	97147309.085			

Root MSE	371.58526	R-square	0.5679
Dep Mean	1609.26144	Adj R-sq	0.5665
C.V.	23.09042		

The SAS System

Parameter Estimates

Variable	DF	Parameter Estimate	Standard Error	T for H0: Parameter=0	Prob > T
INTERCEP	1	297.715488	68.96465640	4.317	0.0001
X3	1	0.998065	0.04992945	19.990	0.0001

The SAS System

Obs	Dep Var X1	Predict Value	Std Err Predict	Lower95% Mean	Upper95% Mean	Lower95% Predict	Upper95% Predict
1	160.0	432.5	62.586	309.3	555.6	-309.0	1174.0
2	2000.0	456.4	61.461	335.5	577.3	-284.7	1197.5
3	580.0	753.8	47.776	659.8	847.8	16.6075	1491.1
4	1000.0	892.6	41.674	810.6	974.6	156.8	1628.4
5	860.0	913.5	40.775	833.3	993.8	177.9	1649.1
6	860.0	915.5	40.690	835.4	995.6	179.9	1651.1
7	740.0	929.5	40.096	850.6	1008.4	194.0	1664.9
8	730.0	930.5	40.053	851.7	1009.3	195.0	1665.9
9	1000.0	932.5	39.969	853.8	1011.1	197.1	1667.9
10	720.0	934.5	39.884	856.0	1013.0	199.1	1669.9
11	690.0	946.5	39.378	869.0	1023.9	211.2	1681.8
12	840.0	953.4	39.084	876.5	1030.4	218.2	1688.7
13	1000.0	957.4	38.917	880.9	1034.0	222.2	1692.6
14	770.0	959.4	38.833	883.0	1035.8	224.2	1694.6
15	780.0	961.4	38.750	885.2	1037.7	226.3	1696.6
16	930.0	981.4	37.919	906.8	1056.0	246.4	1716.4
17	800.0	990.4	37.547	916.5	1064.3	255.4	1725.3
18	810.0	995.4	37.342	921.9	1068.8	260.5	1730.3
19	850.0	1002.3	37.055	929.4	1075.3	267.5	1737.2
20	850.0	1003.3	37.014	930.5	1076.2	268.5	1738.2
21	870.0	1013.3	36.606	941.3	1085.4	278.6	1748.1
22	1000.0	1021.3	36.281	949.9	1092.7	286.6	1756.0
23	820.0	1024.3	36.160	953.2	1095.5	289.6	1759.0
24	2100.0	1026.3	36.079	955.3	1097.3	291.7	1760.9
25	740.0	1039.3	35.557	969.3	1109.2	304.7	1773.8
26	970.0	1057.2	34.840	988.7	1125.8	322.8	1791.7
27	1200.0	1071.2	34.289	1003.7	1138.7	336.9	1805.5
28	1000.0	1078.2	34.015	1011.3	1145.1	343.9	1812.5
29	910.0	1080.2	33.937	1013.4	1147.0	346.0	1814.4
30	990.0	1081.2	33.898	1014.5	1147.9	347.0	1815.4
31	970.0	1083.2	33.820	1016.6	1149.7	349.0	1817.4
32	1200.0	1089.2	33.588	1023.1	1155.3	355.0	1823.4
33	1000.0	1095.2	33.356	1029.5	1160.8	361.0	1829.3
34	1000.0	1099.2	33.203	1033.8	1164.5	365.0	1833.3
35	960.0	1100.2	33.164	1034.9	1165.4	366.0	1834.3
36	970.0	1104.2	33.011	1039.2	1169.1	370.1	1838.2
37	1000.0	1110.1	32.782	1045.6	1174.6	376.1	1844.2
38	920.0	1111.1	32.744	1046.7	1175.6	377.1	1845.2
39	860.0	1111.1	32.744	1046.7	1175.6	377.1	1845.2
40	1100.0	1112.1	32.706	1047.8	1176.5	378.1	1846.2

