

Université du Québec
Institut National de la Recherche Scientifique
Centre Eau Terre Environnement

**Enlèvement des métaux présents dans la fraction fine de sols contaminés
par des cendres d'incinération (Ba, Cu, Pb, Sn, Zn) de déchets municipaux**

Par
Rim Snoussi

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.) en Sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

| | |
|--|--|
| Président du jury et examinateur externe | Satinder Kaur Brar INRS Centre Eau Terre Environnement |
| Examineur externe | Catherine Mulligan Université de Concordia |
| Directeur de recherche | Jean-François Blais INRS Centre Eau Terre Environnement |
| Codirecteur de recherche | Guy Mercier INRS Centre Eau Terre Environnement |

REMERCIEMENTS

C'est avec un grand plaisir que je rends hommage et que je formule mes remerciements aux personnes qui, d'une façon ou d'une autre, m'ont apporté leur soutien et ont contribué à m'aider à mener à bien ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements et ma profonde gratitude, en premier lieu, à mon directeur de recherche, Jean-François Blais de m'avoir acceptée en maîtrise et de m'avoir accordée sa confiance pour réaliser ce projet de recherche. Merci pour votre encadrement, votre générosité et votre aide surtout dans les moments les plus difficiles.

Je souhaite également adresser mes remerciements les plus respectueux à Guy Mercier, mon co-directeur de recherche, pour sa disponibilité, ses conseils précieux et ses encouragements.

J'adresse ma plus profonde reconnaissance à Mme Lucie Coudert, associée de recherche à l'INRS, pour son encadrement et son soutien au cours de ce projet. Je la remercie infiniment pour sa patience, ses encouragements, ses conseils qui m'ont permis de progresser aussi bien au niveau professionnel que personnel, ainsi que pour sa participation et ses efforts considérables portés pour l'élaboration de ce travail. Elle m'a beaucoup aidé pour mener ce projet de recherche dans les meilleures conditions.

Un grand merci à toute notre équipe de recherche ainsi qu'à ceux qui travaillent aux Labos Lourds, particulièrement à Mme Myriam Chartier, M. Philippe Jobin et Mme Karima Guemiza pour leur accueil, leur gentillesse et surtout leur aide lors de mes journées de travail là-bas.

Je tiens à exprimer mes remerciements aux techniciens de laboratoire de l'INRS, M. Stéphane Prémont, Mme Anissa Bensadoune et M. Jean-François Dutil, ainsi qu'à Mme Suzanne Dussault au niveau administratif et à M. Pierre Tailleur pour leur aide.

Finalement, j'adresse mes plus vifs remerciements à ma famille. Particulièrement à mes parents, Chakib Snoussi et Fatma ben Abdallah, et mes sœurs Ikram et Hela. C'est grâce à leurs encouragements, leurs sacrifices et leur soutien moral que j'ai pu poursuivre mes études ici au Québec et réussir mes travaux de recherche, malgré les difficultés et la distance. Ce travail est pour moi le fruit de leurs prières. Je remercie également mon conjoint Slim Malloulchi parce qu'il a toujours été là à mon égard lorsque j'avais besoin d'aide. Du fond de mon cœur, je vous remercie.

RÉSUMÉ

La contamination par les métaux lourds est devenue un problème majeur reliée principalement au développement industriel et présentant un risque pour les humains, les ressources biologiques et les écosystèmes. Selon le Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs, près de 26% des sites contaminés au Québec sont pollués par des métaux et des métalloïdes. La gestion inadéquate des cendres d'incinération des déchets municipaux constituent l'une des sources de ces contaminants inorganiques (As, Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) dans les sols contaminés. En effet, les cendres d'incinération ont été utilisées durant 40 ans (entre 1934 et 1970) à Québec dans la construction des rues et dans le remblayage des terres basses, ce qui a entraîné cette importante contamination. La solution traditionnelle consiste en l'excavation et en l'enfouissement des sols pollués dans des sites appropriés. Cependant, dans le cadre du développement durable, le gouvernement encourage le développement de nouvelles technologies pour la décontamination des sols aux prises avec une contamination métallique. L'objectif de cette étude est d'évaluer la performance d'un procédé de décontamination par lixiviation chimique (acide ou basique) de la fraction fine ($< 125 \mu\text{m}$) de sols pollués par des cendres d'incinérateurs (sol à remblais hétérogène contenant près de 50% de résidus d'incinération), contaminés principalement par du Ba, du Cu, du Pb, du Zn et du Sn.

De bons rendements d'enlèvement de l'ordre de 98,6% pour le Ba, de 69,2% pour le Cu, de 71,5% pour le Pb et de 74,2% pour le Zn ont été obtenus par lixiviation acide après 4 h en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 0,45 M) et de chlorure de sodium (NaCl à 3 M) à 25°C (densité de pulpe (DP) = 10%). Cependant, ce procédé s'est avéré peu efficace pour Sn, élément problématique, qui a amené à tester des traitements supplémentaires (combinaison entre lixiviation acide et basique, traitement chimique en présence d'acide chlorhydrique (HCl), séparation magnétique, combinaison entre lixiviation acide et séparation magnétique). La solubilisation de Sn s'est avérée efficace seulement en présence d'une solution de HCl (pH $< 0,5$) à 75°C, permettant d'obtenir des rendements d'enlèvement entre 75 et 81%. Ce traitement s'avère toutefois très coûteux contredisant les objectifs de cette étude d'identifier une méthode de décontamination efficace et à moindres coûts.

Le traitement par séparation magnétique et la combinaison entre la lixiviation acide et séparation magnétique ont été appliquées suite aux recherches sur les sources potentielles de Sn dans les cendres incinération et des observations de la fraction fine du sol CMR28 effectuées au MEB (microscope électronique à balayage). Ces méthodes de traitement n'ont toutefois pas apporté d'améliorations significatives sur l'enlèvement de Sn dont les taux d'extraction n'ont pas dépassés 37%. De plus, des essais de couplage entre la lixiviation acide ($[H_2SO_4] = 0,45 \text{ M}$ et $[NaCl] = 3 \text{ M}$, DP = 10%, t = 4 h et T = 25°C) et basique ($[NaOH] = 0,45 \text{ M}$, DP = 10%, t = 4 h et T = 25°C) ont été testés à une échelle plus importante (200 g de sol dans 2 L de solution de lixiviation) mais ils n'ont pas permis d'améliorer la solubilisation des métaux et surtout de Sn par rapport au traitement en une seule étape par lixiviation acide.

Des traitements des effluents obtenus suite à la lixiviation chimique ont été réalisés pour assurer la précipitation des métaux extraits et réduire leurs teneurs jusqu'aux concentrations acceptables aux rejets dans les égouts municipaux de la Ville de Québec. Ces essais de précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes à pH = 7 se sont avérés très efficaces, permettant la recirculation des effluents dans le procédé ou le rejet à l'égout pour les villes de Québec et Montréal.

Ces travaux de recherche mis en évidence que le traitement par lixiviation acide en une seule étape et en présence de H_2SO_4 (0,45 M) et de NaCl (3 M) est la meilleure méthode de solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 μm du sol CMR28. Elle a permis de réduire les teneurs de quatre métaux problématiques (Ba, Cu, Pb et Zn) au-dessous de la plage C-D (critères MDDEFP) et de diminuer la teneur en Sn mais pas suffisamment pour atteindre le critère C.

Mots-clés: Sol contaminé, Lixiviation acide, Précipitation, Étain, Séparation magnétique

ABSTRACT

Soil contamination by heavy metals is becoming a major problem mainly related to the industrial development and represents a risk for humans and ecosystems. According to the Ministry of Sustainable Development, Environment, Wildlife and Parks, nearly 26% of contaminated sites in the Province of Quebec are polluted by metals and metalloids. Inadequate management of municipal solid waste (MSW) incineration residues is one source of these inorganic compounds (As, Ba, Cu, Pb, Sn and Zn) in contaminated soils. Indeed, MSW incineration residues have been used for 40 years in the construction of streets and in the filling of lowlands which resulted in a significant contamination of soils. The most common solution consists on the excavation and the landfilling of contaminated soils into appropriate sites. However, in the context of sustainable development, the government of Quebec encourages the development of new technologies for the remediation of soils contaminated by metals. The objective of this study is to evaluate the performances of a decontamination process based on chemical leaching (acidic or alkaline) for the fine fraction ($< 125 \mu\text{m}$) of soil contaminated by MSW incinerator residues.

Good metal removal yields were obtained after the application of a sulfuric acid leaching process ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.45 \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 3 \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 4 \text{ h}$, pulp density (PD) = 10%) with removal yields up to 98.6% for Ba, 69.2% for Cu, 71.5% for Pb and 74.2% for Zn. However, this method seemed to be inefficient for the removal of tin (Sn). The solubilization of this element is problematic, so additional treatments including a combination of acid and alkaline leaching steps, a chemical treatment in the presence of hydrochloric acid (HCl), a magnetic separation and a combination of acidic leaching steps and magnetic separation were tested. The solubilization of tin was only efficient in the presence of a solution of hydrochloric acid ($\text{pH} < 0.5$) at 75°C ; removing 75 and 81% of Sn initially present in the fraction $< 125 \mu\text{m}$. However, this leaching process is very expensive due to the high costs related to the consumption of hydrochloric acid which is not in accordance with the main objective of this study that is to develop an efficient and economically viable decontamination process. Based on the potential sources of the presence of tin in the MSW incineration residues and the observations made by SEM (scanning electron microscope) on the fine fraction of the soil

CMR28, a treatment by magnetic separation or a combination of an acid leaching step and a magnetic separation was performed. However, these treatments did not significantly improve the removal of tin (< 37% removal yield). Moreover, the combination of an acid leaching step ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.45 \text{ M}$, $[\text{NaCl}] = 3 \text{ M}$, $\text{PD} = 10\%$, $t = 4 \text{ h}$ and $T = 25^\circ\text{C}$) and an alkaline leaching step ($[\text{NaOH}] = 0.45 \text{ M}$, $\text{PD} = 10\%$, $t = 4 \text{ h}$ and $T = 25^\circ\text{C}$) was tested at a bigger scale (200 g of soil in 2 L of leaching solution). Compared to the acid leaching step, the combination of acid and alkaline leaching steps did not significantly improve the solubilization of metals, especially for tin.

The effluents produced during the leaching process contain high amounts of metals and a treatment by precipitation-coagulation is required to allow their discharge into municipal sewers for Quebec City. According to our results, the precipitation of metals as hydroxides at $\text{pH} = 7$ seemed to be very efficient; allowing the recirculation of effluent into the decontamination process or their discharge into the sewer of Quebec City and Montreal.

This research highlighted that a single acidic leaching step in the presence of sulfuric acid (0.45 M) and NaCl (3 M) is the best option for the solubilization of metals present in the fraction < 125 μm of the soil CMR28. This decontamination process allowed the reduction of some problematic metals (Ba, Cu, Pb and Zn) below the generic criteria C defined by the Ministry of Sustainable Development, Environment, Wildlife and Parks and a satisfactory reduction of the concentration of tin which is very problematic in the fraction < 125 μm of the soil CMR28.

Keywords: Contaminated soil, Acid leaching, Precipitation, Tin, Magnetic separation

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|-----------|
| REMERCIEMENTS..... | III |
| RÉSUMÉ | V |
| ABSTRACT..... | VII |
| TABLE DES MATIÈRES..... | IX |
| LISTE DES FIGURES | XVII |
| LISTE DES ÉQUATIONS | XIX |
| LISTE DES ABRÉVIATIONS..... | XXI |
| 1 INTRODUCTION | 1 |
| 1.1 CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE..... | 2 |
| 1.2 OBJECTIF DU PROJET DE RECHERCHE | 3 |
| 1.3 ORIGINALITÉ DU PROJET | 4 |
| 2 REVUE DE LITTÉRATURE..... | 5 |
| 2.1 SOL: GÉNÉRALITÉS ET CONTAMINATION | 5 |
| 2.2 CONTAMINATION DES SOLS PAR LES CENDRES D'INCINÉRATION | 8 |
| 2.3 GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX LOURDS..... | 9 |
| 2.4 NATURE ET CARACTÉRISTIQUES DES CONTAMINANTS INORGANIQUES..... | 11 |
| 2.4.1 Baryum | 11 |
| 2.4.2 Cuivre..... | 13 |
| 2.4.3 Plomb | 16 |
| 2.4.4 Étain | 19 |
| 2.4.5 Zinc | 21 |
| 2.5 CADRE RÉGLEMENTAIRE | 24 |
| 2.6 TRAITEMENT DES SOLS CONTAMINÉS PAR LES MÉTAUX | 27 |
| 2.6.1 Stabilisation/Solidification..... | 29 |
| 2.6.2 Traitement biologique | 30 |
| 2.6.3 Traitement physique | 32 |
| 2.6.4 Traitement chimique..... | 39 |
| 2.7 TRAITEMENT DES EFFLUENTS | 49 |
| 2.7.1 Précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes | 50 |
| 2.7.2 Précipitation des métaux sous forme de sulfures, carbonates ou phosphates | 52 |
| 2.8 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 54 |
| 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES | 59 |
| 3.1 PRÉPARATION DU SOL..... | 59 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 3.2 | CARACTÉRISATION DU SOL | 59 |
| 3.2.1 | <i>Caractérisation physico-chimique</i> | 59 |
| 3.2.2 | <i>Distribution granulométrique</i> | 60 |
| 3.2.3 | <i>Tests de disponibilité chimique</i> | 60 |
| 3.3 | TRAITEMENT PAR LIXIVIATION CHIMIQUE | 62 |
| 3.3.1 | <i>Optimisation des paramètres de lixiviation chimique</i> | 64 |
| 3.3.2 | <i>Cinétique de la lixiviation acide</i> | 66 |
| 3.3.3 | <i>Combinaison entre lixiviation acide et lixiviation basique</i> | 66 |
| 3.4 | SÉPARATION MAGNÉTIQUE | 67 |
| 3.5 | COMBINAISON ENTRE SÉPARATION MAGNÉTIQUE ET LIXIVIATION ACIDE | 68 |
| 3.6 | TRAITEMENT DES EFFLUENTS | 69 |
| 3.7 | MESURES ANALYTIQUES | 70 |
| 3.7.1 | <i>Microscope électronique à balayage</i> | 70 |
| 3.7.2 | <i>Détermination du pH</i> | 71 |
| 3.7.3 | <i>Détermination des teneurs en métaux</i> | 71 |
| 4 | RÉSULTATS ET DISCUSSION..... | 73 |
| 4.1 | CARACTÉRISATION DU SOL CMR28..... | 73 |
| 4.1.1 | <i>Granulométrie des sols contaminés par des cendres d'incinérateurs</i> | 73 |
| 4.1.2 | <i>Caractérisation physico-chimique du sol CMR28 et de la fraction < 125 µm</i> | 75 |
| 4.1.3 | <i>Test de disponibilité chimique</i> | 80 |
| 4.2 | TRAITEMENT PAR LIXIVIATION CHIMIQUE | 82 |
| 4.2.1 | <i>Influence de la nature de l'agent de lixiviation et de sa concentration</i> | 82 |
| 4.2.2 | <i>Détermination des paramètres influençant la solubilisation des métaux à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences (Box Behnken)</i> | 86 |
| 4.2.3 | <i>Influence du temps et de la température sur la solubilisation des métaux en présence de H₂SO₄ (0,45 M) et de NaCl (3 M) ou d'HCl (pH < 0,5)</i> | 101 |
| 4.3 | PERFORMANCES D'ENLÈVEMENT DE SN DANS LA FRACTION < 125 µM | 109 |
| 4.3.1 | <i>Performances de solubilisation de Sn par lixiviation acide (H₂SO₄+ NaCl ou HCl) au cours du temps et à différentes températures</i> | 109 |
| 4.3.2 | <i>Performances de la séparation magnétique sur l'enlèvement de Sn</i> | 114 |
| 4.3.3 | <i>Performances de la combinaison de la séparation magnétique et de la lixiviation acide (H₂SO₄ + NaCl) sur l'enlèvement de Sn</i> | 120 |
| 4.4 | COMBINAISON ENTRE LIXIVIATION ACIDE ET LIXIVIATION BASIQUE | 129 |
| 4.4.1 | <i>Performances de solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28</i> | 129 |
| 4.4.2 | <i>Disponibilités des métaux présents dans le sol après décontamination</i> | 131 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.5 | TRAITEMENT DES EFFLUENTS | 134 |
| 4.5.1 | <i>Caractérisation des effluents basique et acide</i> | 134 |
| 4.5.2 | <i>Traitement des effluents par précipitation</i> | 141 |
| 5 | CONCLUSION | 151 |
| 6 | RÉFÉRENCES | 155 |
| | ANNEXE 1 | 171 |
| | ANNEXE 2 | 173 |
| | ANNEXE 3 | 175 |
| | ANNEXE 4 | 177 |
| | ANNEXE 5 | 179 |
| | ANNEXE 7 | 183 |
| | ANNEXE 8 | 185 |
| | ANNEXE 9 | 187 |
| | ANNEXE 10 | 191 |
| | ANNEXE 11 | 193 |
| | ANNEXE 12 | 195 |
| | ANNEXE 13 | 197 |
| | ANNEXE 14 | 199 |
| | ANNEXE 16 | 203 |
| | ANNEXE 17 | 205 |
| | ANNEXE 18 | 207 |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|--------------|---|-----|
| TABLEAU 2-1 | COMPOSITION DE L'ALLIAGE DE FER-BLANC UTILISÉ POUR LA PROTECTION DES BOÎTES DE CONSERVE (SCF, 2013b) | 20 |
| TABLEAU 2-2 | CRITÈRES DU MDDEFP ET DU CCME POUR LES MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES (MG/KG DE SOL SEC) | 26 |
| TABLEAU 2-3 | RÉCAPITULATIF DE QUELQUES ÉTUDES ET LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION OBTENUS APRÈS DÉCONTAMINATION DE DIFFÉRENTES MATRICES À L'AIDE DE PROCÉDÉS CHIMIQUES | 47 |
| TABLEAU 2-4 | NORMES (CONCENTRATIONS MAXIMALES) IMPOSÉES POUR LES CONTAMINANTS INORGANIQUES OU ORGANIQUES POUR LE REJET DANS UN RÉSEAU D'ÉGOUT OU DANS UN COURS D'EAU DE LA VILLE DE QUÉBEC (RÈGLEMENT RVQ 416, 2004)..... | 49 |
| TABLEAU 2-5 | RÉCAPITULATIF DES AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES PROCÉDÉS BIOLOGIQUES, PHYSIQUES ET CHIMIQUES DÉVELOPPÉS POUR LA DÉCONTAMINATION DE SOLS AUX PRISES AVEC UNE CONTAMINATION MÉTALLIQUE | 56 |
| TABLEAU 4-1 | CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 76 |
| TABLEAU 4-2 | TENEURS EN MÉTAUX (MG/KG) MESURÉES DANS LES DIFFÉRENTES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES DU SOL CMR28..... | 77 |
| TABLEAU 4-3 | TENEURS (MG/KG) DES DIFFÉRENTS ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS LA FRACTION FINE (< 125 µM) DU SOL CMR28 ET DES CRITÈRES GÉNÉRIQUES A, B, C ET D DÉFINIS PAR LE MDDELCC | 79 |
| TABLEAU 4-4 | CONCENTRATIONS DES MÉTAUX (MG/L) MESURÉES DANS LES LIXIVIATS ISSUS DES TEST À L'EAU ET TEST TCLP RÉALISÉS SUR LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 81 |
| TABLEAU 4-5 | ENLÈVEMENT DES MÉTAUX (%) OBTENUS POUR DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN NaOH, EN NaCl ET DENSITÉS DE PULPE (T = 25°C, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION DE 4 H ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE) PRÉSENTS DANS LA FRACTION < 125 µM DE SOL CMR28 | 83 |
| TABLEAU 4-6 | ENLÈVEMENT DES MÉTAUX (%) OBTENUS POUR DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS EN H ₂ SO ₄ , EN NaCl ET DENSITÉS DE PULPE (T = 25°C, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION DE 4 H ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE) PRÉSENTS DANS LA FRACTION < 125 µM DE SOL CMR28 | 83 |
| TABLEAU 4-7 | MATRICE D'EXPÉRIMENTATIONS BOX BEHNKEN ET RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX Ba, Cu, Pb, Sn ET Zn (%) OBTENUS EN FONCTION DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES | 87 |
| TABLEAU 4-8 | SIGNIFICATIVITÉ DES MODÈLES MATHÉMATIQUES DE LA LIXIVIATION ACIDE EN FONCTION DES PARAMÈTRES OPÉRATOIRES ET DE LEURS INTERACTIONS DÉFINIS PAR LE LOGICIEL <i>DESIGN EXPERT 8.0</i> EN TERMES DE RENDEMENTS DE SOLUBILISATION DES MÉTAUX PROBLÉMATIQUES (Ba, Cu, Pb, Sn ET Zn) | 89 |
| TABLEAU 4-9 | CONDITIONS OPÉRATOIRES OPTIMALES DÉFINIES PAR LE LOGICIEL <i>EXPERT DESIGN</i> AFIN DE MAXIMISER LES RENDEMENTS DE SOLUBILISATION (%) DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 99 |
| TABLEAU 4-10 | VALIDATION DES PARAMÈTRES OPTIMISÉS POUR LA SOLUBILISATION DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28..... | 100 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| TABLEAU 4-11 | RENDEMENT D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX (%) OBTENUS LORS DE LA LIXIVIATION ACIDE EN PRÉSENCE DE DEUX AGENTS DE LIXIVIATION (H_2SO_4 + NaCl OU HCl) EN FONCTION DU TEMPS (DP = 10%, T = 25°C, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE) DE LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 | 102 |
| TABLEAU 4-12 | RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX (%) OBTENUS LORS DE LA LIXIVIATION ACIDE EN FONCTION DE L'AGENT DE LIXIVIATION UTILISÉ (H_2SO_4 + NaCl OU HCl) ET DE LA TEMPÉRATURE (DP = 10%, T = 4 H, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE) DE LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 | 105 |
| TABLEAU 4-13 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES EN MÉTAUX (Ba, Cu, Pb ET Zn) MESURÉES DANS LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 APRÈS LIXIVIATION ACIDE EN PRÉSENCE DE H_2SO_4 À 0,45 M + NaCl À 3 M OU DE HCl (2,8 M) (DP = 10%, T = 4 H, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE) POUR TROIS TEMPÉRATURES DIFFÉRENTES: 25 - 50 ET 75°C..... | 108 |
| TABLEAU 4-14 | POURCENTAGES DE RÉCUPÉRATION DU SOL APRÈS LIXIVIATION ACIDE EN PRÉSENCE DE DEUX AGENTS CHIMIQUES H_2SO_4 (0,45 M) + NaCl (3 M) OU DE HCl (PH < 0,5) (DP = 10%, T = 4 H, T = 25°C, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE) DE LA FRACTION < 125 MM DE SOL CMR28..... | 109 |
| TABLEAU 4-15 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES EN Sn MESURÉES DANS LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 APRÈS LIXIVIATION EN MILIEU ACIDE EN PRÉSENCE DE HCl (PH < 0,5) EN FONCTION DU TEMPS DE RÉACTION (T = 75°C, DP = 10%, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE) | 112 |
| TABLEAU 4-16 | POURCENTAGES MASSIQUES ET ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS DIFFÉRENTES PARTICULES CONTENANT DE Sn ET PRÉSENTES DANS LA FRACTION < 125 μ M DU SOL CMR28 MESURÉS À L'AIDE D'UN MEB ÉQUIPÉ D'UNE SONDE EDS..... | 117 |
| TABLEAU 4-17 | POURCENTAGES DES MASSES DE SOL RÉCUPÉRÉES POUR LES DEUX FRACTIONS: NON MAGNÉTIQUE ET MAGNÉTIQUE SUITE À LA SÉPARATION MAGNÉTIQUE RÉALISÉES POUR DIFFÉRENTES INTENSITÉS DE COURANT (0,1 - 0,2 - 0,3 ET 0,4 A) | 120 |
| TABLEAU 4-18 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES ET LES POURCENTAGES D'ENLÈVEMENT DES PRINCIPAUX MÉTAUX PROBLÉMATIQUES (Ba, Cu, Pb, Sn ET Zn) PRÉSENTS DANS LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 SUITE À LA COMBINAISON DE LA SÉPARATION MAGNÉTIQUE (INTENSITÉ DE COURANT DE 0,1 A) ET DE LA LIXIVIATION ACIDE (H_2SO_4 À 0,45 M + NaCl À 3 M, DP = 10%, T = 4 H T = 25°C SUIVIE D'UN RINÇAGE DE 15 MIN) | 123 |
| TABLEAU 4-19 | POURCENTAGES MASSIQUES ET ATOMIQUES DES ÉLÉMENTS PRÉSENTS DANS DIFFÉRENTES PARTICULES CONTENANT DE Sn ET PRÉSENTES DANS LA FRACTION < 125 μ M DU SOL CMR28 MESURÉS À L'AIDE D'UN MEB ÉQUIPÉ D'UNE SONDE EDS..... | 128 |
| TABLEAU 4-20 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES MÉTAUX (MG/KG) ET POURCENTAGES DE SOLUBILISATION CORRESPONDANTS (%) OBTENUS SUITE À UNE ÉTAPE DE LIXIVIATION ACIDE (H_2SO_4 À 0,45 M + NaCl À 3 M) OU À LA COMBINAISON ENTRE LA LIXIVIATION ACIDE (H_2SO_4 À 0,45 M + NaCl À 3 M) ET LA LIXIVIATION BASIQUE (NaOH À 0,45 M) | 130 |
| TABLEAU 4-21 | CONCENTRATIONS MOYENNES EN MÉTAUX (MG/L) MESURÉES DANS LES LIXIVIATS ISSUS DES TESTS TCLP ET DES TESTS À L'EAU AVANT ET APRÈS LIXIVIATION ACIDE (H_2SO_4 À 0,45 M + NaCl À 3 M, T = 4 H, DP = 10% , T = 25°C) | 132 |