41	1100.0	1113.1	32.668	1048.8	1177.4	379.1	1847.2
42	1900.0	1119.1	32.441	1055.3	1183.0	385.1	1853.1
43	980.0	1120.1	32.404	1056.4	1183.9	386.1	1854.1
44	1200.0	1120.1	32.404	1056.4	1183.9	386.1	1854.1
45	1100.0	1120.1	32.404	1056.4	1183.9	386.1	1854.1
46	960.0	1122.1	32.328	1058.5	1185.7	388.2	1856.1
47	920.0	1128.1	32.103	1064.9	1191.3	394.2	1862.0
48	1100.0	1129.1	32.066	1066.0	1192.2	395.2	1863.0
49	1100.0	1130.1	32.028	1067.1	1193.1	396.2	1864.0
50	1000.0	1139.1	31.693	1076.7	1201.5	405.2	1872.9
51	1100.0	1140.1	31.656	1077.8	1202.4	406.2	1873.9
52	980.0	1146.1	31.435	1084.2	1207.9	412.3	1879.9
53	1200.0	1156.1	31.069	1094.9	1217.2	422.3	1889.8
54	1300.0	1157.0	31.032	1096.0	1218.1	423.3	1890.8
55	1200.0	1160.0	30.923	1099.2	1220.9	426.3	1893.8
56	1400.0	1169.0	30.598	1108.8	1229.2	435.3	1902.7
57	1100.0	1191.0	29.817	1132.3	1249.7	457.4	1924.5
58	1100.0	1192.0	29.782	1133.4	1250.6	458.4	1925.5
59	1100.0	1195.0	29.678	1136.6	1253.4	461.4	1928.5
60	1000.0	1196.0	29.643	1137.6	1254.3	462.4	1929.5
61	970.0	1196.0	29.643	1137.6	1254.3	462.4	1929.5
62	1430.0	1196.0	29.643	1137.6	1254.3	462.4	1929.5
63	1200.0	1197.0	29.608	1138.7	1255.2	463.5	1930.5
64	1100.0	1198.0	29.573	1139.8	1256.2	464.5	1931.5
65	1200.0	1204.0	29.366	1146.2	1261.7	470.5	1937.4
66	910.0	1204.0	29.366	1146.2	1261.7	470.5	1937.4
67	1000.0	1206.0	29.297	1148.3	1263.6	472.5	1939.4
68	1200.0	1218.9	28.853	1162.2	1275.7	485.5	1952.3
69	1000.0	1228.9	28.518	1172.8	1285.0	495.6	1962.3
70	1200.0	1236.9	28.253	1181.3	1292.5	503.6	1970.2
71	1100.0	1239.9	28.154	1184.5	1295.3	506.6	1973.2
72	1280.0	1249.9	27.829	1195.1	1304.6	516.6	1983.1
73	1500.0	1260.8	27.478	1206.8	1314.9	527.6	1994.0
74	1500.0	1263.8	27.383	1210.0	1317.7	530.7	1997.0
75	1100.0	1270.8	27.164	1217.4	1324.3	537.7	2004.0
76	1200.0	1275.8	27.009	1222.7	1329.0	542.7	2009.0
77	1400.0	1284.8	26.734	1232.2	1337.4	551.7	2017.9
78	1300.0	1286.8	26.673	1234.3	1339.3	553.7	2019.9
79	1800.0	1293.8	26.463	1241.7	1345.9	560.7	2026.8
80	920.0	1295.8	26.404	1243.8	1347.7	562.7	2028.8
81	1100.0	1296.8	26.374	1244.9	1348.7	563.7	2029.8
82	1200.0	1297.8	26.345	1245.9	1349.6	564.7	2030.8
83	990.0	1299.8	26.286	1248.0	1351.5	566.7	2032.8
84	1400.0	1308.8	26.024	1257.5	1360.0	575.8	2041.8
85	1500.0	1311.7	25.937	1260.7	1362.8	578.8	2044.7
86	910.0	1322.7	25.626	1272.3	1373.2	589.8	2055.7
87	1300.0	1327.7	25.487	1277.6	1377.9	594.8	2060.6
88	1000.0	1330.7	25.405	1280.7	1380.7	597.8	2063.6
89	1300.0	1333.7	25.323	1283.9	1383.5	600.8	2066.6
90	1200.0	1334.7	25.296	1284.9	1384.5	601.8	2067.6
91	1300.0	1337.7	25.215	1288.1	1387.3	604.8	2070.6
92	1500.0	1340.7	25.134	1291.2	1390.2	607.8	2073.6
93	1700.0	1361.7	24.590	1313.3	1410.0	628.8	2094.5
94	1300.0	1362.7	24.565	1314.3	1411.0	629.9	2095.5
95	1400.0	1363.6	24.540	1315.4	1411.9	630.9	2096.4
96	1300.0	1365.6	24.490	1317.5	1413.8	632.9	2098.4
97	1500.0	1369.6	24.391	1321.6	1417.6	636.9	2102.4

98	1300.0	1370.6	24.367	1322.7	1418.6	637.9	2103.4
99	1500.0	1378.6	24.173	1331.1	1426.2	645.9	2111.4
100	1500.0	1379.6	24.150	1332.1	1427.1	646.9	2112.4
101	1150.0	1387.6	23.962	1340.5	1434.8	654.9	2120.3
102	1500.0	1390.6	23.893	1343.6	1437.6	657.9	2123.3
103	1800.0	1392.6	23.848	1345.7	1439.5	659.9	2125.3
104	1300.0	1406.6	23.538	1360.2	1452.9	673.9	2139.2
105	1500.0	1406.6	23.538	1360.2	1452.9	673.9	2139.2
106	1800.0	1410.6	23.453	1364.4	1456.7	677.9	2143.2
107	1300.0	1411.6	23.432	1365.4	1457.7	678.9	2144.2
108	1300.0	1411.6	23.432	1365.4	1457.7	678.9	2144.2
109	1600.0	1418.5	23.286	1372.7	1464.4	685.9	2151.2
110	1300.0	1420.5	23.246	1374.8	1466.3	687.9	2153.2
111	1400.0	1429.5	23.067	1384.1	1474.9	696.9	2162.1
112	1600.0	1434.5	22.971	1389.3	1479.7	701.9	2167.1
113	1500.0	1446.5	22.749	1401.7	1491.3	713.9	2179.1
114	1500.0	1447.5	22.732	1402.8	1492.2	714.9	2180.1
115	1700.0	1448.5	22.714	1403.8	1493.2	715.9	2181.1
116	1200.0	1449.5	22.696	1404.8	1494.1	716.9	2182.1
117	1200.0	1453.5	22.627	1409.0	1498.0	720.9	2186.0
118	1600.0	1459.5	22.525	1415.1	1503.8	726.9	2192.0
119	2000.0	1460.5	22.509	1416.2	1504.8	727.9	2193.0
120	1500.0	1463.5	22.460	1419.3	1507.7	730.9	2196.0
121	1400.0	1466.5	22.411	1422.3	1510.6	733.9	2199.0
122	1900.0	1473.4	22.302	1429.5	1517.3	740.9	2206.0
123	1700.0	1475.4	22.272	1431.6	1519.3	742.9	2207.9
124	1600.0	1476.4	22.257	1432.6	1520.2	743.9	2208.9
125	1360.0	1478.4	22.228	1434.7	1522.2	745.9	2210.9
126	1400.0	1483.4	22.155	1439.8	1527.0	750.9	2215.9
127	1400.0	1484.4	22.141	1440.8	1528.0	751.9	2216.9
128	1600.0	1485.4	22.127	1441.9	1529.0	752.9	2217.9
129	1300.0	1489.4	22.072	1446.0	1532.8	756.9	2221.9
130	1300.0	1490.4	22.059	1447.0	1533.8	757.9	2222.9
131	1350.0	1494.4	22.006	1451.1	1537.7	761.9	2226.9
132	1900.0	1495.4	21.993	1452.1	1538.7	762.9	2227.9
133	2000.0	1500.4	21.929	1457.2	1543.5	767.9	2232.9
134	1600.0	1509.4	21.822	1466.4	1552.3	776.9	2241.8
135	1700.0	1513.4	21.777	1470.5	1556.2	780.9	2245.8
136	1500.0	1517.4	21.734	1474.6	1560.1	784.9	2249.8
137	1400.0	1519.3	21.713	1476.6	1562.1	786.9	2251.8
138	1600.0	1530.3	21.606	1487.8	1572.8	797.9	2262.8
139	1800.0	1531.3	21.597	1488.8	1573.8	798.9	2263.8
140	1400.0	1532.3	21.588	1489.8	1574.8	799.9	2264.8
141	1400.0	1533.3	21.579	1490.9	1575.8	800.9	2265.8
142	1700.0	1535.3	21.562	1492.9	1577.7	802.9	2267.8
143	1300.0	1538.3	21.537	1495.9	1580.7	805.9	2270.7
144	1900.0	1542.3	21.505	1500.0	1584.6	809.9	2274.7
145	1500.0	1544.3	21.489	1502.0	1586.6	811.9	2276.7
146	1300.0	1549.3	21.453	1507.1	1591.5	816.9	2281.7
147	1500.0	1554.3	21.419	1512.1	1596.4	821.9	2286.7
148	1600.0	1575.2	21.310	1533.3	1617.2	842.8	2307.6
149	1500.0	1577.2	21.302	1535.3	1619.2	844.8	2309.6
150	1400.0	1579.2	21.295	1537.3	1621.1	846.8	2311.6
151	1400.0	1586.2	21.273	1544.4	1628.1	853.8	2318.6
152	1640.0	1588.2	21.268	1546.4	1630.1	855.8	2320.6
153	1400.0	1592.2	21.259	1550.4	1634.0	859.8	2324.6
154	1200.0	1592.2	21.259	1550.4	1634.0	859.8	2324.6