| | | |
|--------------|--|-----|
| TABLEAU 4-22 | CONCENTRATIONS (MG/L) EN MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES EFFLUENTS BASIQUE ET ACIDE ISSUS DE LA DÉCONTAMINATION DE LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 SUITE AU TRAITEMENT PAR COMBINAISON LIXIVIATION BASIQUE ([NaOH] = 0,45 M) SUIVIE PAR LIXIVIATION ACIDE ([H ₂ SO ₄] = 0,45 M ET [NaCl] = 3M) (DP = 10%, T = 4 H ET T = 25 °C)..... | 135 |
| TABLEAU 4-23 | COMPOSITION CHIMIQUE DES EFFLUENTS PRODUITS LORS DE LA LIXIVIATION BASIQUE (NaOH à 0,45 M, DP = 10%, T = 4 H ET T = 25°C, FRACTION < 125 MM)..... | 136 |
| TABLEAU 4-24 | FORMES CHIMIQUES SOUS LESQUELLES LES MÉTAUX SONT PRÉSENTS DANS LE LIXIVIAT BASIQUE (PH = 13,4) SELON LE LOGICIEL MINEQL+ (VERSION 4.6) | 137 |
| TABLEAU 4-25 | COMPOSITION CHIMIQUE DES EFFLUENTS PRODUITS LORS DE LA LIXIVIATION ACIDE (H ₂ SO ₄ à 0,45 M ET NaCl à 3 M, DP = 10%, T = 4 H ET T = 25°C, FRACTION < 125 MM)..... | 138 |
| TABLEAU 4-26 | FORMES CHIMIQUES SOUS LESQUELLES LES MÉTAUX SONT PRÉSENTS DANS LE LIXIVIAT ACIDE (PH = 0,55) SELON LE LOGICIEL MINEQL+ (VERSION 4.6) | 140 |
| TABLEAU 4-27 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES EN MÉTAUX (MG/L) AVANT ET APRÈS PRÉCIPITATION À PH = 7 ET POURCENTAGES D'ENLÈVEMENT (%) ASSOCIÉS OBTENUS LORS DU MÉLANGE DES DEUX EFFLUENTS (BASIQUE ET ACIDE) GÉNÉRÉS LORS DES DEUX ÉTAPES DE DÉCONTAMINATION DE LA FRACTION < 125 µM..... | 143 |
| TABLEAU 4-28 | COMPOSITION CHIMIQUE DE L'EFFLUENT OBTENUE À PH = 7, SUITE À LA PRÉCIPITATION DES MÉTAUX LORS DU MÉLANGE DES LIXIVIATS ACIDE ET BASIQUE GÉNÉRÉS LORS DU TRAITEMENT DE LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 (DP = 10%, T = 4 H ET T = 25°C) | 145 |
| TABLEAU 4-29 | FORMES CHIMIQUES DES DIFFÉRENTS MÉTAUX (BA, CU, PB, SN ET ZN) PRÉSENTS DANS LE SURNAGEANT DE PRÉCIPITATION À PH = 7 OBTENUS À L'AIDE DU LOGICIEL MINEQL+ (VERSION 4.6) | 146 |
| TABLEAU 4-30 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES EN MÉTAUX (MG/L) AVANT ET APRÈS PRÉCIPITATION À PH = 7 ET POURCENTAGES D'ENLÈVEMENT (%) ASSOCIÉS OBTENUS SUITE AU TRAITEMENT DE L'EFFLUENT ACIDE GÉNÉRÉ LORS DE LA DÉCONTAMINATION DE LA FRACTION < 125 µM PAR AJOUT D'UNE SOLUTION DE NaOH (0,45 M) | 148 |
| TABLEAU 4-31 | FORMES CHIMIQUES DES DIFFÉRENTS MÉTAUX (BA, CU, PB, SN ET ZN) PRÉSENTS DANS LE SURNAGEANT DE PRÉCIPITATION À PH = 7 OBTENUS À L'AIDE DU LOGICIEL MINEQL+ (VERSION 4.6) | 149 |

LISTE DES FIGURES

| | | |
|-------------|---|-----|
| FIGURE 2-1 | SCHÉMA SIMPLIFIÉ DU PROCÉDÉ D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX PAR PRÉCIPITATION SOUS FORME D'HYDROXYDES (BLAIS <i>ET AL.</i> , 2008) | 51 |
| FIGURE 3-1 | DISPOSITIFS UTILISÉS LORS DES ESSAIS DE LIXIVIATIONS ACIDES OU BASIQUES RÉALISÉS À L'ÉCHELLE LABORATOIRE: ERLENMEYER À CHICANE, PLAQUE AGITATRICE ET BARREAU AIMANTÉ (A) - SYSTÈME DE FILTRATION SOUS VIDE (B)..... | 63 |
| FIGURE 3-2 | MONTAGE DE MISE À L'ÉCHELLE DU PROCÉDÉ DE LIXIVIATION ACIDE ET BASIQUE DE LA FRACTION < 125 µM DE SOL CMR28 | 67 |
| FIGURE 3-3 | PHOTOGRAPHIE DU SÉPARATEUR MAGNÉTIQUE UTILISÉ LORS DES ESSAIS DE DÉCONTAMINATION DE LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 68 |
| FIGURE 4-1 | RÉPARTITION MASSIQUE DES FRACTIONS GRANULOMÉTRIQUES DU SOL CMR28 | 74 |
| FIGURE 4-2 | DISTRIBUTION GRANULOMÉTRIQUE DÉTERMINÉE À L'AIDE D'UN GRANULOMÈTRE LASER SUR LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 RÉALISÉE EN TRIPLICATA | 74 |
| FIGURE 4-3 | RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT (%) DES MÉTAUX OBTENUS APRÈS LIXIVIATION ACIDE EN PRÉSENCE D'ACIDE SULFURIQUE ([H ₂ SO ₄] = 0,45 M) ET DE CHLORURE DE SODIUM (0 – 1,5 ET 3 M), AVEC DP = 15%, T = 25°C, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION DE 4 H ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE DE 15 MIN DE LA FRACTION < 125 MM DE SOL CMR28..... | 85 |
| FIGURE 4-4 | VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS PRÉDITS ET CEUX OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT (ACTUEL) OBTENU PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU BA PRÉSENT DANS LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 92 |
| FIGURE 4-5 | VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS PRÉDITS ET CEUX OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT (ACTUEL) OBTENU PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU CU PRÉSENT DANS LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 93 |
| FIGURE 4-6 | VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS PRÉDITS ET CEUX OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT (ACTUEL) OBTENU PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU PB PRÉSENT DANS LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 94 |
| FIGURE 4-7 | VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS PRÉDITS ET CEUX OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT (ACTUEL) OBTENU PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU SN PRÉSENT DANS LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 95 |
| FIGURE 4-8 | VARIATIONS ENTRE LES RENDEMENTS PRÉDITS ET CEUX OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT (ACTUEL) OBTENU PAR LE LOGICIEL POUR LA SOLUBILISATION DU ZN PRÉSENT DANS LA FRACTION < 125 µM DU SOL CMR28 | 96 |
| FIGURE 4-9 | TENEURS RÉSIDUELLES EN SN MESURÉES DANS LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 APRÈS LIXIVIATION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE, DU TEMPS DE RÉACTION ET DE L'AGENT DE LIXIVIATION UTILISÉ [H ₂ SO ₄] = 0,45 M + [NaCl] = 3 M (FIGURE A.) OU [HCl] = 2,8 M (FIGURE B.) (DP = 10%, T = 4 H, 1 ÉTAPE DE LIXIVIATION ET 1 ÉTAPE DE RINÇAGE DE 15 MIN) | 111 |
| FIGURE 4-10 | OBSERVATION MEB-EDS DE DIFFÉRENTES PARTICULES (A.: PARTICULE 1, B.: PARTICULE 2, C.: PARTICULE 3 ET D.: PARTICULE 4) PRÉSENTES DANS LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 | 116 |
| FIGURE 4-11 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES EN SN ET EN FE MESURÉES DANS LE SOL AVANT TRAITEMENT PAR SÉPARATION MAGNÉTIQUE AINSI QUE DANS LES FRACTIONS MAGNÉTIQUES (EN JAUNE) ET NON MAGNÉTIQUES (VERT) OBTENUES POUR DIFFÉRENTES INTENSITÉS DE COURANT (0,1 - 0,2 - 0,3 ET 0,4 A) | 119 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| FIGURE 4-12 | CONCENTRATIONS RÉSIDUELLES EN SN MESURÉES DANS LES FRACTIONS MAGNÉTIQUES (FM) ET NON MAGNÉTIQUES (FNM) AVANT ET APRÈS LA COMBINAISON ENTRE LA SÉPARATION MAGNÉTIQUE (SM) À UNE INTENSITÉ DE COURANT DE 0,1 A ET LA LIXIVIATION ACIDE (LIX. ACIDE: H_2SO_4 À 0,45 M + NaCl À 3 M, T = 4 H, T = 25°C SUIVIE D'UN RINÇAGE, FRACTION < 125 MM)..... | 121 |
| FIGURE 4-13 | OBSERVATION MEB-EDS DE DIFFÉRENTES PARTICULES PRÉSENTES DANS LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28 APRÈS TRAITEMENT PAR LIXIVIATION ACIDE (H_2SO_4 (0,45 M) + NaCl (3 M), T = 4 H, T = 25°C ET DP = 10% SUIVIE PAR 1 ÉTAPE DE RINÇAGE DE 15 MIN) | 127 |
| FIGURE 4-14 | COURBES DE PRÉCIPITATION DES MÉTAUX (Ba, Cu, Pb, Sn ET Zn) EN FONCTION DU PH OBTENUES LORS DU MÉLANGE DES LIXIVIATS ACIDE ET BASIQUE GÉNÉRÉS LORS DU TRAITEMENT DE LA FRACTION < 125 MM DU SOL CMR28..... | 142 |

LISTE DES ÉQUATIONS

| | | |
|---------------|--|-----|
| ÉQUATION 2-1 | $\text{CuFeS}_2 + 4 \text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-}$ | 14 |
| ÉQUATION 2-2 | $\text{PbS}_{(s)} + 2 \text{O}_{2(AQ)} \rightarrow \text{PbSO}_{4(s)}$ | 16 |
| ÉQUATION 2-3 | $\text{ZnS}_{(s)} + 2 \text{O}_{2(AQ)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}_{(AQ)} + \text{SO}_4^{2-}_{(AQ)}$ | 22 |
| ÉQUATION 2-4 | RÉACTION DE PRÉCIPITATION DES MÉTAUX (M^{z+}) SOUS FORME D'HYDROXYDES..... | 50 |
| ÉQUATION 2-5 | RÉACTION DE PRÉCIPITATION DES IONS MÉTALLIQUES DIVALENTS (M^{2+}) SOUS FORME DE SULFURES | 52 |
| ÉQUATION 2-6 | RÉACTION DE PRÉCIPITATION DES IONS MÉTALLIQUES DIVALENTS (M^{2+}) SOUS FORME DE CARBONATES..... | 53 |
| ÉQUATION 2-7 | RÉACTION DE PRÉCIPITATION DES IONS MÉTALLIQUES DIVALENTS (M^{2+}) SOUS FORME DE PHOSPHATES | 54 |
| ÉQUATION 4-1 | DÉTERMINATION DU COEFFICIENT D'UNIFORMITÉ | 75 |
| ÉQUATION 4-2 | $\text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCl}^+ (K_{\text{CO}} = 10^{1,6})$ | 85 |
| ÉQUATION 4-3 | $2 \text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCl}_2_{(AQ)} (K_{\text{CO}} = 10^{1,8})$ | 85 |
| ÉQUATION 4-4 | $3 \text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCl}_3^- (K_{\text{CO}} = 10^{1,7})$ | 85 |
| ÉQUATION 4-5 | $4 \text{Cl}^- + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{PbCl}_4^{-2} (K_{\text{CO}} = 10^{1,5})$ | 85 |
| ÉQUATION 4-6 | MODÈLE QUADRATIQUE ÉTABLI PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DE BA EN FONCTION DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS (A: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, B: $[\text{NaCl}]$ ET C: ST) | 97 |
| ÉQUATION 4-7 | MODÈLE QUADRATIQUE ÉTABLI PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DE CU EN FONCTION DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS (A: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, B: $[\text{NaCl}]$ ET C: ST) | 97 |
| ÉQUATION 4-8 | MODÈLE QUADRATIQUE ÉTABLI PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DE PB EN FONCTION DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS (A: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, B: $[\text{NaCl}]$ ET C: ST) | 97 |
| ÉQUATION 4-9 | MODÈLE QUADRATIQUE ÉTABLI PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DE SN EN FONCTION DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS (A: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, B: $[\text{NaCl}]$ ET C: ST) | 98 |
| ÉQUATION 4-10 | MODÈLE LINÉAIRE ÉTABLI PAR LE LOGICIEL EXPERT DESIGN 8.0 POUR LA SOLUBILISATION DE ZN EN FONCTION DES PARAMÈTRES ÉTUDIÉS (A: $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, B: $[\text{NaCl}]$ ET C: ST) | 98 |
| ÉQUATION 4-11 | DÉTERMINATION DE LA VALEUR DE T POUR COMPARER DES MOYENNES | 104 |

LISTE DES ABRÉVIATIONS

| | |
|---------|---|
| ACC | Association canadienne du ciment |
| ADN | Acide désoxyribonucléique |
| BPC | Biphényl polychloré |
| CCME | Conseil canadien des Ministres de l'environnement |
| CEC | Capacité d'échange cationique |
| DP | Densité de pulpe |
| DTPA | Acide diéthylène triamine pentaacétique |
| EDTA | Acide éthylène diamine tétraacétique |
| FM | Fraction magnétique |
| FNM | Fraction non magnétique |
| GTC | Gestion des terrains contaminés |
| HAM | Hydrocarbure aromatique monocyclique |
| HAP | Hydrocarbure aromatique polycyclique |
| HIMS | High intensity magnetic separation |
| MDDEFP | Ministère du développement durable, de l'environnement, de la faune et des parcs |
| MDDELCC | Ministère du développement durable, de l'environnement et de lutte contre les changements climatiques |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |
| MGS | Multi gravimetric separator |
| MSW | Municipal solid waste |
| MO | Matière organique |
| NTA | Acide nitrilotriacétique |
| PCDDF | Dioxine et furane |
| PEI | Polyéthylèneimine |
| PPEI | Phosphonométhyle |
| RCPA | Résidus de contrôle de la pollution de l'air |
| SS | Surface spécifique |
| S/S | Solidification/Stabilisation |
| TCLP | Toxic characteristic leaching procedure |
| USEPA | United States environmental protection agency |

1 INTRODUCTION

Les activités industrielles sont les principales causes de pollution, un lourd héritage résultant d'une faible conscience environnementale au cours des dernières décennies. En effet, la contamination d'un grand nombre de sites par des métaux et/ou métalloïdes est principalement liée à une mauvaise gestion des déchets, soit par des pratiques inadéquates d'élimination des déchets, des fuites ou des rejets de produits chimiques.

Les cendres d'incinération des déchets municipaux (matières résiduelles) sont un excellent exemple d'une mauvaise gestion des déchets entraînant de sérieux problèmes de contamination des sites par les métaux lourds.

En effet, entre 1934 et 1970, la Ville de Québec a utilisé les cendres d'incinération pour le remblayage des terres basses et pour la construction des routes, augmentant ainsi le nombre de sites contaminés et, par conséquent, les risques environnementaux pour la santé humaine.

La gestion des sites contaminés par les métaux lourds implique bien souvent l'excavation des sols, suivie de leur enfouissement dans un site autorisé. De nos jours, cette technique n'est plus considérée comme une solution permanente étant donné la disposition d'un matériel contaminé et la nécessité d'une surveillance à long terme. Des techniques physiques, biologiques et chimiques de décontamination, *in situ* ou *ex-situ*, de sols contaminés par des métaux ont été développées, afin de pallier aux risques de dispersion des contaminants inorganiques dans l'environnement. Malgré le fait que les procédés physiques de décontamination soient plus économiques que les procédés chimiques, la lixiviation chimique s'avère plus efficace pour traiter les particules fines (< 125 µm) des sols contaminés.

L'objectif de cette étude est d'évaluer la performance d'un procédé de décontamination par lixiviation chimique (acide et/ou basique) de la fraction fine (< 125 µm) de sols contaminés par des cendres d'incinération (sol à remblais hétérogène contenant près de 50% de résidus d'incinération), et contenant principalement du Ba, du Cu, du Pb, du Sn et du Zn.

1.1 Contexte et problématique

La mauvaise gestion des cendres d'incinération de la Ville de Québec durant près de 40 ans a engendré l'apparition d'un grand nombre de sites présentant une problématique de contamination multiple par les métaux et les métalloïdes (As, Ba, Cu, Ni, Pb, Sn, Zn, etc.). Les sols étudiés au cours de ce projet de recherche proviennent d'un site qui a été occupé durant près de 20 ans (1949 - 1970) par la Tannerie Laurentienne (Québec) et qui a subi au fil des années des travaux de remblayage hétérogène comprenant principalement des résidus d'incinération, ainsi que des déchets domestiques et des résidus de construction. Ces activités ont entraîné une contamination importante du terrain, selon la phase I de l'évaluation environnementale réalisée par Technisol Environnement en 2005. En effet, plusieurs études de caractérisation environnementale de ce site réalisées par la Ville de Québec (1996), par Technisol Environnement (2002) et par Mission HGE Inc. (2005) ont montré que ces sols présentent des concentrations élevées en métaux lourds qui dépassent les normes du MDDELCC. Une étude réalisée en 2010 par Mission HGE Inc. en collaboration avec le service de l'environnement de la Ville de Québec a été réalisée dans le but de trouver une solution pour la réhabilitation de ce site contaminé. Cette étude a évalué l'applicabilité de la technologie de stabilisation/solidification (S/S) comme mode de gestion des sols contaminés présents dans le site à l'étude afin de limiter la dispersion et la migration des contaminants inorganiques vers les nappes souterraines et la rivière Saint-Charles (Ville de Québec, 2010). En effet, en l'absence de traitements qui assurent l'extraction et l'élimination des contaminants inorganiques au Québec, seule la technologie S/S est traditionnellement appliquée pour la décontamination des terrains lorsque les sols ne sont pas enfouis dans un site autorisé. Cette technologie consiste en l'excavation des sols, en une stabilisation des contaminants suivis par un enfouissement sécuritaire dans des cellules appropriées. Par contre, le déplacement de la contamination n'est pas une solution permanente.

Par conséquent, dans le cadre du développement durable, le gouvernement québécois encourage la recherche de solutions alternatives et le développement de technologies physiques et/ou chimiques efficaces, robustes et rentables pour la décontamination des sols aux prises avec une contamination par des métaux lourds.

1.2 Objectif du projet de recherche

L'objectif de ce projet de recherche consiste à développer et à optimiser un procédé de décontamination assurant la solubilisation des métaux (Ba, Cu, Pb, Zn et Sn) présents dans la fraction fine (< 125 µm) des sols contaminés par les cendres d'incinération (sol à remblais hétérogène contenant près de 50% de résidus d'incinération), principalement par voie chimique (lixiviation acide et/ou basique), ou par combinaison avec des traitements physiques en cas de besoin. Le développement de méthodes physiques de décontamination des fractions grossières de ce sol contaminé est également en cours de réalisation dans le cadre d'un projet de doctorat. Dans ce projet, nous nous sommes intéressés uniquement à la décontamination de la fraction fine (< 125 µm) du sol CMR28 car les métaux lourds sont très concentrés dans cette fraction et le traitement des formes métalliques adsorbées sur les fractions fines du sol est plus difficile et plus coûteux que pour les fractions grossières.

Les objectifs spécifiques de ce projet sont :

- De caractériser la contamination inorganique présente dans la fraction fine (< 125 µm) du sol CMR28 (granulométrie et granulochimie) ainsi que d'étudier les interactions des métaux et, plus particulièrement, de Sn avec la matrice du sol à l'aide d'observations au microscope électronique à balayage (MEB);
- De déterminer la méthode de traitement chimique (acide et/ou basique) la plus efficace ainsi que les méthodes préalables de traitement (traitement physique) afin d'améliorer la décontamination de la fraction fine du sol;

- De sélectionner et de valider les méthodes de décontamination capables de solubiliser et d'extraire les métaux lourds jusqu'à des niveaux acceptables (< critère C) en fonction des utilisations visées pour le terrain et ce, à moindres coûts;
- De traiter les effluents acides ou basiques générés au cours du procédé chimique et de concentrer les métaux dans le plus petit volume de déchet possible.

1.3 Originalité du projet

L'originalité de ce projet de recherche réside dans le fait que la diversité des contaminants inorganiques présents dans la fraction fine du sol et leurs comportements différents rendent le traitement simultané difficile. De plus, Sn constitue un élément problématique de ce projet de recherche étant donné que sa chimie est peu connue et qu'il existe peu de travaux qui portent sur la solubilisation de cet élément présent dans des sols contaminés. Par conséquent, l'originalité de ce projet est de trouver des méthodes efficaces qui traitent à la fois Sn (élément peu connu) et les autres contaminants inorganiques afin d'assurer une décontamination ou une réduction des concentrations des métaux présents en-dessous du critère C (défini par le gouvernement du Québec) et ce, à moindres coûts par rapport à la réhabilitation du site par enfouissement des sols contaminés.

2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Sol: Généralités et contamination

Le sol est la couche superficielle de l'écorce terrestre, lieu de vie pour tous les organismes vivants. Les pédologues ont défini le sol comme étant « *le résultat de l'altération et de la transformation de la roche mère sous-jacente sous l'action des agents chimiques, physiques et biologiques, au contact de l'atmosphère et des êtres vivants donnant ainsi cette formation naturelle de surface, à structure meuble et d'épaisseur variable* » (Landry, 1997). Il existe plusieurs autres définitions du sol en relation avec le domaine d'activités. Par exemple, en agronomie, le sol est la partie arable homogénéisée par les labours et explorée par les racines des plantes. En hydrogéologie, le sol est le manteau vivant et végétalisé où se déroule le cycle de l'eau. En ingénierie civil, le sol est considéré comme un support pour la construction des routes et des fondations de bâtiments.

Parmi les principales propriétés d'un sol, nous pouvons citer la température, la résistance au travail du sol (cohésion, adhésivité et plasticité), la surface spécifique (SS) (m^2/g), la porosité, la conductivité hydraulique (m/sec), la conductivité électrique (S/m), le pH (le pouvoir tampon du sol) et la capacité d'échange cationique (CEC) ($m_{\text{eq}}/100\text{ g}$) (Mercier, 2000).

Le sol est un milieu complexe constitué en général de trois phases : 50% représente la phase solide dont 45% sont les minéraux inorganiques, 25% représente la phase gazeuse (indispensable à la respiration des racines et des êtres vivants du sol) et 25% représente la phase liquide (eau interstitielle) (Bliefert *et al.*, 2009).

La fraction minérale (phase solide) est classée par le Système canadien de classification des sols (1987) et par l'United States Department of Agriculture (USDA, 2002), suivant une échelle granulométrique décroissante. Il existe les éléments grossiers de diamètre supérieur à 2 mm (pierres, cailloux et graviers), les éléments de diamètre inférieur à 2 mm représentés par les sables (très grossier : 1 – 2 mm ; grossier: 0,5 – 1 mm; moyen: 0,25 - 0,5 mm; fin: 100 – 250 μm et très fin: 50 – 100 μm), par les silts (entre 2 et 50 μm) et, finalement, par les argiles (< 2 μm).

Parmi les minéraux inorganiques présents dans le sol, nous retrouvons principalement les silicates (quartz, feldspaths, micas) et les minéraux argileux, appelés également phyllosilicates (kaolinite et illite), qui donnent de la structure au sol en enrobant les autres particules. Il existe aussi les minéraux non silicatés, tels que les sulfures et les sulfosels (pyrite, galène, etc.), les oxydes et hydroxydes (magnétite, hématite, etc.), les halogénures (halite, fluorine, etc.), les carbonates (calcite, dolomite, sidérite, etc.), les sulfates (gypse, etc.) et les phosphates (apatite) (Landry, 1997; Mercier, 2000). De plus, le sol contient des éléments organiques comme les débris végétaux frais et en voie de décomposition (humus) ainsi que les petits animaux et bactéries. Ces différents constituants sont nécessaires à la survie des micro-organismes présents dans le sol ainsi que les espèces humaines, animales et végétales (Bliefert *et al.*, 2009; Yaron *et al.*, 1996).

Les métaux lourds sont également naturellement présents à l'état de traces dans le sol, avec des enrichissements locaux résultant de la présence de systèmes géologiques particuliers (Mercier, 2000). Cependant, les activités humaines, telles que les activités domestiques, agricoles et surtout industrielles, renforcent cette présence et entraînent une augmentation des concentrations en métaux mesurées dans les sols. Ces concentrations élevées en métaux lourds ou métalloïdes représentent un véritable danger pour l'environnement et la santé humaine.

Au Québec, les terrains, présentant des concentrations en composés inorganiques et/ou organiques supérieures au critère B défini par la « *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* », sont considérés comme potentiellement problématiques pour la santé humaine et pour l'environnement (MDDELCC, 2014b). Au Québec, le système de gestion des terrains contaminés (Système GTC) est la principale source d'information du Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Changements Climatiques (MDDELCC). Au 31 décembre 2010, le système GTC comptait près de 8 334 inscriptions associées à 7 812 terrains contaminés (redondance de certaines inscriptions) (MDDEFP, 2013). Les inscriptions sont classées selon le type de contaminants présents dans les sols, il est possible de noter la présence de terrains contaminés par des composés organiques, par des composés inorganiques ou une contamination mixte (composés inorganiques et

organiques). Sur les 8 334 cas recensés, la contamination de type organique représente 73%, celle de type inorganique représente 12% et les 15% restants sont liés à une contamination mixte.

Selon le MDDEFP, 26% des sites sont contaminés par des HAM (hydrocarbures aromatiques monocycliques), à peu près 26% des terrains inscrits sur la liste des terrains contaminés sont aux prises avec une contamination par des métaux et métalloïdes, 23% sont contaminés par des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les acides, les bases, les solvants et les produits pétroliers représentent 15% des sites contaminés et les biphényles polychlorés (BPC) représentent 3% des cas (MDDEFP, 2013). Sachant qu'un terrain peut être contaminé par plusieurs substances, certains sites peuvent être comptabilisés dans plusieurs catégories de contaminants.

Ces différents contaminants s'adsorbent, en général dans le sol, sur les argiles, la matière organique et les oxydes et/ou hydroxydes de fer ou d'aluminium et ils deviennent immobiles et difficiles à enlever. Les métaux ne font pas que s'adsorber mais ils constituent des minéraux présents et attachés dans de plus ou moins grande proportion dans des grains de sols. En effet, les contaminants organiques sont facilement traités, contrairement aux métaux, à caractère silencieux et non dégradables (Mercier, 2000). Par conséquent, l'enfouissement a été toujours la solution la plus pratiquée pour la réhabilitation des sites contaminés par des métaux étant donné que les options de traitement sont peu disponibles (grande répartition spatiale et hétérogénéité). Afin d'éviter toute gestion inadéquate des sols contaminés par des métaux, de nouveaux procédés appropriés, compétitifs et rentables sont en cours de développement.

2.2 Contamination des sols par les cendres d'incinération

La contamination des sols par les cendres d'incinération est une problématique environnementale et mondiale issue de la gestion inadéquate des cendres de grille au cours des dernières décennies.

En effet, l'incinération des déchets municipaux est une technique de destruction et de transformation des déchets solides par l'action du feu, c'est-à-dire par une combustion aussi complète que possible afin de réduire au maximum le volume des déchets. Elle n'entraîne pas la disparition totale des déchets municipaux mais leur transformation en deux types de résidus, à savoir les résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) et les cendres de grilles (mâchefer). Les RCPA comprennent les cendres volantes issues du mélange des cendres de chaudière, des cendres d'électrofiltres et des chaux usées, captées par le système de contrôle anti-pollution de l'incinérateur. Ces cendres contiennent des concentrations élevées en métaux (Pb, Cd, Hg) (Abanades *et al.*, 2002; Bridle *et al.*, 1987; Environnement Canada, 1991; Levasseur *et al.*, 2003; Pinzani *et al.*, 2002). Les cendres de grilles constituent le résidu solide accumulé sur les grilles de la chambre de combustion, elles représentent entre 80% et 90% de la masse totale des résidus obtenus lors de l'incinération des déchets (Abanades *et al.*, 2002; Sabbas *et al.*, 2003) et représente de 15 à 25% de la masse initiale de déchets. Ces cendres sont constituées principalement de verre, de céramique, de métaux et de matière organique (Chimenos *et al.*, 1999). Considérées comme des matières résiduelles selon la Politique québécoise de gestion des matières résiduelles, les cendres volantes renferment des composés toxiques facilement lixiviés. Elles ne respectent donc pas les critères des matières non lixiviables et sont considérées comme matières résiduelles dangereuses et doivent être traitées avant enfouissement (Levasseur *et al.*, 2003). Les cendres de grilles, quant-à-elles, sont qualifiées comme matière résiduelle non dangereuse (Beauchesne *et al.*, 2005; Bridle *et al.*, 1987). En effet, suite au traitement thermique, les cendres de grille ont un caractère amorphe et les contaminants deviennent encapsulés dans la matrice et sont par conséquent inertes, peu solubles et moins mobiles, ce qui rend leur lixiviation plus difficile (Hjelmar, 1996; Kosson *et al.*, 1996). Pour cela,

ces cendres respectent en général les normes du test de lixiviation (Toxic Leaching Characteristic Procedure – TCLP).

Durant près de 40 ans (1934 - 1970), les cendres de grilles ou mâchefers, produites suite à l'incinération des déchets municipaux par la Ville de Québec, ont été utilisés comme des matériaux de construction des rues, de remblayage et de tassement des terres basses. Cette gestion inadéquate des mâchefers a entraîné la contamination par des métaux lourds (non dégradables, très hétérogènes dans les cendres et sur les sites) d'un grand nombre de sites (Dermont *et al.*, 2008a). Cette gestion inadéquate de ces cendres représente un lourd héritage pour le gouvernement qui a choisi l'option d'enfouissement de ces sols comme solution pour la gestion et la réhabilitation de ces sites étant donné qu'au Québec, il n'existe aucun procédé de traitement pour les sols contaminés par les composés inorganiques. C'est un problème qui se pose et un défi important dans le cadre du développement durable et de la réhabilitation de ces terrains contaminés, d'où la nécessité du développement de nouveaux procédés de décontamination efficaces, compétitifs et rentables applicables aux sols contaminés par les métaux lourds.

2.3 Généralités sur les métaux lourds

En général, les métaux lourds (appelés aussi éléments traces) comprennent les éléments métalliques naturels, les métaux ou dans certains cas, les métalloïdes. Les métaux sont naturellement présents dans la croûte terrestre à des faibles teneurs avec des concentrations généralement inférieures à 0,1% et ils sont caractérisés par une masse volumique supérieure à 5 g par cm³. Certains métaux sont considérés comme des oligo-éléments (Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Zn) utiles et essentiels en faibles quantités à la vie des organismes vivants tels que les microorganismes, les animaux et les plantes. Cependant, ils peuvent se révéler très nocifs et toxiques à des doses plus importantes. D'autres ne sont pas nécessaires à la vie et sont préjudiciables quelle que soit leur dose (contaminants stricts) comme le Cd, le Hg, le Pb, le Sb et le Sn (Miquel, 2001).

La présence de métaux lourds à des fortes concentrations entraîne la contamination des sols, posant ainsi un sérieux problème pour l'environnement et la santé humaine, du fait qu'ils sont persistants et non dégradables. L'USEPA a mis en place une liste des polluants les plus dangereux et les plus présents dans les sols (représentant un niveau toxicologique élevé) parmi lesquels nous retrouvons le Cd, le Cr, le Cu, le Pb et le Zn (Han *et al.*, 2002).

Les métaux lourds se libèrent dans le milieu depuis leurs sources qui peuvent être d'origine naturelle ou d'origine anthropique. En effet, ils sont des constituants naturels dans les roches et dans les gisements minéraux dont l'activité humaine a renforcé leur présence dans l'environnement en modifiant leurs répartitions, leurs formes chimiques et leurs concentrations. Parmi les sources naturelles, nous pouvons citer l'exploitation des mines, l'érosion des gisements naturels et les prélèvements d'eau ainsi que les éruptions volcaniques (Miquel, 2001). Parmi les sources anthropiques, nous pouvons citer les activités minières, l'industrie métallurgique et sidérurgique associée, les engrais et les pesticides appliqués dans les activités agricoles (fumiers, amendements, fertilisants), les incinérateurs et les cendres d'incinération des déchets (ordures ménagères), les déchets médicaux, les rejets toxiques des batteries, les émissions des usines et moteur à explosion, les émissions lors de la combustion du charbon et du pétrole. De plus, le ruissellement de surfaces contaminées, les effluents des égouts et des boues des stations d'épuration et les activités militaires peuvent être à l'origine de la contamination des sols (Bliefert *et al.*, 2009; Callender, 2003; Dermont *et al.*, 2010; Guemiza, 2013; Johnson *et al.*, 2005; Laporte-Saumure *et al.*, 2010; Levasseur *et al.*, 2006; Mercier, 2000; Mercier *et al.*, 2007; Perron et Hébert, 2007). Donc, ce sont les activités industrielles qui constituent la principale source de contamination des sols par les métaux (USEPA, 2007).