155	1500.0	1594.2	21.255	1552.4	1636.0	861.8	2326.6
156	1400.0	1598.2	21.249	1556.4	1640.0	865.8	2330.6
157	2000.0	1602.2	21.245	1560.4	1644.0	869.8	2334.6
158	1500.0	1603.2	21.244	1561.4	1645.0	870.8	2335.6
159	1900.0	1605.2	21.243	1563.4	1647.0	872.8	2337.6
160	1800.0	1608.2	21.242	1566.4	1650.0	875.8	2340.6
161	1300.0	1613.2	21.243	1571.4	1655.0	880.8	2345.6
162	1300.0	1615.2	21.244	1573.4	1657.0	882.8	2347.6
163	2100.0	1624.1	21.255	1582.3	1666.0	891.7	2356.5
164	2100.0	1625.1	21.257	1583.3	1667.0	892.7	2357.5
165	2000.0	1625.1	21.257	1583.3	1667.0	892.7	2357.5
166	1400.0	1633.1	21.276	1591.3	1675.0	900.7	2365.5
167	1800.0	1634.1	21.279	1592.3	1676.0	901.7	2366.5
168	1800.0	1638.1	21.291	1596.2	1680.0	905.7	2370.5
169	1500.0	1638.1	21.291	1596.2	1680.0	905.7	2370.5
170	1900.0	1646.1	21.322	1604.1	1688.1	913.7	2378.5
171	640.0	1652.1	21.350	1610.1	1694.1	919.7	2384.5
172	1700.0	1655.1	21.365	1613.0	1697.1	922.7	2387.5
173	1700.0	1676.0	21.503	1633.7	1718.4	943.6	2408.5
174	1900.0	1683.0	21.560	1640.6	1725.5	950.6	2415.5
175	1600.0	1683.0	21.560	1640.6	1725.5	950.6	2415.5
176	2100.0	1691.0	21.632	1648.4	1733.6	958.6	2423.5
177	1700.0	1694.0	21.661	1651.4	1736.6	961.6	2426.5
178	2100.0	1703.0	21.753	1660.2	1745.8	970.5	2435.4
179	1400.0	1703.0	21.753	1660.2	1745.8	970.5	2435.4
180	2300.0	1704.0	21.764	1661.2	1746.8	971.5	2436.4
181	1800.0	1705.0	21.775	1662.1	1747.8	972.5	2437.4
182	1700.0	1706.0	21.786	1663.1	1748.9	973.5	2438.4
183	1500.0	1708.0	21.809	1665.1	1750.9	975.5	2440.4
184	1500.0	1714.0	21.878	1670.9	1757.0	981.5	2446.4
185	1900.0	1715.0	21.890	1671.9	1758.0	982.5	2447.4
186	1200.0	1721.0	21.965	1677.7	1764.2	988.5	2453.4
187	470.0	1724.0	22.003	1680.7	1767.2	991.5	2456.4
188	2000.0	1731.9	22.111	1688.4	1775.4	999.4	2464.4
189	1900.0	1732.9	22.125	1689.4	1776.5	1000.4	2465.4
190	1400.0	1733.9	22.139	1690.4	1777.5	1001.4	2466.4
191	1700.0	1741.9	22.255	1698.1	1785.7	1009.4	2474.4
192	1800.0	1742.9	22.270	1699.1	1786.7	1010.4	2475.4
193	1520.0	1742.9	22.270	1699.1	1786.7	1010.4	2475.4
194	1800.0	1748.9	22.361	1704.9	1792.9	1016.4	2481.4
195	1500.0	1759.9	22.539	1715.5	1804.2	1027.3	2492.4
196	1900.0	1762.9	22.589	1718.4	1807.3	1030.3	2495.4
197	1900.0	1764.9	22.624	1720.4	1809.4	1032.3	2497.4
198	1800.0	1775.9	22.818	1730.9	1820.8	1043.3	2508.4
199	1700.0	1780.8	22.911	1735.8	1825.9	1048.2	2513.4
200	2400.0	1786.8	23.025	1741.5	1832.1	1054.2	2519.4
201	2000.0	1786.8	23.025	1741.5	1832.1	1054.2	2519.4
202	1700.0	1788.8	23.063	1743.4	1834.2	1056.2	2521.4
203	1400.0	1788.8	23.063	1743.4	1834.2	1056.2	2521.4
204	2000.0	1789.8	23.083	1744.4	1835.2	1057.2	2522.4
205	2100.0	1790.8	23.102	1745.4	1836.3	1058.2	2523.4
206	1300.0	1793.8	23.162	1748.2	1839.4	1061.2	2526.4
207	1700.0	1796.8	23.222	1751.1	1842.5	1064.2	2529.4
208	2000.0	1803.8	23.365	1757.8	1849.8	1071.1	2536.4
209	2000.0	1805.8	23.407	1759.7	1851.9	1073.1	2538.4
210	2100.0	1815.8	23.621	1769.3	1862.3	1083.1	2548.5
211	2100.0	1834.7	24.051	1787.4	1882.1	1102.0	2567.5

212	34.0000	1838.7	24.145	1791.2	1886.2	1106.0	2571.5
213	1700.0	1844.7	24.289	1796.9	1892.5	1112.0	2577.5
214	1800.0	1846.7	24.338	1798.8	1894.6	1113.9	2579.5
215	2400.0	1849.7	24.411	1801.7	1897.7	1116.9	2582.5
216	2200.0	1854.7	24.535	1806.4	1903.0	1121.9	2587.5
217	1800.0	1860.7	24.687	1812.1	1909.3	1127.9	2593.5
218	2100.0	1872.7	24.997	1823.5	1921.9	1139.8	2605.5
219	2400.0	1878.7	25.156	1829.1	1928.2	1145.8	2611.5
220	2400.0	1891.6	25.510	1841.4	1941.8	1158.7	2624.6
221	2000.0	1894.6	25.593	1844.3	1945.0	1161.7	2627.6
222	2200.0	1898.6	25.705	1848.0	1949.2	1165.7	2631.6
223	2300.0	1907.6	25.961	1856.5	1958.7	1174.6	2640.6
224	1900.0	1910.6	26.047	1859.3	1961.8	1177.6	2643.6
225	2900.0	1910.6	26.047	1859.3	1961.8	1177.6	2643.6
226	1800.0	1917.6	26.251	1865.9	1969.2	1184.5	2650.6
227	1800.0	1919.6	26.310	1867.8	1971.3	1186.5	2652.6
228	1900.0	1921.6	26.369	1869.7	1973.5	1188.5	2654.6
229	1900.0	1923.6	26.428	1871.6	1975.6	1190.5	2656.6
230	680.0	1924.6	26.458	1872.5	1976.6	1191.5	2657.6
231	2200.0	1925.6	26.488	1873.4	1977.7	1192.5	2658.6
232	2400.0	1935.5	26.789	1882.8	1988.3	1202.4	2668.6
233	2200.0	1935.5	26.789	1882.8	1988.3	1202.4	2668.6
234	2000.0	1941.5	26.973	1888.5	1994.6	1208.4	2674.7
235	2100.0	1947.5	27.158	1894.1	2001.0	1214.4	2680.7
236	1900.0	1950.5	27.252	1896.9	2004.1	1217.3	2683.7
237	2100.0	1971.5	27.921	1916.5	2026.4	1238.2	2704.7
238	2000.0	1972.5	27.953	1917.5	2027.5	1239.2	2705.7
239	2500.0	1980.5	28.214	1924.9	2036.0	1247.1	2713.8
240	1900.0	1980.5	28.214	1924.9	2036.0	1247.1	2713.8
241	1700.0	1983.4	28.313	1927.7	2039.2	1250.1	2716.8
242	2400.0	1994.4	28.679	1938.0	2050.9	1261.0	2727.8
243	2100.0	1998.4	28.814	1941.7	2055.1	1265.0	2731.8
244	2100.0	2000.4	28.881	1943.6	2057.2	1267.0	2733.8
245	2000.0	2002.4	28.949	1945.4	2059.4	1269.0	2735.8
246	990.0	2005.4	29.051	1948.2	2062.6	1272.0	2738.8
247	2300.0	2006.4	29.085	1949.2	2063.6	1273.0	2739.8
248	2500.0	2007.4	29.119	1950.1	2064.7	1274.0	2740.8
249	2000.0	2007.4	29.119	1950.1	2064.7	1274.0	2740.8
250	2000.0	2012.4	29.291	1954.8	2070.0	1278.9	2745.9
251	2200.0	2026.4	29.776	1967.8	2085.0	1292.8	2759.9
252	2100.0	2028.4	29.846	1969.6	2087.1	1294.8	2761.9
253	2300.0	2036.3	30.128	1977.1	2095.6	1302.7	2769.9
254	2300.0	2048.3	30.556	1988.2	2108.5	1314.6	2782.0
255	630.0	2050.3	30.628	1990.0	2110.6	1316.6	2784.0
256	2100.0	2051.3	30.664	1991.0	2111.7	1317.6	2785.0
257	2400.0	2051.3	30.664	1991.0	2111.7	1317.6	2785.0
258	2200.0	2052.3	30.700	1991.9	2112.7	1318.6	2786.0
259	2100.0	2056.3	30.844	1995.6	2117.0	1322.6	2790.0
260	2200.0	2060.3	30.989	1999.3	2121.3	1326.6	2794.0
261	2200.0	2072.3	31.428	2010.4	2134.1	1338.5	2806.1
262	2500.0	2074.3	31.502	2012.3	2136.3	1340.4	2808.1
263	2000.0	2074.3	31.502	2012.3	2136.3	1340.4	2808.1
264	2200.0	2075.3	31.539	2013.2	2137.3	1341.4	2809.1
265	2400.0	2077.3	31.613	2015.1	2139.5	1343.4	2811.1
266	2000.0	2083.3	31.835	2020.6	2145.9	1349.4	2817.1
267	2300.0	2087.2	31.984	2024.3	2150.2	1353.3	2821.2
268	2100.0	2088.2	32.022	2025.2	2151.3	1354.3	2822.2