Une fois libérés, les métaux lourds sont transportés par voie éolienne et/ou par voie aqueuse. La mobilité et le comportement des métaux dans l'environnement dépend de plusieurs paramètres tels que: le climat, le pH et le potentiel redox du milieu, la composition du sol (teneurs en argile, limon et sable, teneurs en carbonates, en oxydes et en hydroxydes de fer, d'aluminium et de manganèse), la capacité d'échange cationique (CEC), le type, la distribution et la vitesse de décomposition de la matière organique, le type de végétation présente

(Adriano, 2001; Darling et Thomas, 2003). Généralement, l'adsorption des ions métalliques dans les sols est importante en raison de la présence des argiles et de la matière organique (MO) qui sont des composés ayant de grandes surfaces spécifiques (allant jusqu'à 800 m²/g pour les argiles). Ainsi, une forte CEC et la présence de ligands organiques (carboxylique et phénolique) et des (hydro)oxydes limitent la disponibilité des métaux. Cependant, une baisse du pH augmente la solubilité des métaux et entraîne leur lixiviation dans les eaux souterraines et les eaux de surface (Iskandar, 2001). Les formes chimiques sous lesquelles les métaux sont présents influencent aussi leur comportement dans les sols. Il existe des formes libres (élémentaire, particulaire et ionique) et des formes liées (adsorbées, complexés aux composés organiques insolubles, précipités sous forme de sels ou des minéraux solides ou présents dans la structure cristalline des minéraux) (McLean et Bledsoe, 1992).

2.4 Nature et caractéristiques des contaminants inorganiques

2.4.1 Baryum

Le baryum est un élément chimique de symbole Ba, de numéro atomique 56, dont la masse molaire est de 137,34 g/mol et dont la densité à 20°C est de 3,5 g/cm³. Il appartient à la famille des alcalino-terreux. Le Ba possède deux électrons de valence qu'il peut perdre facilement, ce qui explique pourquoi nous le retrouvons sous forme de cation divalent dans l'environnement. Le Ba est un agent réducteur fort, il réagit avec l'air et avec l'eau ainsi qu'avec les agents oxydants et les acides. De plus, il possède une grande affinité pour les halogènes (formation d'halogénures à froid), l'azote, l'hydrogène, le soufre (formation de sulfures à chaud) et le phosphore (Carton, 2014).

Dans la nature, le Ba n'est jamais trouvé sous forme native car il est très réactif en présence d'oxygène. Mais nous le retrouvons dans de nombreux minéraux comme la barytine (BaSO₄), la norséthite (BaMg(CO₃)₂), la sambortite (BaSi₂O₅) et la withérite (BaCO₃). La barytine et la withérite sont des sels de Ba peu solubles. Le Ba est naturellement présent dans les eaux de surface et dans les réserves d'eau potable avec des concentrations situées entre 1 et 20 µg/L (ATSDR, 1992).

Dans le sol, le Ba n'est pas très mobile, il se complexe rapidement avec les sulfates et les carbonates présents dans le sol. De plus, il se fixe facilement aux argiles ainsi qu'aux oxydes et hydroxydes, lesquels réduisent sa mobilité (CCME, 1999). Cependant, son affinité pour les acides humiques est très faible. La plupart des sels de Ba, réagissent et migrent facilement dans les eaux (CCME, 1999). Leurs solubilités augmentent dans des conditions acides (pH faible) (Santé Canada, 1990), ce qui favorise leur accumulation dans les eaux souterraines lorsque les sols sont acides. Dans les sols tropicaux, le Ba se trouve sous forme de hollandite ($Ba_2Mn_8O_{16}$) mobile et dans les zones climatiques tempérées humides, il est fixé par les oxydes de fer et devient immobile (IRSN, 2002).

Découvert sous forme d'oxyde de Ba en 1774 dans des minerais de dioxyde de manganèse, le Ba n'a été isolé à l'état pur par électrolyse qu'en 1808 par Davy et Bunsen. Le Ba provient principalement de l'érosion des roches et des minéraux ainsi que des rejets anthropogéniques. Les principales sources de Ba dans l'atmosphère sont les émissions industrielles (ATSDR, 1992). Les principales régions d'exploitation se situent en Chine, en Russie, au Mexique et en Inde (IRSN, 2002).

Le Ba est considéré comme un élément non essentiel pour les êtres humains. Toutefois, ce métal peut se trouver en très faibles quantités dans le corps humain (Santé Canada, 1990). Les principales sources d'exposition du Ba sont la nourriture (céréales, lait, noix, algues et poissons), l'eau ainsi que l'ingestion ou le contact avec du sol ou des plantes (Lenntech, 2014a; Santé Canada, 1990). Cependant, ces expositions ne causent pas d'effets importants pour la santé. L'industrie du Ba constitue la plus importante source d'exposition de ce métal par le fait de respirer de l'air qui contient du sulfate de Ba ou du carbonate de Ba. Il existe aussi beaucoup de sites de déchets dangereux qui contiennent une certaine quantité de Ba représentant un danger pour les gens vivant à proximité (Lenntech, 2014a). Une exposition chronique au Ba peut entraîner des difficultés respiratoires, une augmentation de la pression artérielle, une irritation de l'estomac, une faiblesse musculaire, des modifications des réflexes nerveux, une inflammation du cerveau et du foie, des dommages aux reins et au cœur (Lenntech, 2014a). Une exposition aiguë (très rare) peut entraîner des problèmes gastro-intestinaux (vomissements et diarrhées) ou des troubles des mécanismes de rétention du potassium

(Klassen, 2008) provoquant des paralysies ou dans certains cas, la mort. La toxicité du Ba dépend principalement de sa forme chimique et de sa solubilité. Par exemple, les sulfates de Ba insolubles sont peu absorbés par le corps humain et s'avèrent non toxiques contrairement aux sels de Ba solubles qui ont des effets sur le système cardio-vasculaire pouvant entraîner une tachycardie voire même un arrêt cardiaque (Klassen, 2008). Le carbonate de Ba est utilisé comme poison raticide grâce à sa capacité d'inhiber les fonctions cardiaques des rongeurs (Santé Canada, 1990). Toutefois, les effets d'une intoxication au Ba sont réversibles. Aucun effet cancérigène n'est répertorié pour cet élément (Lenntech, 2014a).

2.4.2 Cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu, appartenant aux métaux de transition, de numéro atomique 29, de masse molaire 63,55 g/mol et de densité 8,96 g/cm³. Ce métal est de couleur rougeâtre et il est caractérisé par une haute conductivité thermique et électrique. Il existe plusieurs états d'oxydation du Cu dont les formes les plus stables sont les ions cuivreux (Cu⁺) et les ions cuivriques (Cu²⁺), ces derniers sont plus stables en solution aqueuse.

Le Cu est un des rares métaux qui existe à l'état natif. Dans la nature, nous pouvons le retrouver dans les minéraux, principalement sous forme de chalcopryrite (CuFeS₂). Il se trouve également sous forme de sulfures (covellite (CuS), chalcocite (Cu₂S) et bornite (Cu₅FeS₄)), de sulfates (CuSO₄), d'oxydes (cuprite (Cu₂O)) et de carbonates (malachite (Cu₂CO₃(OH)₂) et azurite(Cu₃(CO₃)₂(OH)₂)) (Pichard *et al.*, 2005b). Le Cu réagit également avec les composés azotés, soufrés et halogénés, en plus des composés organiques (acides fulvique et humique) (Santé Canada, 1992).

Dans les eaux naturelles, la présence du Cu est influencée par de nombreux processus tels que la complexation avec les ligands organiques (les groupements -NH₂, -SH, et -OH) ou avec les minéraux, l'adsorption sur les oxydes métalliques, les argiles ou la matière organique particulaire, la bioaccumulation, la présence des cations de compétition (Ca²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺), la présence de sels (OH⁻, S²⁻, PO₄³⁻, CO₃²⁻, etc.) et les échanges entre l'eau et les sédiments (Dameron et Howe, 1998; Pichard *et al.*, 2005b). Le Cu se trouve dans les eaux naturelles

majoritairement sous forme d'ions cuivriques (jusqu'à pH 6) (Équation 2-1) (Dameron et Howe, 1998).



Pour des pH supérieurs à 7, il forme des complexes avec les ions carbonates ($\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ et CuCO_3). En général, dans les eaux naturelles, le Cu tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Toutefois, il peut être retrouvé sous les formes solubles suivantes: CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et CuCl_2 (Callender, 2003; Dameron et Howe, 1998).

Dans le sol, le Cu est fortement associé aux minéraux argileux, aux oxydes de fer, de manganèse et d'aluminium ainsi qu'aux carbonates et à la matière organique, rendant cet élément immobile et moins disponible en comparaison avec d'autres éléments métalliques (ATSDR, 2004). De plus, il s'avère que le Cu migre peu dans les sols en raison de son adsorption favorable aux composantes intrinsèques du sol dans les premiers centimètres de ce dernier (Pichard *et al.*, 2005b). De ce fait, il ne pénètre presque jamais dans les eaux souterraines (Lenntech, 2014b). La rétention du Cu dans les sols dépend principalement du pH du sol. En effet, la fixation du Cu aux composantes du sol est plus favorable à des pH neutres ou légèrement alcalins (Adriano, 2001) alors qu'il devient plus soluble dans des conditions acides (une mobilisation significative après une lixiviation prolongée à pH inférieur à 3). Le Cu peut précipiter sous forme de malachite ou former des complexes avec la matière organique dès que le pH du sol est supérieur à 7 (Pichard *et al.*, 2005b).

Le Cu est l'un des plus anciens métaux à avoir été utilisé par l'homme dans la fabrication des pièces de monnaie (datant de 8 700 avant J.-C.) (Encyclopédie Snyke, 2014a). En 2010, la production mondiale de Cu a atteint 16,2 Mt dont les principaux producteurs sont le Chili (34,1%), le Pérou (7,9%), la Chine (7,1%) et les États-Unis (6,9%) (Edelstein, 2011). Étant donné ses propriétés physiques (bonne conductivité électrique et thermique et ductilité), le Cu est largement employé en métallurgie dans la fabrication des alliages (laiton et bronze), dans la

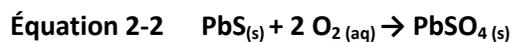
fabrication de matériels électriques, dans la plomberie et dans différents autres industries (industrie pétrolière, textile, tannage, peinture anticorrosive et préservation du bois) (Pichard *et al.*, 2005b). Il est également utilisé aussi dans les canalisations d'eau, dans les toitures et les gouttières, en plus du domaine maritime à cause de sa résistance à la corrosion et sa toxicité empêchant la fixation des organismes vivants (Encyclopédie Snyke, 2014a). Toutes ces industries et ces outils fabriqués constituent les principales sources anthropogéniques entraînant la contamination de l'environnement par le Cu.

Le Cu se trouve dans plusieurs types d'aliments, dans l'air et dans l'eau mais le sol est le milieu environnemental le plus exposé à ce métal. En effet 97% du Cu libéré se trouve dans le sol contre environ 3% dans les eaux et 0,04% dans l'air (ATSDR, 2004). À très faible dose, le Cu est un oligo-élément indispensable à la vie. En effet, chez l'être humain, il intervient dans la régulation du transport du fer, du cholestérol et du glucose (Goldhaber, 2003), ainsi que dans le bon fonctionnement du système immunitaire (Plumlee et Ziegler, 2003). Cependant, il devient toxique et très néfaste lorsqu'il est absorbé à des concentrations élevées entraînant un empoisonnement du corps. Les effets aigus d'une intoxication au Cu sont la détérioration des globules rouges, des poumons, du foie et des fonctions pancréatiques ainsi que l'apparition de problèmes aux reins, à l'estomac, au système nerveux et à l'ADN par des mutations (Gaetke *et al.*, 2003). À ce jour, aucun effet cancérigène n'a été mis en évidence (Pichard *et al.*, 2005b). L'apport quotidien de Cu recommandé et fondé sur les besoins essentiels, est d'environ 2 mg/jour pour les adultes ou 30 µg/kg (poids corporel) par jour (Santé Canada, 1992). De fortes concentrations en Cu ont des effets néfastes sur la santé des animaux, sur la croissance des plantes et sur l'activité du sol (microorganismes, vers de terre et production agricole) (Lenntech, 2014b).

2.4.3 Plomb

Le plomb est un élément chimique de symbole Pb, appartenant à la famille des cristallogènes. Il est de numéro atomique 82, de masse molaire 207,2 g/mol et de densité 11,34 g/cm³. En plus de sa forme métallique, le Pb possède deux états d'oxydation: +II (composés très stables) et +IV (composés peu stables). Le Pb, sous sa forme tétravalente, est un oxydant très fort, mais cette forme est peu présente dans l'environnement. En effet, le Pb est majoritairement présent dans l'environnement sous sa forme divalente, plus stable (Callender, 2003). Le Pb est un produit naturel de la désintégration de l'uranium (Encyclopédie Snyke, 2014b). Le Pb à l'état natif est très rare, il est souvent associé aux gisements de sulfures dont la source minérale principale est la galène (PbS) et aux gisements de sulfates (l'anglésite PbSO₄). Il peut également s'associer aux carbonates (cérusite PbCO₃), à l'oxygène (PbO, PbO₂, Pb₃O₄) et au chlore (PbCl₂) (Pichard *et al.*, 2003).

Dans les eaux naturelles, le Pb se trouve sous forme de cationique divalente (Pb²⁺). Il forme des complexes avec les carbonates pour des pH allant de 6 à 8. Alors que pour des pH supérieurs à 8, le Pb se trouve sous forme complexée avec les hydroxydes (Stumm et Morgan, 1996). La plupart de ces composés inorganiques sont peu solubles dans l'eau. Toutefois dans les eaux acides, le sulfure de Pb peut réagir avec l'oxygène et former un complexe de sulfate de Pb (PbSO₄), comme l'indique l'Équation 2-2. Dans la colonne d'eau, le Pb a tendance à migrer vers les sédiments, soit en s'adsorbant sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit en précipitant sous forme de sels insolubles (carbonate, sulfate ou sulfure de Pb) ou en réagissant avec les oxydes de manganèse (Pichard *et al.*, 2003).



Dans le sol, la mobilité du Pb est très faible, il a une tendance à s'accumuler dans les horizons riches en matière organique et plus particulièrement en surface des terrains. Les facteurs qui contrôlent sa mobilité et sa biodisponibilité dans les sols sont principalement le pH, les teneurs en argile et en matière organique. Par exemple, la présence de carbonates de calcium, d'ions phosphates ou de fortes concentrations en phosphore, ainsi qu'une CEC élevée tendent à diminuer la mobilité du Pb dans le sol (Cao *et al.*, 2003; Ma *et al.*, 2007). Dans certains cas, le Pb peut migrer vers les couches plus profondes, en cas de présence de fortes quantités de boues (production de complexes organométalliques solubles) ou dans le cas de sols forestiers très acides ou par entraînement des particules du sol par les vers de terres ou d'autres microorganismes ou par les racines des plantes (Pichard *et al.*, 2003).

Les émissions du Pb dans l'environnement sont essentiellement liées aux sources anthropiques telles que l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie ainsi que les rejets des véhicules dans l'atmosphère, ils représentent presque 80% des émissions contre 4% représentés par les apports naturels (Aranguren, 2008; Nriagu, 1996). Une autre source importante de contamination des sols par le Pb est la contamination par les cendres d'incinération liée à une gestion inadéquate de ces déchets au cours des dernières décennies (Mercier, 2000).

En effet, l'homme a utilisé le Pb depuis plus de 7 000 ans, en raison de ses caractères physiques qui facilitent sa manipulation et sa mise en forme (grande diffusion, facilité d'extraction, grande malléabilité et point de fusion faible). Ce métal est principalement utilisé dans l'industrie des batteries électriques (utilisation entre 65 et 70% dans le monde occidental) (Pichard *et al.*, 2003). Il est employé notamment dans la plomberie, la conception de produits chimiques et d'alliages, les gaines de câbles ainsi que dans la fabrication des peintures, des canalisations et des toitures étant donné son caractère anticorrosif. En combinaison avec l'As et le Sb, le Pb est utilisé dans la fabrication de munitions de guerre et de chasse (Pichard *et al.*, 2003), il sert également comme un additif antidétonant dans l'essence. Mais à cause de sa toxicité, l'utilisation du Pb a diminué de nos jours, parce qu'il entraîne la pollution de l'environnement (Conseil national de recherches Canada, 2008).

À la différence des oligoéléments, le Pb n'a aucune fonction essentielle pour l'être humain, il possède au contraire un caractère toxique pour l'Homme. Le Pb peut pénétrer dans l'organisme

par l'inhalation de poussières contaminées, par l'ingestion de certains aliments (lait, eau, boissons), des écailles de peinture, des poussières et des sols contaminés et par absorption cutanée (Pichard *et al.*, 2003). Les risques par ingestion d'écailles de peinture ou de poussières et sols contaminés touchent principalement les enfants (Mercier, 2000). En effet, chez les enfants, les taux d'absorption du Pb par voie digestive sont plus élevés que chez les adultes. Ils sont compris entre 5 et 10% chez les adultes contre 20% chez les enfants âgés d'une dizaine d'années et presque 50% chez les enfants de moins de 2 ans (Pichard *et al.*, 2003). En pénétrant dans le corps humain, le Pb passe directement du sang vers les différents organes entraînant ainsi une augmentation de la tension artérielle, l'apparition de dommages vasculaires et intestinaux, des problèmes neurologiques ainsi que des troubles rénaux. Une exposition prolongée au Pb a des effets cumulatifs toxiques parmi lesquels, nous pouvons citer: une grande fatigue, un manque de concentration, une stérilité, des lésions et séquelles cérébrales (irréversible dans certains cas). Chez les enfants, le Pb est absorbé plus facilement entraînant ainsi un empoisonnement et une intoxication (saturnisme) due au remplacement du calcium dans les os par le Pb. Des cas de retards mentaux ont été mis en évidence chez des enfants touchés par une intoxication au Pb (Mercier *et al.*, 2002a). De plus, l'Union Européenne a classé l'arséniate de Pb comme cancérigène pour l'homme ainsi que l'USEPA, qui a considéré en 1989, le Pb et ses dérivés inorganiques comme des matériaux potentiellement cancérigènes pour l'homme (Pichard *et al.*, 2003). La présence du Pb dans l'environnement entraîne l'apparition d'un cycle non naturel plus étendu que le cycle naturel, posant de nombreux problèmes sur les équilibres mondiaux. Les organismes vivants tels que les organismes aquatiques, les phytoplanctons et les crustacés souffrent des conséquences des empoisonnements au Pb, en plus des perturbations des fonctions du sol (Lenntech, 2014d).

2.4.4 Étain

L'étain est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Sn et de numéro atomique 50. En plus l'étain gris non métallique (forme α), nous retrouvons l'étain blanc (forme β), qui est un métal gris-argent malléable et moyennement ductile. Il existe deux états d'oxydation de Sn: +II et +IV (Fouassier et Péreyre, 2014). En général, Sn est caractérisé par sa faible tendance à la réduction et son inaltérabilité à l'air. Facilement attaqué par les acides forts, il se transforme pour donner des composés plus complexes. Les organoétains sont les formes les plus répandues, il existe plus de 500 composés d'organoétains (Futura-Sciences, 2012).

Sn est un élément rare qui ne représente que 0,004% de la croûte terrestre. Dans la nature, la source minérale principale de Sn est la cassitérite (SnO_2). Cependant, Sn peut également se trouver dans l'environnement sous forme de sulfure de Sn appelé stannite ($\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$). La cassitérite est très résistante à tous facteurs chimiques ou physiques d'altération, ce qui rend Sn immobile dans le minerai (Rose *et al.*, 1979).

À pH neutre, Sn se trouve toujours sous forme stable dans les sols. Mais, en présence d'eaux acides (pH entre 5 et 7), il peut devenir soluble, ce qui permet son association aux hydroxydes ou aux oxydes (Sn(OH)^+ , Sn(OH)_2^{2+} , Sn(OH)_2 , SnO). Pour des pH supérieurs à 7, les réactions avec les oxydes et hydroxydes seront semblables aux espèces anioniques tels que Ge et As, d'où la formation des complexes (SnO_3H^- , SnO_3^{2-} et Sn(OH)_6^{2-}) facilement absorbés par les microorganismes (Pawlik-Skowronska *et al.*, 1997). Sn peut également se lier aux molécules organiques entraînant la formation des organoétains, qui peuvent être d'origine naturelle (générés par des mécanismes biologiques tels que le triéthylétain et triméthylétain) ou d'origine artificielle (Newman, 2003).

Depuis de nombreuses décennies, Sn est utilisé par l'homme pour la fabrication d'objets d'usage courant tels que les objets en bronze ou les alliages de Sn au Cu ou au Pb (utilisés dans les cités méditerranéennes par les Phéniciens puis par les Carthaginois) et la vaisselle du XVIe au XIXe siècle (Futura-Sciences, 2012). En 2012, les principaux producteurs de Sn sont la Chine, la Malaisie, l'Indonésie, le Pérou et le Thaïlande. De nos jours, Sn est utilisé dans de nombreux

secteurs tels que la soudure (51,6%), l'étamage (16,5%), la chimie (15,4%) et la fabrication des alliages (4,9%) (ITRI, 2013; SCF, 2013a). Grâce à sa bonne conductivité et à sa basse température de fusion, Sn métallique est souvent utilisé dans la soudure des composants électriques sur les circuits imprimés, ainsi que dans le domaine de l'étamage des métaux (recouvrement des pièces métalliques par de fines couches de Sn assurant de bons contacts électriques). De plus, sa capacité à résister aux agents atmosphériques permet son utilisation dans la production du « *fer-blanc* », un revêtement anticorrosif dont le rôle est la protection physique à la corrosion de l'acier présent dans les boîtes de conserve (emballage métallique) (Futura-Sciences, 2012; SCF, 2013b).

Le [Tableau 2-1](#) présente la composition des différentes couches de l'alliage de fer-blanc, d'épaisseur 0,2 mm et ayant une composition de 5,6 g Sn/m².

Tableau 2-1 Composition de l'alliage de fer-blanc utilisé pour la protection des boîtes de conserve (SCF, 2013b)

| Composant | Composition | Épaisseur (nm) | Masse (g/m ²) |
|-------------------|--------------------------|----------------|---------------------------|
| Acier doux | Fe | 200 000 | - |
| Solution solide | Sn dans Fe | 100 | - |
| Alliage fer-étain | FeSn ₂ | 100 | 0,6 |
| Étain libre | Sn | 700 | 5 |
| Couche passive | Cr et oxydes de Cr et Sn | 2 | 0,002 de Cr |
| Film d'huile | Dioctylsébaçate (DOS) | 5 | 0,003 à 0,006 |

Les sels de Sn peuvent être utilisés dans la fabrication des savons, des parfums, dans l'industrie de la teinture et du cuir (SnCl₄, 5H₂O). Sous sa forme organique (tributylétain-(C₄H₉)₃Sn), Sn est employé comme produit anti-algues pour le traitement des coques de bateau, étant donné sa forte toxicité. D'autres applications des organoétains sont leurs utilisations comme pesticide, algicide ou leurs applications dans l'industrie du plastique (Lenntech, 2014c) ainsi qu'en médecine, assurant l'élimination des tumeurs humaines (Ali *et al.*, 2006; Khan *et al.*, 2006; Khan *et al.*, 2004).

Sn est un élément non essentiel pour les êtres humains. En fait, Sn sous forme métallique ou de sel métallique, est peu toxique par rapport à ses composés organiques tels que le tributylétain. En effet, les organoétains sont les formes les plus dangereuses pour la santé humaine, surtout le composé appelé triéthylétain, considéré comme l'organoétain le plus toxique car ses liaisons hydrogènes sont très courtes (le degré de toxicité dépend de la longueur des liaisons hydrogènes). Une fois que les composés de Sn sont absorbés par le corps humain (à travers la nourriture, l'air ou contact avec la peau), des effets immédiats comme des maux de tête et d'estomac, des nausées, des vertiges ou une forte transpiration peuvent être ressentis. À long terme, des problèmes au niveau du foie, des systèmes nerveux (dépression, désordre du sommeil, problème de mémoire) et immunitaire peuvent être observés (Lenntech, 2014c). Dans l'environnement, les composés organiques de Sn sont résistants et peu biodégradables, ce qui leur permet de persister dans l'environnement. Les organismes aquatiques comme les mycètes, les phytoplanctons et les algues sont les organismes vivants les plus touchés et les plus perturbés en présence des organoétains (Lenntech, 2014c).

2.4.5 Zinc

Le zinc est un élément chimique de symbole Zn, de numéro atomique 30. Ce métal de transition a une masse molaire de 65,41 g/mol et une densité de 7,13 g/cm³. Il est moyennement réactif et se combine avec l'oxygène et d'autres éléments non-métalliques. Il réagit également avec les acides dilués en dégageant de l'hydrogène (Encyclopédie Snyke, 2014c). Dans l'environnement, le Zn peut se trouver soit à l'état métallique, soit sous son degré d'oxydation +II, appelé ion zincique. Dans l'écorce terrestre, le Zn est présent sous forme de minerai, principalement sous forme de sulfure de Zn appelé blende ou sphalérite (ZnS) et plus rarement sous forme d'oxydes telles que la zincite (ZnO), la willémitte (Zn₂SiO₄), l'hémimorphite (Zn₄ [(OH)₂ Si₂O₇]H₂O) ou de carbonates telle que la smithsonite (ZnCO₃). Les concentrations en Zn sont importantes dans les roches magmatiques, les sédiments argileux et les schistes (de 40 à 120 mg/kg) (Mulligan *et al.*, 2001b). Dans la nature, la sphalérite (ZnS) cristallise dans le système cubique, elle peut contenir des impuretés métalliques telles que le fer et elle peut aussi être associée à d'autres sulfures,

comme la galène (PbS). La libération de l'ion zincique se produit suite à une altération des sulfures par une oxydation comme l'indique l'Équation 2-3 (Aranguren, 2008).



Dans les eaux de surface, le Zn existe sous diverses formes: hydraté ($\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), adsorbé sur la matière solide, complexé avec les composés organiques (acides fulvique et humique) ou sous forme d'oxydes de Zn (Pichard *et al.*, 2005a). De nombreux facteurs contrôlent la forme sous laquelle le Zn est présent dans l'eau, tels que le pH, la quantité de matière organique dissoute et le potentiel redox. En milieu aqueux, cet élément se trouve sous forme de cation (Zn^{+2}) pour des pH inférieurs à 8, alors qu'il se trouve sous forme neutre ZnCO_3 (smithsonite) à des pH supérieurs à 8 (Stumm et Morgan, 1996). Quand le milieu devient acide, le Zn peut se complexer avec les ions sulfates (SO_4^{2-}) présents en solution. Des précipités de sels sulfatés seront formés, dans les conditions très acides ou en cas d'évapotranspiration extrême (Callender, 2003; Hammarstrom *et al.*, 2005). Le chlorure de Zn et le sulfate de Zn sont des composés très solubles dans l'eau, mais dans des conditions réductrices, ils s'hydrolysent pour former un précipité d'hydroxyde de Zn (Pichard *et al.*, 2005a).

Dans le sol, le Zn est présent sous sa forme divalente, il est généralement mobile, mais dans certains cas, il peut s'adsorber aux carbonates et/ou aux hydroxydes présents dans le sol. Dans les sols contaminés, le Zn s'accumule principalement à la surface des sols et rarement en profondeur. Il est généralement associé aux oxydes de Fe et de Mn (facilement assimilés par les plantes) (Mulligan *et al.*, 2001b). L'adsorption du Zn sur les composantes intrinsèques du sol se fait selon deux mécanismes en fonction du pH: en milieu acide par échange cationique (dans l'ordre préférentiel suivant $\text{H}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Na}^+$) et en milieu alcalin par chimisorption sur les ligands organiques (Pichard *et al.*, 2005a). Les principales formes de Zn présentes en fortes concentrations dans les sols sont les oxydes et les carbonates de Zn. La solubilité et la disponibilité de cet élément chimique dépendent du pH, de la quantité de la matière organique, des minéraux argileux et des hydroxydes, de l'humidité, de la salinité et de l'activité

microbienne (Adriano, 2001; Bisone, 2012). Par exemple, l'adsorption du Zn est plus favorable pour des pH supérieurs à 7, alors qu'une forte salinité du milieu entraîne la désorption du Zn. Cependant, pour des pH élevés et en présence d'une forte concentration en composés organiques, le Zn devient immobile en se complexant à la matière organique (Pichard *et al.*, 2005a). De plus, le Zn peut précipiter sous forme de sulfure de Zn dans des conditions anaérobiques et en présence d'ions sulfures (Pichard *et al.*, 2005a).

L'utilisation du Zn a commencé en 1 400 avant J-C. Importé de l'Extrême-Orient à l'Europe, ce n'est qu'au 18^e siècle que des procédés industriels sont mis au point pour assurer sa disponibilité en grandes quantités (Encyclopédie Snyke, 2014c). Après le Fe, l'Al et le Cu, le Zn est le 4^{ème} métal produit à travers le monde. Sa production est en continuelle augmentation, elle a dépassé les 10 Mt en 2006. Les principaux pays producteurs sont la Chine, l'Australie et le Pérou (Dreulle *et al.*, 2014). Les sources naturelles de Zn telles que l'altération des roches, le volcanisme et la végétation représentent environ 7% des émissions totales de Zn dans l'environnement. Cependant, l'extraction et le traitement du minerai, les activités industrielles, l'agriculture et l'incinération des déchets constituent les principales sources anthropiques de contamination. En effet, selon Nriagu (1991, 1996), le traitement de minerai et les activités industrielles représentent 75% et 18% respectivement des émissions de Zn (Aranguren, 2008; Pichard *et al.*, 2005a).

Le Zn présente une large gamme d'utilisations, parmi lesquelles, nous pouvons distinguer la galvanisation des aciers (utilisation de 47% du Zn exploité dans le monde). L'acier galvanisé est utilisé dans de nombreux domaines tels que l'automobile, la construction, l'électroménager et les équipements industriels. Le Zn est également utilisé en alliages (laiton, bronze...) avec une consommation d'environ 19% (Aranguren, 2008). Sous forme de chlorure de Zn, il est employé en galvanoplastie, en soudure, dans la fabrication d'agents conducteurs dans l'industrie électrique et électronique, dans la production de fongicides, de teintures et d'encre. Sous forme d'oxyde de Zn, il est utilisé dans la fabrication de caoutchouc, de produits chimiques, de médicaments, de verre, de céramiques et de peintures. D'autres utilisations, comme la production de fertilisants et de pesticides et comme composant pour les produits alimentaires et pharmaceutiques, sont assurés par le sulfate de Zn (Pichard *et al.*, 2005a). Tous ces produits

fabriqués contenant du Zn constituent des sources potentielles de contamination par cet élément suite à leur rejet non contrôlé ou leur incinération avec les ordures ménagères.

Comme tout oligo-élément, le Zn est un élément essentiel à la santé humaine mais son incorporation en quantités trop importantes peut s'avérer toxique pour les êtres humains. Les troubles physiologiques humains résultants de cette intoxication comprennent des troubles du système gastro-intestinal, des nausées et des éruptions cutanées ainsi que des complications au niveau du système respiratoire. Selon certaines études, les potentiels effets cancérigènes du Zn par inhalation ou ingestion sont difficiles à mettre en évidence (ATSDR, 2005; Pichard *et al.*, 2005a). Le Zn et ses composés sont actuellement classé dans le groupe D (effet cancérigène sur les humains non classifiables) selon l'USEPA (ATSDR, 2005). Le Zn possède également des effets toxiques chez les animaux et les plantes; inhibant leur développement (Lenntech, 2014e).

2.5 Cadre réglementaire

Au Québec, les directives visant la protection des sols pollués et des eaux souterraines et la réhabilitation de terrains contaminés sont émises: d'une part, par le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) pour les sites du gouvernement du Canada comme les ports, les aéroports et les bases militaires, etc. et, d'autre part, par le MDDELCC pour le reste du territoire québécois. En effet, la *Politique québécoise de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* a été mise en place en 1988 avec des mises à jour et des révisions successives chaque année. Cette Politique est basée sur quatre principes fondamentaux: la prévention, la réhabilitation-valorisation, le principe du pollueur-payeur et le principe d'équité (MDDEFP, 2002a). Cette politique encadre, à la fois, la gestion des terrains contaminés et la gestion des matières résiduelles.

À partir de 2003, un *Règlement de protection et de réhabilitation des terrains pour la gestion des sols contaminés* a fixé des valeurs limites pour certains usages de sols contaminés. Il s'agit des critères génériques (A, B, C) qui sont des seuils à ne pas dépasser pour certains contaminants organiques ou inorganiques présents sur un terrain en fonction des catégories d'activités visées (agricole, résidentielle, industrielle/commerciale) (MDDEFP, 2003). En plus de

ces critères génériques, des valeurs limites pour l'enfouissement des sols dans des sites autorisés correspondant au critère communément nommé D ont été définies par le *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés*. Au-delà de ce critère D, les sols contaminés doivent être traités avant de pouvoir être enfouis ou valorisés pour une catégorie d'activités visée.

Les critères déjà mentionnés sont définis par le Ministère de l'Environnement du Québec (MDDEFP, 2002b) comme suit:

- « *Critère A : Teneurs de fond pour les paramètres inorganiques et limite de quantification pour les paramètres organiques (la limite de quantification est définie comme la concentration minimale qui peut être quantifiée à l'aide d'une méthode d'analyse avec une fiabilité définie). Ces teneurs sont les limites acceptables pour qu'un milieu soit considéré non contaminé pour des terrains à vocation agricole ;*
- *Critère B : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation résidentielle, récréative et institutionnelle ;*
- *Critère C : Limite maximale acceptable pour des terrains à vocation commerciale hors secteur résidentiel et pour des terrains à usage industriel ;*
- *Critère D (plage C-D ou >D) : Limite maximale acceptable pour un enfouissement des sols contaminés dans un site d'enfouissement sécuritaire sans prétraitement ».*

Au niveau fédéral, le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement (CCME) a mis en place des recommandations dans le cadre de la protection de la qualité de l'environnement tout en fixant des seuils selon l'utilisation du sol : soit agricole soit résidentielle et parcs, soit commerciale ou industrielle.

Le [Tableau 2-2](#) présente les normes correspondantes aux niveaux A, B, C et D du MDDEFP (MDDEFP, 2003) et les recommandations pour les sols à usage agricole (Agri.), résidentielle

(Res.), commerciale (Comm.) ou industrielle (Ind.) fixées par le CCME (CCME, 2007) pour les métaux/métalloïdes présents dans les sols contaminés par les cendres d'incinérateurs.

Tableau 2-2 Critères du MDDEFP et du CCME pour les métaux et métalloïdes (mg/kg de sol sec)

| Paramètres | MDDELCC | | | | CCME | | | |
|------------|---------|-------|-------|--------|-------|------|-------|-------|
| | A | B | C | D | Agri. | Res. | Comm. | Ind. |
| Arsenic | 6 | 30 | 50 | 250 | 12 | 12 | 12 | 12 |
| Baryum | 200 | 500 | 2 000 | 10 000 | 500 | 500 | 2 000 | 2 000 |
| Cadmium | 1,5 | 5 | 20 | 100 | 1,4 | 10 | 22 | 22 |
| Cobalt | 15 | 50 | 300 | 1 500 | - | - | - | - |
| Chrome | 85 | 250 | 800 | 4 000 | 64 | 64 | 87 | 87 |
| Cuivre | 40 | 100 | 500 | 2 500 | 63 | 63 | 91 | 91 |
| Mercuré | 0,2 | 2 | 10 | - | 6,6 | 6,6 | 24 | 50 |
| Molybdène | 2 | 10 | 40 | 200 | - | - | - | - |
| Manganèse | 770 | 1 000 | 2 500 | 11 000 | - | - | - | - |
| Nickel | 50 | 100 | 500 | 2 500 | 50 | 50 | 50 | 50 |
| Plomb | 50 | 500 | 1 000 | 5 000 | 70 | 140 | 260 | 600 |
| Étain | 5 | 50 | 300 | 1 500 | | | | |
| Zinc | 110 | 500 | 1 500 | 7 500 | 200 | 200 | 360 | 360 |

2.6 Traitement des sols contaminés par les métaux

En général, la contamination des sols par les métaux lourds affecte un nombre très élevé de sites, représentant ainsi un immense défi de gestion de ces terrains contaminés. Cependant, les projets de traitement des sols contaminés par les métaux sont rares en comparaison de ceux portant sur les composés organiques (Dermont *et al.*, 2008a; Mercier *et al.*, 2007). Le principal objectif de la gestion des sols pollués par les métaux consiste à réduire les teneurs ou à éliminer les contaminants présents dans les sols afin de minimiser leurs risques toxicologiques vis-à-vis de l'écosystème.

Le traitement de sols contaminés par les métaux paraît difficile étant donné leurs caractères non-dégradables et leurs distributions hétérogènes. En pratique, l'excavation des sols pollués suivie de l'enfouissement dans un site approprié constitue la méthode la plus simple et la plus utilisée de décontamination des sols. Ce mode de gestion des sols, appelée également technique de confinement, consiste à isoler les contaminants et à limiter leur migration et leur dispersion dans l'environnement. Pour ce faire, des barrières étanches naturelles comme l'argile ou synthétiques sont utilisées pour construire le site d'enfouissement, assurer son imperméabilité et éviter les infiltrations vers les couches sous-jacentes et les nappes souterraines. Toutefois, malgré le faible coût et la simplicité de cette technique, elle nécessite un suivi environnemental à long terme dont les futures générations vont hériter. De ce fait, cette méthode de gestion des sols n'est pas encouragée par les gouvernements et elle ne devrait être retenue qu'en dernier recours étant donné qu'elle ne s'insère pas dans le cadre de développement durable. De nouveaux procédés physiques, biologiques ou chimiques appropriés, compétitifs, rentables et orientés davantage vers le développement durable doivent donc être développés.

Pour des sols fortement contaminés par des composés inorganiques (> Critère D), les techniques de gestion les plus utilisées sont la stabilisation/solidification (S/S) qui assure l'immobilisation des métaux dans une matrice contrôlée ou les techniques d'extraction qui permettent d'enlever et d'éliminer les contaminants présents dans le sol (Dermont *et al.*,

2008b). Suite au traitement, une fraction traitée représentant des concentrations en métaux réduites jusqu'aux niveaux acceptables et une phase concentrée (liquide ou solide) à traiter, à enfouir ou à revaloriser sont obtenues. Les techniques d'extraction comprenant des traitements biologiques, physiques ou chimiques sont préférables car elles entrent dans le cadre de la valorisation des sites.