269	2000.0	2096.2	32.322	2032.6	2159.8	1362.3	2830.2
270	1700.0	2117.2	33.119	2052.0	2182.4	1383.1	2851.3
271	1900.0	2125.2	33.427	2059.4	2190.9	1391.0	2859.3
272	540.0	2130.2	33.620	2064.0	2196.3	1396.0	2864.4
273	2500.0	2135.2	33.814	2068.6	2201.7	1400.9	2869.4
274	2600.0	2135.2	33.814	2068.6	2201.7	1400.9	2869.4
275	2200.0	2143.1	34.125	2076.0	2210.3	1408.9	2877.4
276	2200.0	2147.1	34.282	2079.7	2214.6	1412.8	2881.4
277	1700.0	2147.1	34.282	2079.7	2214.6	1412.8	2881.4
278	2500.0	2150.1	34.400	2082.4	2217.8	1415.8	2884.5
279	2200.0	2160.1	34.794	2091.6	2228.6	1425.7	2894.5
280	2100.0	2177.1	35.470	2107.3	2246.9	1442.5	2911.6
281	2100.0	2207.0	36.680	2134.8	2279.2	1472.3	2941.8
282	3300.0	2216.0	37.047	2143.1	2288.9	1481.2	2950.8
283	2200.0	2225.0	37.417	2151.4	2298.6	1490.1	2959.9
284	2700.0	2228.0	37.540	2154.1	2301.8	1493.0	2962.9
285	1700.0	2235.0	37.829	2160.5	2309.4	1500.0	2969.9
286	1900.0	2282.9	39.834	2204.5	2361.3	1547.5	3018.3
287	2200.0	2292.8	40.258	2213.6	2372.1	1557.4	3028.3
288	1900.0	2301.8	40.640	2221.9	2381.8	1566.3	3037.4
289	1900.0	2305.8	40.810	2225.5	2386.1	1570.2	3041.4
290	3200.0	2345.7	42.529	2262.1	2429.4	1609.8	3081.7
291	2200.0	2387.7	44.358	2300.4	2475.0	1651.3	3124.1
292	2500.0	2387.7	44.358	2300.4	2475.0	1651.3	3124.1
293	1900.0	2393.7	44.621	2305.8	2481.5	1657.2	3130.1
294	2400.0	2415.6	45.590	2325.9	2505.3	1678.9	3152.3
295	3300.0	2417.6	45.678	2327.7	2507.5	1680.9	3154.3
296	2500.0	2465.5	47.813	2371.4	2559.6	1728.3	3202.7
297	3500.0	2479.5	48.440	2384.2	2574.8	1742.1	3216.9
298	2200.0	2487.5	48.799	2391.4	2583.5	1750.0	3225.0
299	2300.0	2489.5	48.889	2393.3	2585.7	1752.0	3227.0
300	430.0	2493.5	49.069	2396.9	2590.0	1755.9	3231.0
301	3000.0	2519.4	50.243	2420.5	2618.3	1781.6	3257.3
302	2200.0	2559.3	52.059	2456.9	2661.8	1821.0	3297.7
303	2800.0	2573.3	52.698	2469.6	2677.0	1834.8	3311.8
304	2800.0	2589.3	53.430	2484.1	2694.4	1850.5	3328.0
305	2200.0	2607.2	54.256	2500.5	2714.0	1868.3	3346.2
306	2300.0	2721.0	59.536	2603.9	2838.2	1980.5	3461.5

The SAS System

Obs	Residual	Std Err Residual	Student Residual	-2-1-0 1 2	Cook's D
1	-272.5	366.277	-0.744	*	0.008
2	1543.6	366.467	4.212	*****	0.250
3	-173.8	368.501	-0.472		0.002
4	107.4	369.241	0.291		0.001
5	-53.5218	369.341	-0.145		0.000
6	-55.5179	369.351	-0.150		0.000
7	-189.5	369.416	-0.513	*	0.002
8	-200.5	369.420	-0.543	*	0.002
9	67.5149	369.429	0.183		0.000
10	-214.5	369.439	-0.581	*	0.002
11	-256.5	369.493	-0.694	*	0.003
12	-113.4	369.524	-0.307		0.001
13	42.5633	369.542	0.115		0.000

14	-189.4	369.551	-0.513	*		0.001
15	-181.4	369.559	-0.491			0.001
16	-51.3903	369.645	-0.139			0.000
17	-190.4	369.683	-0.515	*		0.001
18	-185.4	369.704	-0.501	*		0.001
19	-152.3	369.733	-0.412			0.001
20	-153.3	369.737	-0.415			0.001
21	-143.3	369.778	-0.388			0.001
22	-21.3129	369.810	-0.058			0.000
23	-204.3	369.822	-0.552	*		0.001
24	1073.7	369.830	2.903		*****	0.040
25	-299.3	369.880	-0.809	*		0.003
26	-87.2432	369.948	-0.236			0.000
27	128.8	370.000	0.348			0.001
28	-78.2026	370.025	-0.211			0.000
29	-170.2	370.032	-0.460			0.001
30	-91.1968	370.036	-0.246			0.000
31	-113.2	370.043	-0.306			0.000
32	110.8	370.064	0.299			0.000
33	-95.1697	370.085	-0.257			0.000
34	-99.1620	370.099	-0.268			0.000
35	-140.2	370.102	-0.379			0.001
36	-134.2	370.116	-0.362			0.001
37	-110.1	370.136	-0.298			0.000
38	-191.1	370.140	-0.516	*		0.001
39	-251.1	370.140	-0.678	*		0.002
40	-12.1368	370.143	-0.033			0.000
41	-13.1349	370.146	-0.035			0.000
42	780.9	370.166	2.110		****	0.017
43	-140.1	370.170	-0.379			0.001
44	79.8787	370.170	0.216			0.000
45	-20.1213	370.170	-0.054			0.000
46	-162.1	370.176	-0.438			0.001
47	-208.1	370.196	-0.562	*		0.001
48	-29.1039	370.199	-0.079			0.000
49	-30.1020	370.202	-0.081			0.000
50	-139.1	370.231	-0.376			0.001
51	-40.0827	370.234	-0.108			0.000
52	-166.1	370.253	-0.449			0.001
53	43.9483	370.284	0.119			0.000
54	143.0	370.287	0.386			0.001
55	39.9560	370.296	0.108			0.000
56	231.0	370.323	0.624	*		0.001
57	-90.9840	370.387	-0.246			0.000
58	-91.9821	370.390	-0.248			0.000
59	-94.9762	370.398	-0.256			0.000
60	-196.0	370.401	-0.529	*		0.001
61	-226.0	370.401	-0.610	*		0.001
62	234.0	370.401	0.632	*		0.001
63	3.0276	370.404	0.008			0.000
64	-97.9704	370.407	-0.264			0.000
65	-3.9588	370.423	-0.011			0.000
66	-294.0	370.423	-0.794	*		0.002
67	-206.0	370.429	-0.556	*		0.001
68	-18.9298	370.463	-0.051			0.000
69	-228.9	370.489	-0.618	*		0.001
70	-36.8950	370.510	-0.100			0.000