Certaines techniques peuvent être pratiquées *in-situ* ou *ex-situ* ou les deux à la fois. Les technologies *in-situ* sont applicables sur le sol contaminé directement, dont la contamination sera extraite et traitée en surface, dégradée ou fixée dans le sol et nécessitent beaucoup de temps (Landry, 1997). Les technologies *ex-situ*, quant-à-elles, nécessitent toujours une excavation du sol suivie par son évacuation soit vers un centre de traitement (*off-site*), soit vers des usines mobiles ou fixes sur le même site (*on-site*). Bien que ces types de traitement nécessitent un grand espace et des équipements coûteux, ils sont caractérisés par une courte durée, une uniformité de traitement (capacité de mélanger tout le sol) et une résolution immédiate et définitive du problème (Landry, 1997).

Selon un rapport de l'USEPA, un changement de la tendance du choix des techniques de décontamination des sols a été visible entre 1982 et 2005. En effet, sur 977 projets réalisés entre 1982 et 2000, 53% des traitements ont été effectués *ex-situ*. Le traitement par solidification/stabilisation (S/S) a été utilisé dans 23% des cas de décontamination (aussi bien *in-situ* qu'*ex-situ*), la biorémediation a été utilisée dans 11% des cas, l'incinération ne représente que 5% des cas de décontamination. Les traitements par voie physique et par voie chimique ne présente que 2% des cas de décontamination chacun. De 2000 à 2005, sur 126 projets de décontamination, la S/S a été utilisée dans 22% des cas seulement. Une augmentation des traitement physiques et procédés chimiques a été observée, ils représentent 4% et 11% des cas de décontamination, respectivement (USEPA, 2007). Bien que fréquemment utilisées en Europe, les méthodes de lavage des sols (méthodes chimiques) sont peu répandues aux États-Unis et au Canada (Dermont *et al.*, 2008b).

Le choix de la stratégie de réhabilitation des sites pollués commence par une recherche et une étude de caractérisation. En effet, la sélection de la technologie de traitement dépend de plusieurs paramètres tels que le contexte environnemental, les conditions hydrologiques et la saturation en eau. Elle dépend également de la nature (organique et/ou minérale) et des propriétés physico-chimiques du sol, de la concentration et de la distribution des contaminants, du volume de sol à traiter, des objectifs et des usages visés pour le site ainsi que des contraintes législatives (Landry, 1997; Mulligan *et al.*, 2001b). De plus, il est important de réaliser une étude technico-économique des différentes technologies afin d'évaluer et de comparer leurs coûts et leurs rentabilités (Mulligan *et al.*, 2001a). Finalement, la meilleure technologie peut être choisie ou il est possible d'avoir recours à la combinaison de deux ou plusieurs technologie pour atteindre des bons résultats de traitement (Blais *et al.*, 2010)

2.6.1 Stabilisation/Solidification

Le traitement par stabilisation/solidification (S/S) des sites contaminés implique l'excavation des sols suivie par la technologie d'immobilisation des contaminants (inorganiques et/ou organiques) avant l'élimination des matières traitées dans un site d'enfouissement autorisé (USEPA, 2000; 2004). Ce processus de S/S consiste à fixer et à piéger les contaminants dangereux dans des blocs formés essentiellement par un mélange homogène de résidus contaminés (boues, sols, etc.), d'eau ainsi que de substances liantes et d'additifs tels que le ciment, les aluminosilicates, les cendres volantes, le bitume, l'asphalte ou les pouzzolanes. Une fois que ces additifs sont ajoutés, le sol subit des changements de propriétés physiques entraînant une augmentation de sa résistance et de son imperméabilité. De plus, les propriétés physico-chimiques des contaminants sont modifiées puisqu'ils se transforment en éléments immobiles, insolubles, moins toxiques et dont la migration et la biodisponibilité deviennent minimales (ACC, 2012). D'autres substances peuvent être utilisées pour immobiliser les métaux tels que les composés phosphatés, la chaux active et la chaux hydratée (Ca(OH)_2) (Martin *et al.*, 2012), les minéraux tels que les argiles ou les oxydes/hydroxydes de fer (assurant l'immobilisation du Cu et du Pb (Spuller *et al.*, 2007)) ainsi que les mélanges de boues

organiques et de composés phosphatés et/ou de la chaux (fixant les ions Cu^{2+} et Zn^{2+} (Li *et al.*, 2012)).

Cette technologie possède de nombreux avantages: un faible coût, une application pour n'importe quel type de contaminants, une rapidité d'exécution assurant un temps de traitement court et une réalisation aussi bien *in-situ* qu'*ex-situ* (Ciment Québec, 2009). Cependant, il s'agit d'une solution temporaire pour l'environnement en raison de la persistance des contaminants dans le sol, des besoins de surveillance sur le site étant donné la faible durée de vie des matériaux stabilisés/solidifiés et de l'entretien et de la gestion à long terme (mise en décharge et systèmes de protection) (Dermont *et al.*, 2008b).

Les technologies de S/S ne sont pas considérées comme idéales, mais elles sont appliquées avec succès dans différents projets aux États-Unis (USEPA, 2007) et au Canada tels que les terrains industriels des sites de la Sysco Steel et des Étangs de Goudron, le projet Tar pond à Sydney (Nouvelle-Écosse, 2007), les champs de tir à Burnaby (Colombie-Britannique, 2005) et un site industriel aux abords du canal Lachine à Montréal (Québec, 2008) (ACC, 2012).

2.6.2 Traitement biologique

Afin d'assurer la décontamination des sols, différentes techniques biologiques sont disponibles. Les traitements biologiques exploitent les propriétés des organismes vivants tels que les microorganismes (bactérie, champignon et levure), les végétaux (algue, plante, arbuste et arbre), voire les animaux (lombric, vers de terre) pour favoriser l'extraction, la dégradation des contaminants ou la réduction de la concentration en contaminants (ADEME, 2006).

Parmi les traitements biologiques existants, nous pouvons citer les techniques de bioremédiation qui utilisent essentiellement les bactéries et les techniques de phytoremédiation qui exploitent les végétaux. La bioremédiation assure la dégradation des composés organiques par décomposition et des composés inorganiques polluants grâce aux microorganismes grâce à la production d'enzymes permettant la solubilisation des métaux. Les résultats de décomposition des contaminants organiques sont des produits inertes (H_2O , CO_2

ou méthane) ou encore, des éléments utiles pour le sol. Alors que la phytoremédiation est basée sur l'accumulation des contaminants métalliques dans les plantes.

Parmi les techniques de bioremédiation, nous retrouvons la biolixiviation qui est une technique largement utilisée, généralement dans le traitement des minerais. Cette méthode de traitement permet l'extraction des métaux à l'aide des microorganismes capables de produire des enzymes favorisant la solubilisation des métaux grâce à la formation de complexes solubles. Pour le traitement biologique du sol, il faut favoriser et améliorer les conditions aérobies (bioventilation et biostimulation) et apporter les éléments nutritifs essentiels pour la microflore bactérienne (composts et engrais) (Doyle, 2008).

Parmi les différentes techniques de phytoremédiation, nous retrouvons la phytoextraction, la phytoaccumulation, la phytodégradation et la phytostabilisation. Les techniques de phytoextraction et phytoaccumulation consistent en l'absorption des contaminants par des plantes hyper-accumulatrices de métaux. Ces plantes sont capables d'accumuler et de stocker l'équivalent de presque 1% de leur matière sèche en métaux (Dabouineau *et al.*, 2005). Dans le cas de la phytodégradation et de la phytotransformation, les contaminants seront assimilés par les plantes puis métabolisés et dégradés par les enzymes (nitroréductases et déhalogénases) en composés plus simples et moins toxique (Lecomte, 1998). Les techniques de phytostabilisation, quant-à-elles, consistent à réduire ou à empêcher la libération des contaminants dans l'environnement (Doyle, 2008).

Généralement, les composés organiques peuvent être dégradés et métabolisés par les plantes d'où l'élimination totale des polluants. Dans le cas d'une contamination des sols par des composés inorganiques, seules les techniques de phytostabilisation ou de phytoextraction peuvent être utilisées car les métaux ne sont pas biodégradables. Les traitements biologiques demandent un investissement en temps assez important aussi bien pour la sélection des organismes vivants, que pour leur reproduction et leur croissance (généralement lente). Par conséquent, il faut prévoir plusieurs années pour assurer le bon fonctionnement d'une procédure de décontamination biologique pour les sols contaminés par des métaux (Dabouineau *et al.*, 2005).

2.6.3 Traitement physique

La séparation physique fait partie des techniques de lavage des sols contaminés se basant sur l'utilisation d'eau et d'additifs améliorants (surfactants, etc.) au besoin, afin de concentrer les contaminants dans un volume le plus faible possible. En d'autres termes, cette méthode de traitement consiste à utiliser les technologies généralement appliquées dans l'industrie minière et dont l'objectif est de concentrer les contaminants métalliques dans un petit volume de sol, en exploitant la différence des caractéristiques physiques entre les particules contaminées et les particules de sol telles que la taille, la densité, la susceptibilité magnétique et les propriétés de surface (hydrophobicité) (Dermont *et al.*, 2008b). À la différence de l'extraction chimique adaptée aux formes ioniques des métaux et appliquée aux fractions fines du sol, la séparation physique est applicable aux formes particulaires, idéalement libérées. À la fin de chaque traitement physique, deux fractions sont obtenues: une fraction formée de sol décontaminé et une autre fraction appelée le concentré (contenant les contaminants) qui sera traitée, valorisée, incinérée ou enfouie (INRS-Géoressources et CRM, 1997).

Le choix des technologies de séparation physique et leur efficacité dépendent de plusieurs facteurs tels que la distribution granulométrique du sol, la taille et la forme des particules, l'humidité et l'hétérogénéité du sol, la teneur en argiles et en matière organique, la différence de densité entre les particules du sol et les contaminants métalliques, les propriétés magnétiques et les propriétés hydrophobes des surfaces de particules (USEPA, 1995; Williford et Bricka, 2000). Le degré de libération de la phase minéralogique contenant les métaux lourds (les aspects minéralogiques) ainsi que la disponibilité de la phase métallique en fonction des associations avec les particules du sol sont également des facteurs pouvant influencer les performances des traitements physiques (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier *et al.*, 2001). Le type de contaminants et leurs concentrations déterminent également la faisabilité de chaque méthode de traitement physique.

Les techniques de séparation physique sont principalement applicables aux sites situés dans des zones urbaines ou industrielles comme les friches industrielles, les terrains contaminés par les résidus miniers, les scories, les déchets métallurgiques et les cendres d'incinération ainsi que

les sites de tirs militaires. Elles sont très avantageuses d'un point de vue économiques pour le traitement des sols dont la teneur en sable est de plus de 50 – 70% (ITRC, 1997; USEPA, 1997), alors qu'elles ne sont pas appropriées pour le traitement de sols « naturels » ou de sols agricoles aux prises avec une contamination diffuse (Dermont *et al.*, 2008b). Toutes les technologies de séparation physique permettent le traitement aussi bien des contaminants organiques que des contaminants métalliques dans un même système de traitement et assurent la réduction considérable des volumes de sols contaminés.

Bien que ces techniques soient généralement simples, économiques et efficaces, il devient difficile voire impossible de les utiliser si les contaminants métalliques sont fortement liés aux particules du sol ou lorsque la différence de densité et des propriétés de surface entre les particules métallifères et la matrice du sol n'est pas significative. Une grande variabilité des formes chimiques des métaux ou une dispersion de ces derniers dans toutes les fractions granulométriques des sols rendent l'application des traitements physiques difficiles. De plus, les performances de ces méthodes physiques sont limitées lorsque le contenu du sol en limon et en argile est au-dessus de 30 – 50% ou lorsque ce dernier contient de fortes teneurs en matière organique (Dermont *et al.*, 2008b).

De plus, ces méthodes utilisent des systèmes de traitement facilement modulable et des systèmes d'unités mobiles et ce, même à grande échelle. Ainsi, elles sont caractérisées par des coûts d'exploitation faibles. Cependant, elles présentent certains inconvénients à grande échelle comme la nécessité d'équipements de grandes tailles, de grands espaces pour le traitement et de grands volumes de sols à traiter pour assurer la rentabilité et l'efficacité visée du traitement (volume du sol initial à décontaminer doit être > 5000 t) (ITRC, 1997; USEPA, 1995).

Parmi les procédés de séparation physique applicables aux sols contaminés par des métaux ou métalloïdes, nous pouvons citer la séparation granulométrique (tamisage et classification hydrodynamique), la séparation gravimétrique, la séparation magnétique, la flottation et le lavage par attrition, dont nous allons discuter brièvement. Avant de procéder aux traitements (physiques ou/et chimiques) des sols contaminés, il faut toujours commencer par la séparation granulométrique pour classer le sol suivant la taille des particules soit par tamisage soit par

classification hydrodynamique, car par la suite le traitement physique à appliquer va dépendre des intervalles granulométriques (Gosselin *et al.*, 1999).

2.6.3.1 Classification hydrodynamique

La classification hydrodynamique appelée aussi hydro-classification est une technique de séparation basée sur la taille et la densité des particules. Elle comprend principalement trois catégories de technologies ; la première fondée sur la centrifugation tels que les hydrocyclones, la deuxième fondée sur l'élutriation telle que la colonne d'élutriation et la colonne à lit fluidisé et la troisième constituée par les classificateurs mécaniques comme le classificateur à vis.

Les hydrocyclones sont les plus utilisés pour séparer les particules fines des particules grossières (comme le sable), sous l'effet de la force centrifuge, créée par l'injection d'un flux d'eau. Ils sont caractérisés par un temps de fonctionnement réduit (Gosselin *et al.*, 1999) ainsi que des coûts d'exploitation faibles par rapport aux autres équipements de classification (Williford et Bricka, 2000).

2.6.3.2 Séparation gravimétrique

La séparation gravimétrique exploite les différences de densité des particules ainsi que la gravité pour séparer les métaux des autres particules du sol. La taille (volume), la forme, le poids des particules et la densité de pulpe sont les principaux paramètres jouant un rôle important sur les performances des procédés gravimétriques. L'efficacité de la séparation gravimétrique nécessite un fort degré de libération des contaminants, une différence de densité entre les particules contaminées et les particules de sol d'au moins 1 g/cm^3 ainsi qu'une étroite distribution granulométrique (Gosselin *et al.*, 1999; Williford et Bricka, 2000). En effet, les performances des concentrateurs par gravité peuvent être influencées par l'effet de la taille et de la forme des particules au cours du processus de séparation (USEPA, 1995). Pour cette raison, il est nécessaire de tamiser le sol à traiter avant de procéder à la concentration gravimétrique. Parmi les procédés de séparation gravimétrique les plus utilisés dans le

traitement des sols contaminés, nous pouvons citer le jig, la spirale et la table à secousse (table de Wifley).

Le jig peut traiter les particules de gravier et de sable grossier de taille comprise entre 0,5 et 200 mm alors que la table à secousse est plus appropriée pour traiter les particules de sable fin à moyen de taille comprise entre 75 μm et 4,75 mm (INRS-Géoressources et CRM, 1997). La spirale, quant-à-elle, est principalement utilisée pour traiter les particules de taille comprise entre 75 μm et 3 mm (Gosselin *et al.*, 1999). Il existe un séparateur gravimétrique, le MGS-Mozley (Multi-Gravimetric Separator), qui permet de traiter les sables très fins (63 à 125 μm) en plus des limons et des argiles de taille inférieure à 63 μm (Dermont *et al.*, 2008b). De bons rendements d'enlèvement des métaux ont été mis en évidence par Laporte-Saumure *et al.* (2010) après l'application des méthodes de traitement de concentration gravimétrique incluant le jig, le jig de Kelsey, la table de Wilfley et la spirale pour décontaminer des sols de buttes de tir fortement contaminés par du Pb (900 à 43 000 mg/kg), du Cu (3 000 à 15 000 mg/kg) et du Zn (400 à 2 000 mg/kg). Des rendements d'enlèvement de 98,9% et 91,7% ont été obtenus pour le Pb après l'utilisation du jig et de la table à secousses respectivement, sur la fraction supérieure à 53 μm . Ces méthodes de traitement ont permis d'obtenir des enlèvements supérieurs à 88% pour le Cu. Sur la fraction inférieure à 53 μm , ces techniques se sont avérées inefficaces (Laporte-Saumure *et al.*, 2010).

Une autre étude réalisée par Bergeron (2005) dans le cadre d'un projet de réhabilitation des sols contaminés de Montréal (fraction entre 1,7 et 6,4 mm, $[\text{Cu}]_i = 823 \text{ mg/kg}$) a mis en évidence des rendements d'élimination du Cu de l'ordre de 75% après l'utilisation de deux jigs en série. Les essais de traitement par spirale réalisés sur la fraction entre 0,1 et 1,7 mm ont permis d'obtenir des rendements d'enlèvement de 54% pour le Cu ($[\text{Cu}]_i = 1 025 \text{ mg/kg}$) (Bergeron, 2005).

Mercier *et al.* (2001) ont évalué les performances des technologies de séparation physique pour la décontamination des sols issus des friches industrielles polluées de la Ville de Québec. Les résultats obtenus pour le sol A1 (contenant 90% de sable) ont montré que le traitement à l'aide du jig a permis de réduire la teneur en Cu de près de 89,4%, la teneur en Pb de 67% et celle du Zn de 58%. Alors que le traitement du même sol à l'aide de la table à secousses s'est avéré

moins efficace pour le Cu mais tout aussi efficace pour le Pb et le Zn que le jig avec des pourcentages d'enlèvement de l'ordre de 52%, 61% et 58%, respectivement pour le Cu, le Pb et le Zn (Mercier *et al.*, 2001).

2.6.3.3 Séparation magnétique

La séparation magnétique est basée sur la susceptibilité magnétique des particules présentes dans le sol. Les minéraux du sol sont classés en trois groupes: ferromagnétique, paramagnétique et diamagnétique, variant d'une susceptibilité magnétique fortement positive qui caractérise les éléments ferromagnétiques (Fe, Ni, Co et leurs alliages), à une susceptibilité intermédiaire ou faiblement positive pour les éléments paramagnétiques (quartz, Pb, Cu, Zn, Sn, Sb, As, etc.) et une susceptibilité négative pour les éléments diamagnétiques (matière organique) (Rikers *et al.*, 1998). Les matériaux ferromagnétiques peuvent être attirés par un champ magnétique de faible intensité, tandis que la séparation des matériaux paramagnétiques nécessite un champ magnétique de haute intensité (Mercier *et al.*, 2001). Les propriétés magnétiques des éléments présents dans le sol sont les résultats du comportement de leurs électrons libres qui s'orientent en fonction des champs magnétiques exercés. De plus, il y a une forte relation entre la susceptibilité magnétique des sols et leurs teneurs en contaminants anthropogéniques (Lu et Bai, 2008). Les contaminants métalliques paramagnétiques peuvent être retirés du sol du fait qu'ils sont associés aux matériaux ferromagnétiques soit par adsorption aux oxydes/hydroxydes de Fe ou de Mn, soit par association avec les alliages métalliques (fer). Par exemple, Rikers *et al.* (1998) ont montré que la séparation par voie sèche et humide à haute intensité magnétique (HIMS), appliquée sur une fraction de sol comprise entre 63 et 2 000 μm , est adaptée pour l'enlèvement du Cu, du Cr, du Pb et du Zn avec des rendements d'enlèvement de 83%, 77%, 46% et 79%, respectivement. Cependant, si les métaux lourds ne sont pas associés à une phase ferromagnétique, la séparation ne sera pas ou peu efficace (Rikers *et al.*, 1998).

2.6.3.4 Attrition

L'attrition est conçue pour brasser et agiter très énergiquement des suspensions concentrées en solides (densité de pulpe pouvant atteindre 70 à 80%). Dans la cellule de traitement, les particules subissent des frottements intensifs les unes contre les autres contribuant au dégraissage, au nettoyage des surfaces, au détachement et à la désorption des particules fines contaminées des particules plus grossières (Strazisar et Seselj, 1999; Williford et Bricka, 2000). L'utilisation de surfactants permet d'assurer la séparation des contaminants organiques hydrophobes (Strazisar et Seselj, 1999). L'effet de friction et de collision entre les particules elles-mêmes et entre les particules, les hélices et les murs de la cellule implique la rupture, la dispersion et la séparation du limon et de l'argile liés au sable et aux particules de gravier ainsi que la désintégration des agglomérats de sol (Dermont *et al.*, 2008b). Une boue d'attrition riche en contaminants sera ainsi formée.