71	-139.9	370.517	-0.378		0.000
72	30.1302	370.542	0.081		0.000
73	239.2	370.568	0.645	*	0.001
74	236.2	370.575	0.637	*	0.001
75	-170.8	370.591	-0.461		0.001
76	-75.8195	370.602	-0.205		0.000
77	115.2	370.622	0.311		0.000
78	13.2017	370.627	0.036		0.000
79	506.2	370.642	1.366	**	0.005
80	-375.8	370.646	-1.014	**	0.003
81	-196.8	370.648	-0.531	*	0.001
82	-97.7770	370.650	-0.264		0.000
83	-309.8	370.654	-0.836	*	0.002
84	91.2443	370.673	0.246		0.000
85	188.3	370.679	0.508	*	0.001
86	-412.7	370.701	-1.113	**	0.003
87	-27.7189	370.710	-0.075		0.000
88	-330.7	370.716	-0.892	*	0.002
89	-33.7073	370.721	-0.091		0.000
90	-134.7	370.723	-0.363		0.000
91	-37.6996	370.729	-0.102		0.000
92	159.3	370.734	0.430		0.000
93	338.3	370.771	0.913	*	0.002
94	-62.6512	370.772	-0.169		0.000
95	36.3507	370.774	0.098		0.000
96	-65.6454	370.777	-0.177		0.000
97	130.4	370.784	0.352		0.000
98	-70.6358	370.785	-0.191		0.000
99	121.4	370.798	0.327		0.000
100	120.4	370.800	0.325		0.000
101	-237.6	370.812	-0.641	*	0.001
102	109.4	370.816	0.295		0.000
103	407.4	370.819	1.099	**	0.002
104	-106.6	370.839	-0.287		0.000
105	93.4339	370.839	0.252		0.000
106	389.4	370.844	1.050	**	0.002
107	-111.6	370.846	-0.301		0.000
108	-111.6	370.846	-0.301		0.000
109	181.5	370.855	0.489		0.000
110	-120.5	370.857	-0.325		0.000
111	-29.5216	370.869	-0.080		0.000
112	165.5	370.875	0.446		0.000
113	53.5113	370.888	0.144		0.000
114	52.5132	370.889	0.142		0.000
115	251.5	370.890	0.678	*	0.001
116	-249.5	370.891	-0.673	*	0.001
117	-253.5	370.896	-0.683	*	0.001
118	140.5	370.902	0.379		0.000
119	539.5	370.903	1.455	**	0.004
120	36.5442	370.906	0.099		0.000
121	-66.4500	370.909	-0.179		0.000
122	426.6	370.915	1.150	**	0.002
123	224.6	370.917	0.605	*	0.001
124	123.6	370.918	0.333		0.000
125	-118.4	370.920	-0.319		0.000
126	-83.4171	370.924	-0.225		0.000
127	-84.4152	370.925	-0.228		0.000

128	114.6	370.926	0.309			0.000
129	-189.4	370.929	-0.511	*		0.000
130	-190.4	370.930	-0.513	*		0.000
131	-144.4	370.933	-0.389			0.000
132	404.6	370.934	1.091	**		0.002
133	499.6	370.938	1.347	**		0.003
134	90.6332	370.944	0.244			0.000
135	186.6	370.947	0.503	*		0.000
136	-17.3514	370.949	-0.047			0.000
137	-119.3	370.950	-0.322			0.000
138	69.6738	370.957	0.188			0.000
139	268.7	370.957	0.724	*		0.001
140	-132.3	370.958	-0.357			0.000
141	-133.3	370.958	-0.359			0.000
142	164.7	370.959	0.444			0.000
143	-238.3	370.961	-0.642	*		0.001
144	357.7	370.962	0.964	*		0.002
145	-44.2991	370.963	-0.119			0.000
146	-249.3	370.965	-0.672	*		0.001
147	-54.2798	370.967	-0.146			0.000
148	24.7608	370.974	0.067			0.000
149	-77.2353	370.974	-0.208			0.000
150	-179.2	370.975	-0.483			0.000
151	-186.2	370.976	-0.502	*		0.000
152	51.7860	370.976	0.140			0.000
153	-192.2	370.977	-0.518	*		0.000
154	-392.2	370.977	-1.057	**		0.002
155	-94.2024	370.977	-0.254			0.000
156	-198.2	370.977	-0.534	*		0.000
157	397.8	370.977	1.072	**		0.002
158	-103.2	370.977	-0.278			0.000
159	294.8	370.978	0.795	*		0.001
160	191.8	370.978	0.517	*		0.000
161	-313.2	370.978	-0.844	*		0.001
162	-315.2	370.977	-0.850	*		0.001
163	475.9	370.977	1.283	**		0.003
164	474.9	370.977	1.280	**		0.003
165	374.9	370.977	1.010	**		0.002
166	-233.1	370.976	-0.628	*		0.001
167	165.9	370.976	0.447			0.000
168	161.9	370.975	0.436			0.000
169	-138.1	370.975	-0.372			0.000
170	253.9	370.973	0.684	*		0.001
171	-1012.1	370.971	-2.728	*****		0.012
172	44.9156	370.971	0.121			0.000
173	23.9562	370.963	0.065			0.000
174	217.0	370.959	0.585	*		0.001
175	-83.0302	370.959	-0.224			0.000
176	409.0	370.955	1.103	**		0.002
177	5.9911	370.953	0.016			0.000
178	397.0	370.948	1.070	**		0.002
179	-303.0	370.948	-0.817	*		0.001
180	596.0	370.947	1.607	***		0.004
181	95.0124	370.947	0.256			0.000
182	-5.9857	370.946	-0.016			0.000
183	-208.0	370.945	-0.561	*		0.001
184	-214.0	370.941	-0.577	*		0.001