L'attrition est employée comme un prétraitement afin d'améliorer l'efficacité des processus de séparation physique comme la classification hydrodynamique (Williford *et al.*, 1999) et la table à secousses (Marino *et al.*, 1997) ainsi que les processus de flottation par mousse (Bouchard, 2001).

2.6.3.5 Flottation

La flottation est une technique physico-chimique de séparation fondée sur la différence de propriétés hydrophobes/hydrophiles des surfaces entre les contaminants et la matrice du sol. Cette technique est utilisée en minéralurgie pour séparer les minéraux les uns des autres et dans le traitement des eaux usées pour éliminer les graisses. Le principe de séparation est basé sur l'affinité d'une particule à surface hydrophobe pour les bulles d'air injectées dans le système lors du traitement. La surface des particules porteuses de métaux est souvent rendue hydrophobe par l'utilisation des réactifs appropriés (collecteur, moussant, activant ou dispersant). Le procédé de traitement par flottation comprend trois étapes : la fixation des particules métallifères aux bulles d'air, suivie par la formation des mousses flottantes chargées en particules minérales à la surface et leurs récupérations par la suite par débordement ou par

un système d'écumoire. La flottation est largement utilisée dans l'industrie minière et elle permet une séparation plus facile pour les sulfures métalliques par rapport aux carbonates et aux oxydes (Bouchard, 2001). Cette technique semble pertinente pour traiter les matrices à grains fins ($< 250 \mu\text{m}$), en particulier les sédiments de dragage anoxiques avec une meilleure efficacité de séparation pour les particules dont la taille est comprise entre 20 et $50 \mu\text{m}$ (Cauwenberg *et al.*, 1998).

Les principaux facteurs influençant la flottabilité des particules métalliques sont l'hétérogénéité des composés métalliques, leur distribution dans les différentes fractions granulométriques, la présence de fortes teneurs en matière organique et la forte proportion des particules très fines $< 10 \mu\text{m}$ (Cauwenberg *et al.*, 1998). Il existe différents types de systèmes de flottation comprenant les cellules de flottation et les colonnes de flottation dont l'efficacité est généralement beaucoup plus élevée pour une fine granulométrie (Gosselin *et al.*, 1999).

La flottation par mousse a été utilisée avec succès pour éliminer les métaux et principalement le Cd, le Cu, le Pb et le Zn présents dans des sols fortement pollués avec des rendements d'enlèvement de 60%, 53%, 60% et 60%, respectivement (Cauwenberg *et al.*, 1998).

Une autre étude a montré que la flottation en milieu acide ($\text{pH} = 3$) et en présence de NaCl (5,5 M) s'avère très efficace et permet la libération des ions métalliques dans la partie liquide simultanément à la séparation des contaminants organiques (HAP) qui sont concentrés dans la mousse à l'aide d'un surfactant amphotère ($[\text{CAS}] = 0,1 \text{ g/L}$) (Mouton *et al.*, 2009). Selon cette étude, des rendements d'enlèvement du Pb de 88% pour la fraction grossière ($> 2 \text{ mm}$) et de 65% pour la fraction fine ($< 2 \text{ mm}$) ont été obtenus (Mouton *et al.*, 2010). Le lavage par attrition est souvent utilisé avant le procédé de flottation afin de libérer les fines particules liées aux particules grossières.

2.6.4 Traitement chimique

L'extraction chimique est une technique qui vise à solubiliser et à dissoudre les contaminants présents dans le sol à l'aide de réactifs chimiques d'extraction. Parmi ces agents de lixiviation, nous pouvons citer les acides organiques (acide citrique, acide acétique, etc.) ou inorganiques (H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , etc.), les bases, les agents tensio-actifs (surfactants), les agents chélatants (acide éthylène diamine tétraacétique (EDTA), acide nitrilotriacétique (NTA), acide diéthylène triamine pentaacétique (DTPA), etc.), les agents oxydants (KMnO_4 , H_2O_2 , etc.) et les agents réducteurs, les sels de chlorures. La lixiviation chimique assure l'extraction des contaminants organiques et inorganiques et leur transfert du sol à la solution aqueuse (Mulligan *et al.*, 2001b). Elle est généralement utilisée pour traiter les particules fines du sol (Dermont *et al.*, 2008b; Mercier *et al.*, 2007).

L'efficacité d'extraction des contaminants inorganique dépend des propriétés géochimiques du sol tels que la texture, la capacité d'échange cationique, la capacité tampon et le contenu en matière organique. Les conditions opératoires de lixiviation tels que le pH, le temps de rétention et le nombre de lavages, le mode d'addition des réactifs, le rapport liquide/solide et surtout le type et la concentration de l'agent d'extraction sont des paramètres importants pouvant influencer les performances de solubilisation des métaux présents dans les sols contaminés (Dermont *et al.*, 2008b). Le choix de ces conditions expérimentales est en relation directe avec les caractéristiques des contaminants telles que leur nature, leur concentration et leur spéciation (distribution des espèces chimiques).

En règle générale, l'extraction des métaux lourds (Cd, Cu, Pb, Zn, etc.) augmente lorsque le pH de la solution diminue. En effet, le milieu acide favorise la compétition entre les protons (H^+) et les métaux pour les sites de fixation sur les particules du sol, entraînant ainsi la diminution de l'adsorption des métaux cationiques ainsi que l'augmentation de leur solubilisation (Masscheleyn *et al.*, 1999). Cependant, le traitement simultané des sols contenant des contaminants métalliques anioniques et cationiques peut être inefficace. D'autres facteurs peuvent limiter l'applicabilité et l'efficacité d'un procédé chimique tels qu'une forte teneur en

Ca et en calcite (Dermont *et al.*, 2008b), une teneur élevée en argile, en humus (groupements -COOH) (Isoyama et Wada, 2007) et en (hydro)oxydes de Fe (ou d'Al ou de Mn), étant donné qu'ils contiennent des sites d'adsorption ayant une forte affinité pour les métaux. Cette forte affinité des métaux pour les composantes intrinsèques du sol rendent l'extraction chimique plus difficile, surtout pour les sols argileux (Mulligan *et al.*, 2001b). Une forte capacité tampon et une CEC élevée entraînent également une diminution de la dissolution et de la solubilisation des métaux, d'où la réduction des performances de l'extraction chimique. De plus, la grande hétérogénéité des sols et les formes sous lesquelles se trouvent les métaux (les formes associées à la fraction résiduelle, encastrées dans les réseaux minéraux ou les formes de particules discrètes) contribuent aussi à l'inefficacité des traitements chimiques. En effet, le traitement des formes particulières des métaux est plus difficile à réaliser par rapport aux formes ioniques adsorbées (Mercier *et al.*, 2002b). L'optimisation de l'extraction des métaux lourds par processus de lavage chimique a été largement étudiée en utilisant différents agents d'extraction, parmi lesquels nous allons citer les plus utilisés.

2.6.4.1 Solubilisation des métaux en présence d'agents chélatants

Au cours de ces dernières années, de nombreuses études ont été réalisées afin d'évaluer les performances des agents chélateurs. Ce sont des composés chimiques ayant la propriété de se fixer aux cations pour former des complexes métalliques stables et solubles. Selon différentes études, l'utilisation d'agents chélatants offre une approche prometteuse pour l'extraction des métaux présents dans des sols contaminés.

De nombreux agents chélateurs ont été testés et comparés au cours de ces dernières années, parmi lesquels nous retrouvons l'EDTA, le NTA, le DTPA, l'acide citrique et l'acide tartrique. La performance de ces agents chélatants a été mise en évidence pour la solubilisation du Cu, du Pb et du Zn (extraction entre 75% et 99,9%) (Peters, 1999; Wasay *et al.*, 1998) alors que d'autres agents chélatants tels que le gluconate, l'oxalate, le Citranox et l'acétate d'ammonium s'avèrent moins efficaces. L'EDTA est reconnu comme étant l'agent chélateur synthétique le plus efficace pour éliminer les métaux lourds (notamment Pb, Cd, Cu et Zn) étant donné sa

forte capacité de chélation, sa stabilité à haute température et sa large gamme d'utilisation de pH, sa capacité à traiter différents types de sol et sa capacité de réutilisation facile (faible biodégradabilité) (Ehsan *et al.*, 2006; Lim *et al.*, 2005; USEPA, 1994). Les performances des processus de lixiviation en présence d'EDTA ont été mises en évidence par de nombreuses études réalisées en laboratoire. Par exemple, selon l'étude réalisée par Vaxevanidou *et al.* (2008), l'utilisation d'EDTA permet l'extraction de 85% du Pb et de 80% du Zn (Vaxevanidou *et al.*, 2008) ainsi que de 75% à 99,9% du Cu, du Pb et du Zn (Wasay *et al.*, 1998). Bien qu'efficace, l'utilisation du NTA n'est pas recommandée pour la décontamination de sols en raison de sa toxicité pour la santé humaine (Lim *et al.*, 2004).

L'efficacité d'enlèvement des métaux en présence d'EDTA dépend fortement des caractéristiques du sol, de la nature et de la spéciation des métaux. En général, l'EDTA est efficace pour solubiliser les cations métalliques liés aux carbonates et à la fraction organique, tandis qu'il est moins efficace pour l'extraction des métaux liés à la fraction d'oxydes de fer et de manganèse (Abumaizar et Smith, 1999; Wasay *et al.*, 2001). D'autres paramètres peuvent influencer l'extraction, tels que la concentration en EDTA, le pH de la solution (Ghestem et Bermond, 1998), le mode d'addition du réactif (une étape ou plusieurs étapes à faibles dosages) ainsi que le temps de réaction (USEPA, 1994). La lixiviation en présence d'EDTA est habituellement effectuée à des pH variant entre 4 et 8 car à des pH plus faibles, les complexes EDTA-métal formés peuvent se ré-adsorber sur les particules de sol (Lim *et al.*, 2004). Une étude a mis en évidence que des ajouts successifs de faibles doses donnent de meilleurs résultats comparativement à une seule étape d'ajout à forte dose (Finžgar et Lestan, 2006). Cependant, l'EDTA est caractérisé par une faible sélectivité, surtout en présence de forte teneur en calcite (CaCO_3) ou en fer (USEPA, 1994), ce qui entraîne une surconsommation du réactif due à son potentiel de chélation avec les ions Ca^{2+} ou Fe^{3+} (Di Palma et Ferrantelli, 2005).

Après traitement, la régénération de l'EDTA est importante afin d'éviter sa libération dans le milieu et de réduire les coûts de traitement (Ehsan *et al.*, 2006). Selon différentes études, il est possible de récupérer plus de 88% de cet agent chélateur (Pociecha et Lestan, 2012). De plus, un protocole de régénération proposé par Lim *et al.* (2005) permet une récupération de 85%, 89%, et 90% respectivement après une extraction du Pb, du Cd et du Ni (Lim *et al.*, 2005).

En comparaison avec les procédés de décontamination utilisant les acides forts, le principal avantage de l'utilisation des agents chélateurs est qu'ils causent moins de destruction à la structure du sol. Toutefois, ils présentent deux inconvénients principaux par rapport aux autres procédés de solubilisation à savoir, leurs prix élevés et les menaces écologiques s'ils ne sont pas recyclés ou détruits en raison de leurs faibles degrés de biodégradabilité (résistance aux agents de dégradation chimique et biologique) permettant la remobilisation des métaux lourds dans l'environnement (Lim *et al.*, 2005; Lim *et al.*, 2004).

2.6.4.2 Solubilisation des métaux en présence d'agents oxydants ou réducteurs

L'utilisation des agents réducteurs/oxydants et la manipulation du potentiel redox représente une autre option pour améliorer l'extraction des métaux présents dans les sols par réduction/oxydation chimique en convertissant les métaux difficilement solubles en formes plus solubles. Au cours de ces dernières années, plusieurs études réalisées mettent en évidence l'avantage de l'utilisation de ces agents. Selon Lin *et al.* (2001), l'oxydation par ajout de FeCl_3 ou d'hypochlorite de sodium (NaClO) au cours d'une lixiviation à base de chlorure de sodium (NaCl 2 M à $\text{pH} = 2$) a permis l'extraction de près de 98% du Pb initialement présent dans le sol contaminé (Lin *et al.*, 2001). De même au cours d'une étude réalisée par Bisone *et al.* (2012), l'ajout des ions ferriques (3 g/L) aux ions chlorures a permis l'augmentation des rendements d'enlèvement du Pb en passant de 5% à 64%. Alors qu'aucun effet n'a été enregistré sur la solubilité du Cu et du Zn.

Reddy et Chinthamreddy (2000), quant-à-eux, ont réussi à solubiliser près de 100% du Cr présent dans des sols argileux (artificiellement contaminés) par lixiviation en utilisant une solution de permanganate de potassium KMnO_4 à 0,1 M (Reddy et Chinthamreddy, 2000). Certaines études menées en laboratoire ont montré que l'addition des agents réducteurs en général peut améliorer la mobilisation des métaux en présence d'EDTA, par dissolution des oxydes de Fe ou Mn (Dermont *et al.*, 2008b).

2.6.4.3 Solubilisation des métaux en présence de surfactants

Les tensio-actifs appelés également agents de surface ou surfactants, s'avèrent efficaces pour la solubilisation des métaux présents dans les sols contaminés. Ces composés modifient la tension superficielle des particules, permettant ainsi la solubilisation de deux phases non miscibles grâce à leur caractère amphiphile (queue lipophile apolaire et tête hydrophile polaire). Les tensio-actifs sont aussi bien utilisés pour le traitement des contaminants organiques que pour l'élimination des métaux présents dans les sols contaminés. Ces composés présents en solution visent à la désorption, à la dispersion et à la solubilisation des contaminants (Mulligan *et al.*, 2001a).

Récemment, des études ont montré que l'ajout de surfactants améliore l'extraction des métaux lorsque la lixiviation est réalisée en présence d'un agent chélateur (EDTA) ou dans des conditions acides ou basiques (Dermont *et al.*, 2008b). Mulligan *et al.* (1999) indiquent que les surfactants basiques peuvent être utilisés pour éliminer les métaux liés à la matière organique, tandis que les surfactants acides peuvent être utilisés pour extraire les métaux liés aux carbonates et aux oxydes (Mulligan *et al.*, 1999). Une étude a mis en évidence que des biosurfactants (produits par *Candida lipolytica* UCP 0988) permettent l'extraction de près de 96% du Zn et du Cu initialement présents dans un sol contaminé (Rufino *et al.*, 2012). Selon l'étude réalisée par Mulligan *et al.* (2001c), les tensioactifs produits biologiquement telles que la surfactine, la rhamnolipides et la sophorolipides (Mulligan *et al.*, 1999) peuvent être efficacement utilisés pour l'élimination du Cu et du Zn présents dans un sol contaminé par les hydrocarbures. En général, les bio-surfactants sont des composés actifs biologiques, biodégradables et caractérisés par une faible toxicité. De plus, leur caractère anionique favorise l'enlèvement des contaminants cationiques. En effet, le traitement par une série de lavage (5 lavages) d'une durée de 24 heures en présence de surfactine a permis l'extraction d'environ 70% du Cu (Mulligan *et al.*, 2001c). De plus, de nombreuses études ont montré l'efficacité de l'extraction des métaux en utilisant à la fois un surfactant et un agent chélateur. En effet, Khodadoust *et al.* (2005) ont obtenu de bons rendements d'enlèvement pour le Pb, le Zn et le phénanthrène (molécule de HAP) en combinant de l'EDTA (0,2 M) et du Tween 80 (5%).

Une décontamination de sol en présence d'un mélange de solution basique (pH 9) renfermant un agent chélatant ([S,S] éthylènediaminesuccinate EDDS) à 0,1 M et un surfactant (Brij 98) à 2% a permis de solubiliser simultanément près de 70% de l'As, 75% du Cr, 80% du Cu, 90% du PCP et 79% des PCDDF initialement présents dans le sol (Riveiro-Huguet et Marshall, 2011).

2.6.4.4 Solubilisation des métaux en milieu acide

Les procédés d'extraction en milieu acide assurent le traitement de sols contaminés par des métaux à travers plusieurs mécanismes, soit la désorption des cations métalliques par échange ionique ou la dissolution des composés métalliques ou encore, la dissolution des composants minéraux présents dans le sol tels que les oxydes de Fe-Mn sur lesquels les contaminants sont adsorbés (Kuo *et al.*, 2006; Tampouris *et al.*, 2001). Comme décrit ci-dessus, un pH faible ou la présence de protons (H^+) contribuent à améliorer la désorption des cations métalliques qui sont transférés dans la solution de lavage (Isoyama et Wada, 2007). La lixiviation en milieu acide implique l'utilisation d'acides inorganiques forts tels que l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3) et l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou d'acides organiques tels que l'acide acétique ($C_2H_4O_2$) et l'acide citrique ($C_6H_8O_7$).

Selon différentes études portant sur la décontamination de sols contaminés par des cendres d'incinération, l'utilisation d'acide chlorhydrique (HCl - pH compris entre 1,5 et 3) a permis de solubiliser près de 57% du Pb, 33% du Cu et 49% du Zn (Mercier *et al.*, 2007). Une étude réalisée par Moutsatsou *et al.* (2006) a montré que l'extraction des métaux (As, Cu, Pb et Zn) présents dans des sols fortement contaminés par des résidus métallurgiques, est plus efficace en présence d'HCl (1 M) comparativement à l'acide sulfurique et à l'acide nitrique. Selon cette étude, l'utilisation d'une solution d'HCl à 1 M permet de solubiliser 35%, 41% et 67% du Pb, du Cu et du Zn, respectivement (Moutsatsou *et al.*, 2006). L'utilisation de l'acide citrique (0,5 M) s'est également avérée efficace pour l'enlèvement des métaux tels que le Cu, le Zn, le Pb et le Cd avec des rendements de solubilisation de 40%, 50%, 84% et 100%, respectivement. Cet acide représente donc un agent de solubilisation approprié pour la restauration des sols contaminés par lixiviation chimique (Bassi *et al.*, 2000).

Une autre étude réalisée par Bisone *et al.* (2012) a permis de mettre en évidence les performances d'un procédé de lixiviation acide en présence d'acide sulfurique ($\text{pH} < 2$) sur la fraction inférieure à $125 \mu\text{m}$ d'un sol contaminé par des scories. En effet, les auteurs ont obtenus des rendements de solubilisation de près de 30% pour l'As, de 88% pour le Cu, de 18% pour le Pb et de 86% pour le Zn (Bisone *et al.*, 2012). Un ajout des ions ferriques (Fe^{3+}) (agent oxydant) ou des ions chlorures a entraîné une augmentation des rendements d'élimination du Pb de 5% à 64% (Bisone *et al.*, 2012). En effet, la solubilité des métaux peut être améliorée par l'utilisation des concentrations élevées **des sels de chlorures** ($> 1 \text{ M}$), dans des conditions acides, pour l'élimination du Pb grâce aux ions chlorures (Cl^-) qui permettent la formation de chlorocomplexes solubles avec les ions (Pb^{2+}) tels que PbCl_4^{2-} , PbCl_3^- ou $\text{PbCl}_{2(\text{aq})}$ (Djedidi *et al.*, 2005; Nedwed et Clifford, 2000).