185	185.0	370.940	0.499			0.000
186	-521.0	370.936	-1.404	**		0.003
187	-1254.0	370.933	-3.381	*****		0.020
188	268.1	370.927	0.723		*	0.001
189	167.1	370.926	0.450			0.000
190	-333.9	370.925	-0.900		*	0.001
191	-41.9161	370.918	-0.113			0.000
192	57.0859	370.917	0.154			0.000
193	-222.9	370.917	-0.601		*	0.001
194	51.0975	370.912	0.138			0.000
195	-259.9	370.901	-0.701		*	0.001
196	137.1	370.898	0.370			0.000
197	135.1	370.896	0.364			0.000
198	24.1497	370.884	0.065			0.000
199	-80.8406	370.878	-0.218			0.000
200	613.2	370.871	1.653		***	0.005
201	213.2	370.871	0.575		*	0.001
202	-88.8251	370.869	-0.240			0.000
203	-388.8	370.869	-1.048	**		0.002
204	210.2	370.868	0.567		*	0.001
205	309.2	370.866	0.834		*	0.001
206	-493.8	370.863	-1.332	**		0.003
207	-96.8097	370.859	-0.261			0.000
208	196.2	370.850	0.529		*	0.001
209	194.2	370.847	0.524		*	0.001
210	284.2	370.834	0.766		*	0.001
211	265.3	370.806	0.715		*	0.001
212	-1804.7	370.800	-4.867	*****		0.050
213	-144.7	370.791	-0.390			0.000
214	-46.7129	370.787	-0.126			0.000
215	550.3	370.783	1.484		**	0.005
216	345.3	370.774	0.931		*	0.002
217	-60.6858	370.764	-0.164			0.000
218	227.3	370.744	0.613		*	0.001
219	521.3	370.733	1.406		**	0.005
220	508.4	370.709	1.371		**	0.004
221	105.4	370.703	0.284			0.000
222	301.4	370.695	0.813		*	0.002
223	392.4	370.677	1.059		**	0.003
224	-10.5891	370.671	-0.029			0.000
225	989.4	370.671	2.669		*****	0.018
226	-117.6	370.657	-0.317			0.000
227	-119.6	370.653	-0.323			0.000
228	-21.5678	370.648	-0.058			0.000
229	-23.5640	370.644	-0.064			0.000
230	-1244.6	370.642	-3.358	*****		0.029
231	274.4	370.640	0.740		*	0.001
232	464.5	370.618	1.253		**	0.004
233	264.5	370.618	0.714		*	0.001
234	58.4709	370.605	0.158			0.000
235	152.5	370.591	0.411			0.000
236	-50.5117	370.585	-0.136			0.000
237	128.5	370.535	0.347			0.000
238	27.5308	370.532	0.074			0.000
239	519.5	370.513	1.402		**	0.006
240	-80.4537	370.513	-0.217			0.000
241	-283.4	370.505	-0.765		*	0.002

242	405.6	370.477	1.095		**	0.004
243	101.6	370.466	0.274			0.000
244	99.5850	370.461	0.269			0.000
245	-2.4111	370.456	-0.007			0.000
246	-1015.4	370.448	-2.741	*****		0.023
247	293.6	370.445	0.793		*	0.002
248	492.6	370.443	1.330		**	0.005
249	-7.4015	370.443	-0.020			0.000
250	-12.3918	370.429	-0.033			0.000
251	173.6	370.390	0.469			0.001
252	71.6392	370.385	0.193			0.000
253	263.7	370.362	0.712		*	0.002
254	251.7	370.327	0.680		*	0.002
255	-1420.3	370.321	-3.835	*****		0.050
256	48.6837	370.318	0.131			0.000
257	348.7	370.318	0.942		*	0.003
258	147.7	370.315	0.399			0.001
259	43.6933	370.303	0.118			0.000
260	139.7	370.291	0.377			0.000
261	127.7	370.254	0.345			0.000
262	425.7	370.248	1.150		**	0.005
263	-74.2718	370.248	-0.201			0.000
264	124.7	370.244	0.337			0.000
265	322.7	370.238	0.872		*	0.003
266	-83.2544	370.219	-0.225			0.000
267	212.8	370.206	0.575		*	0.001
268	11.7553	370.203	0.032			0.000
269	-96.2293	370.177	-0.260			0.000
270	-417.2	370.106	-1.127		**	0.005
271	-225.2	370.079	-0.608		*	0.002
272	-1590.2	370.061	-4.297	*****		0.076
273	364.8	370.044	0.986		*	0.004
274	464.8	370.044	1.256		**	0.007
275	56.8617	370.015	0.154			0.000
276	52.8694	370.000	0.143			0.000
277	-447.1	370.000	-1.208		**	0.006
278	349.9	369.990	0.946		*	0.004
279	39.8945	369.953	0.108			0.000
280	-77.0726	369.889	-0.208			0.000
281	-107.0	369.770	-0.289			0.000
282	1084.0	369.734	2.932		*****	0.043
283	-24.9797	369.697	-0.068			0.000
284	472.0	369.684	1.277		**	0.008
285	-535.0	369.655	-1.447		**	0.011
286	-382.9	369.444	-1.036		**	0.006
287	-92.8481	369.398	-0.251			0.000
288	-401.8	369.356	-1.088		**	0.007
289	-405.8	369.337	-1.099		**	0.007
290	854.3	369.144	2.314		*****	0.036
291	-187.7	368.928	-0.509		*	0.002
292	112.3	368.928	0.304			0.001
293	-493.7	368.896	-1.338		**	0.013
294	-15.6102	368.778	-0.042			0.000
295	882.4	368.767	2.393		*****	0.044
296	34.4865	368.496	0.094			0.000
297	1020.5	368.414	2.770		*****	0.066
298	-287.5	368.367	-0.780		*	0.005

299	-189.5	368.355	-0.514	*	0.002
300	-2063.5	368.331	-5.602	*****	0.279
301	480.6	368.173	1.305	**	0.016
302	-359.3	367.920	-0.977	*	0.010
303	226.7	367.829	0.616	*	0.004
304	210.7	367.724	0.573	*	0.003
305	-407.2	367.603	-1.108	**	0.013
306	-421.0	366.785	-1.148	**	0.017

Sum of Residuals 0
 Sum of Squared Residuals 41974984.519
 Predicted Resid SS (Press) 42764136.927

Graphique 17: Corrélation définitive entre DBO₅ et COT pour la papetière A - sortie primaire