Une autre étude a mis en évidence des rendements d'extraction de 78% pour le Pb et de 17% à 40% pour le Cu et le Zn initialement présents dans la fraction fine ($< 53 \mu\text{m}$) d'un sol contaminé après l'utilisation d'un mélange de H_2SO_4 et de NaCl (Laporte-Saumure *et al.*, 2010). De plus, l'utilisation de solutions acides diluées contenant des sels de chlorure (tels que CaCl_2) peut être une alternative efficace à la lixiviation acide réalisée à de fortes concentrations. En effet, une étude réalisée sur l'élimination du Cd présent dans les sols a mis en évidence des rendements d'enlèvement similaires, aussi bien en utilisant une solution de HCl à 0,001 M et de NaCl à 0,1 M, qu'en utilisant une solution de HCl à 0,01 M (Kuo *et al.*, 2006).

Bien que la lixiviation acide s'avère efficace pour l'extraction des métaux à partir des sols contaminés et que les agents de solubilisation acides utilisés sont souvent peu coûteux, les procédés de lixiviation acide représentent plusieurs inconvénients :

- Ils entraînent la destruction de la structure du sol (Wasay *et al.*, 1998), affectant ainsi la microbiologie et la fertilité du sol et provoquant des pertes importantes des substances minérales (jusqu'à 50%) (Tampouris *et al.*, 2001) et de la matière organique (Ko *et al.*, 2005);

- Ils nécessitent la neutralisation des sols et des effluents acides générés lors des étapes de lixiviation (Tampouris *et al.*, 2001), ce qui rend le traitement plus complexe ;
- Ils entraînent la production de résidus toxiques (boues de précipitation) posant ainsi un nouveau problème ;
- Ils peuvent s'avérer inefficaces pour les sols ayant un pouvoir tampon élevé tels que les sols calcaires (Tejowulan et Hendershot, 1998).

Une stratégie innovatrice a été mise en place au cours des dernières années à l'INRS-ETE pour la décontamination des sols par des procédés chimiques en mode contre-courant. Elle assure une décontamination efficace ainsi qu'une réduction des coûts de traitements (réduction de la consommation en réactifs et en eau). De nombreuses études ont été réalisées afin d'évaluer le potentiel de recirculation des effluents dans différents procédés de lixiviation chimique (Bisone, 2012; Janin *et al.*, 2012; Lafond, 2012; Levasseur *et al.*, 2006; Reynier, 2012).

Le [Tableau 2-3](#) présenté ci-dessous présente quelques exemples d'études réalisées sur la solubilisation des métaux présents dans différentes matrices et les rendements de décontamination obtenus après l'utilisation du traitement acide, basique ainsi que le traitement chimique en mode contre-courant.

Tableau 2-3 Récapitulatif de quelques études et les rendements de solubilisation obtenus après décontamination de différentes matrices à l'aide de procédés chimiques

| Contamination | Méthode utilisée | Rendement d'enlèvement | Référence |
|--|---|---|--|
| Sols de buttes de tir contaminés par Pb, Cu et Zn | Lixiviation acide avec H ₂ SO ₄ (10%, pH = 3) et NaCl (320 g) sur la fraction fine du sol (< 53 µm), (t =25 Min) | Pb: 71 à 78% Cu: 21 à 39% Zn: 17 à 40% | (Laporte-Saumure <i>et al.</i> , 2010) |
| Sols de buttes de tir contaminés par Sb, Cu, Pb et Zn (fraction < 125 µm) | Lixiviation acide (3 étapes) avec H ₂ SO ₄ (1 M) et NaCl (4 M) (ST = 10%, t = 1 h et T = 20°C) suivies d'une étape de rinçage | Sb: 61% Zn: 72% Pb: 75% Cu: 83% | (Lafond, 2012) |
| Cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux | Lixiviation chimique en présence de H ₂ SO ₄ (pH = 3, T = 20 °C et ST = 10%) avec une réutilisation des eaux du procédé | Cd: 72% Pb: 30% Réduction de la cons. de l'eau par la réutilisation des lixiviats: 60% | (Levasseur <i>et al.</i> , 2006) |
| Sols contaminés par des métaux (As, Cr, Cu), du PCP et des PCDDF (fraction 0 - 2 mm) | Lixiviation basique avec NaOH (0,5 M) et en présence de surfactant (2%) en mode contre-courant avec recirculation des effluents | As: 58 et 91% Cr: 86% Cu: 91% PCP: 72 à 99,9% PCDDF: 76 à 94% | (Reynier, 2012) |
| Déchets de bois traités | Lixiviation acide avec H ₂ SO ₄ (0,1 M) (T=75 °C, 3 étapes) suivie de trois étapes de rinçage en mode contre-courant avec recirculation des effluents | Cu: > 94% Réduction de la cons. d'eau par 12 Réduction de la cons. en acide sulfurique de 86% | (Janin <i>et al.</i> , 2012) |

Tableau 2-3 (Suite) Récapitulatif de quelques études et les rendements de solubilisation obtenus après décontamination de différentes matrices à l'aide de procédés chimiques

| Contamination | Méthode utilisée | Rendement d'enlèvement | Référence |
|---|---|--|--------------------------------|
| Sols contaminés par des métaux (Cu et Zn) et HAP provenant des scories métallurgiques (fraction < 125 µm) | Lixiviation acide avec H ₂ SO ₄ (ajouts successifs des volumes entre 0,1 à 1 mL de solution à 4 N) pour pH entre 1,5 et 2 (t = 24 h) | Cu: 86% Zn: 82% | (Bisone, 2012) |
| | Lixiviation acide en mode contre-courant avec H ₂ SO ₄ (4 N, pH = 1,5) en cinq étapes successives de lixiviation (t = 1 h) suivies de 3 étapes de rinçage | Cu: 88% Zn: 86% Réduction de la cons. d'eau par 8 Réduction de la cons. en acide sulfurique par 2 | |
| Sol contaminé par le Pb | Lixiviation acide en présence de H ₂ SO ₄ (12 mol/L, pH = 3) et NaCl (5,5 Mol/L) (DP = 25%, t = 25 Min) | Pb: 65% | (Djedidi <i>et al.</i> , 2005) |

2.7 Traitement des effluents

Une fois la lixiviation chimique du sol réalisée, un sol décontaminé ainsi que des effluents fortement concentrés en métaux sont obtenus. Tous les rejets des eaux usées dans le réseau d'égout ou dans le cours d'eau de la Ville de Québec doivent respecter le *Règlement sur la qualité des eaux usées* (Règlement RVQ 416, 2004). Le [Tableau 2-4](#) illustre les concentrations maximales admissibles pour le rejet des eaux usées dans les égouts de la Ville de Québec et dans les cours d'eau.

Tableau 2-4 Normes (concentrations maximales) imposées pour les contaminants inorganiques ou organiques pour le rejet dans un réseau d'égout ou dans un cours d'eau de la Ville de Québec (Règlement RVQ 416, 2004)

| Paramètres | Réseaux d'égout (mg/L) | Cours d'eau (mg/L) |
|-----------------------------------|------------------------|-------------------------------------|
| Arsenic | 1 | 1 |
| Benzène | 0,5 | 0,5 |
| Cadmium | 2 | 0,1 |
| Chlorure | - | 1 500 (exprimé en Cl ⁻) |
| Chrome | 5 | 1 |
| Composés phénoliques | 1 | 0,02 |
| Cuivre | 5 | 1 |
| Cyanures oxydables par chloration | 2 (exprimé en CN) | - |
| Cyanures totaux | 10 | 0,1 |
| Étain | 5 | 1 |
| Éthylbenzène | 0,5 | 0,4 |
| Mercurure | 0,05 | 0,001 |
| Nickel | 5 | 1 |
| Plomb | 2 | 0,1 |
| Sulfate | - | 1 500 |
| Sulfures totaux | 5 (exprimés en S) | 1 (exprimé en S) |
| Toluène | 0,5 | 0,5 |
| Xylène | 0,5 | 0,5 |
| Zinc | 10 | 1 |

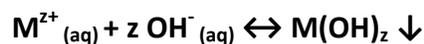
Les eaux du procédé de décontamination doivent donc être traitées afin d'éliminer et/ou de récupérer les contaminants inorganiques, empêchant ainsi leur dispersion dans l'environnement et leur dissolution dans les eaux de surface et souterraines (Kabata-Pendias *et al.*, 2001; McLaughlin *et al.*, 2000). Plusieurs méthodes efficaces et peu coûteuses ont été développées pour le traitement de ces effluents fortement concentrés en métaux (Blais *et al.*, 1999). Parmi les technologies existantes, la précipitation (Blais *et al.*, 1999; Djedidi *et al.*, 2009; Lafond, 2012; Meunier *et al.*, 2006a), la coagulation et/ou floculation (Janin *et al.*, 2009), l'adsorption sur différents matériaux (Blais *et al.*, 1999; Meunier *et al.*, 2004), l'électrocoagulation (Meunier *et al.*, 2009; Meunier *et al.*, 2006b), l'électrodéposition (Djedidi *et al.*, 2005; Janin *et al.*, 2009; Ortega *et al.*, 2008), la séparation membranaire (Di Palma *et al.*, 2003; Ortega *et al.*, 2008) et l'échange d'ions (Janin *et al.*, 2009; Reynier, 2012) s'avèrent être les plus efficaces pour l'enlèvement des contaminants inorganiques.

La précipitation chimique est la méthode la plus utilisée pour enlever les métaux qui peuvent être précipités sous forme d'oxydes/hydroxydes, de sulfures, de carbonates ou de phosphates (Blais *et al.*, 2008; Blais *et al.*, 1999; Levasseur *et al.*, 2005).

2.7.1 Précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes

La précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes implique l'utilisation d'agents alcalins tels que CaO, Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, NaOH, NH₄OH (Bisone, 2012; Blais *et al.*, 1999). L'Équation 2-4 présente la réaction de précipitation des métaux (M^{z+}) sous formes d'hydroxydes.

Équation 2-4 Réaction de précipitation des métaux (M^{z+}) sous forme d'hydroxydes



La [Figure 2-1](#) présente le schéma typique d'un procédé de précipitation des métaux en présence d'hydroxyde de sodium (NaOH). Il comprend une étape d'agitation des effluents après l'ajout de l'agent neutralisant suivi d'une étape de décantation des boues métalliques pour assurer la séparation solide/liquide (Alves *et al.*, 2005). Une fois que les boues métalliques ont été séparées du surnageant, une étape de déshydratation de ces boues est réalisée par filtration sur des filtre-presse ou par centrifugation (Viadero *et al.*, 2006).

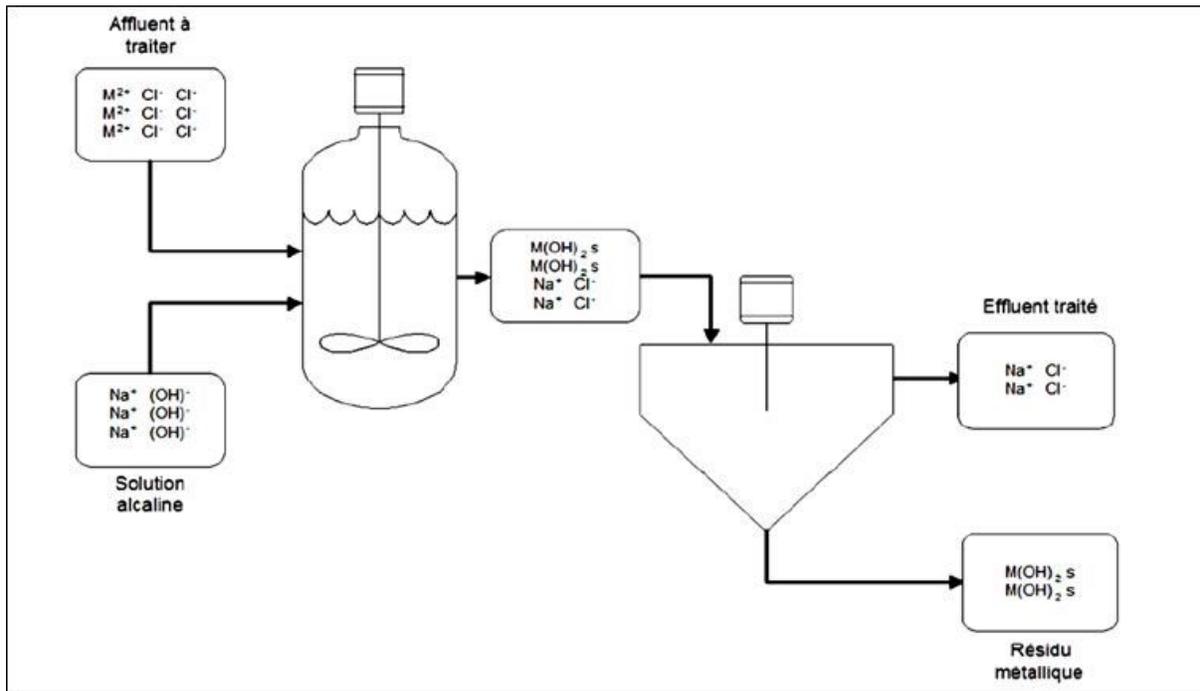


Figure 2-1 Schéma simplifié du procédé d'enlèvement des métaux par précipitation sous forme d'hydroxydes (Blais *et al.*, 2008)

Le traitement des effluents en présence d'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) est la méthode la plus utilisée en raison du faible coût de la chaux. Toutefois, l'utilisation de la chaux comme agent de précipitation pour le traitement d'effluents fortement acides et contenant des ions sulfates, engendre la production de grandes quantités de précipités secondaires tels que la gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (Bisone, 2012). La formation de gypse entraîne, d'une part, l'augmentation

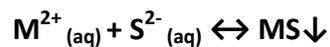
considérable des quantités des boues produites d'où l'augmentation considérable des coûts d'opération et de disposition de ces déchets métalliques (Janin *et al.*, 2012; Patterson, 1989) et d'autre part, la déstabilisation des précipités métalliques primaires ce qui rend l'étape de séparation S/L plus difficile (Blais *et al.*, 1999). Par conséquent, l'utilisation de réactifs alcalins ne renfermant pas de calcium tels que NaOH ou NH₄OH est fortement recommandée pour éviter la formation de précipités secondaires et ainsi favoriser la formation des sous-produits solubles comme Na₂SO₄ et (NH₄)₂SO₄.

2.7.2 Précipitation des métaux sous forme de sulfures, carbonates ou phosphates

D'autres agents de précipitation tels que les sulfures ou les carbonates peuvent constituer des alternatives efficaces pour assurer la précipitation des métaux présents dans les effluents acides.

La précipitation des ions métalliques divalents sous forme de **sulfures** est décrite par l'Équation 2-5. Les principaux agents de précipitation des métaux sous forme de sulfures sont Na₂S, NaHS, FeS ou CaS (Al-Tarazi *et al.*, 2004; Marchioretto *et al.*, 2005).

Équation 2-5 Réaction de précipitation des ions métalliques divalents (M²⁺) sous forme de sulfures

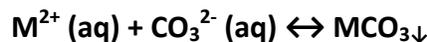


Dans le cas des effluents acides, il est nécessaire d'augmenter le pH de la solution à traiter jusqu'à pH 3,0 - 3,5 à l'aide d'un agent neutralisant (NaOH) avant l'addition de composés sulfurés afin d'éviter la formation de gaz toxique, H₂S (Charerntanyarak, 1999). Plusieurs avantages sont mis en évidence lors de la précipitation des métaux sous formes de sulfures par rapport à la précipitation des métaux sous formes d'hydroxydes. En effet, la précipitation par des composés sulfurés est plus sélective, elle nécessite un faible temps de rétention hydraulique résultant des vitesses de réaction de précipitation élevées. En général, les sulfures

métalliques présentent une solubilité inférieure à celle de leurs homologues hydroxydes, offrant ainsi une précipitation plus complète et une meilleure stabilité sur un large intervalle de pH (Islamoglu *et al.*, 2006). De plus, les boues métalliques produites présentent de meilleures propriétés d'épaississement et de séchage comparativement aux boues produites lors de l'utilisation d'hydroxydes. Enfin, certains sulfures métalliques produits peuvent être traités dans les fonderies pour la récupération des métaux (Kim *et al.*, 2002). Cependant, la précipitation des métaux en présence de composés sulfurés est généralement plus coûteuse que celle réalisée en présence d'hydroxydes.

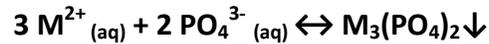
Les composés **carbonatés**, tels que CaCO_3 et Na_2CO_3 , peuvent être utilisés pour favoriser la précipitation des métaux sous forme de carbonates comme l'indique l'Équation 2-6 (Guillard et Lewis, 2002; Sun et Huang, 2002). La majorité des carbonates métalliques ont une solubilité supérieure à celle des hydroxydes métalliques.

Équation 2-6 Réaction de précipitation des ions métalliques divalents (M^{2+}) sous forme de carbonates



Rarement pratiqué, les métaux peuvent être précipités sous forme de phosphates par ajout de minéraux ou de sels de **phosphate** (apatite, hydroxyapatite), ce qui entraîne la formation de phosphates métalliques insolubles comme décrit dans l'Équation 2-7 (Mavropoulos *et al.*, 2002; Naeem *et al.*, 2003). De manière générale, les phosphates métalliques ont une solubilité plus faible que les hydroxydes métalliques.

Équation 2-7 Réaction de précipitation des ions métalliques divalents (M^{2+}) sous forme de phosphates



Afin d'améliorer la précipitation chimique des métaux, une étape de coagulation suivie d'une étape de floculation peuvent être associées. Ces étapes facilitent la formation de floccs et la séparation des boues métalliques formées ainsi que leur décantation. La coagulation/floculation favorise l'augmentation de la taille des particules de floccs métalliques et améliorent leur déshydratation (Blais *et al.*, 1999; Semerjian et Ayoub, 2003). Les agents coagulants les plus utilisés en industrie sont les sels d'aluminium ou de fer ferrique tels que le chlorure ferrique (Duan et Gregory, 2003; Janin *et al.*, 2009; Levasseur *et al.*, 2005). Pour l'étape de floculation, les polymères organiques (à base de polyacrylamide modifié) sont habituellement utilisés (Charerntanyarak, 1999; Viadero *et al.*, 2006). Il existe également des polymères cationiques (polyéthylèneimine - PEI) et anioniques (phosphonométhyle - PPEI) disponibles sur le marché (Levasseur *et al.*, 2005; Navarro *et al.*, 2005).

2.8 Synthèse bibliographique

Les procédés de décontamination des sols peuvent comporter différents types de combinaison de traitements physiques, biologiques et/ou chimiques en fonction des caractéristiques physico-chimiques du sol ou de la spéciation et du type de métaux à traiter. Le [Tableau 2-5](#) présente les avantages et inconvénients des procédés physiques, biologiques et/ou chimiques de décontamination applicables aux sols aux prises avec une contamination métallique.

Actuellement, le traitement typique physico-chimique des sols contaminés comprend d'abord, une étape préliminaire de classification par taille des particules de sol à l'aide d'un tamisage mécanique ou d'une étape d'hydro-classification afin d'isoler le matériel de grande taille. Ensuite, le traitement de la fraction grossière peut être réalisé par concentration gravimétrique,

par attrition ou par flottation alors que le traitement de la fraction fine est effectué par lixiviation chimique, finalement la gestion des résidus générés est à réaliser (Dermont *et al.*, 2008b).

D'après différentes études, la lixiviation chimique est appliquée comme dernière étape après la séparation physique (Lin *et al.*, 2001; Mercier *et al.*, 2007; Mercier *et al.*, 2002b). Toutefois, La combinaison peut être inversée, par exemple en appliquant un lavage chimique suivi d'une séparation magnétique. Le lavage chimique est plus coûteux que les procédés physiques, nécessitant l'application des techniques de séparation physique au préalable avant de procéder à la lixiviation chimique et ce, afin de réduire la quantité de sol devant être traitée par lixiviation chimique (Mercier *et al.*, 2002b). Cependant, plusieurs études ont montré que la lixiviation chimique pour le traitement des fractions fines de sols peut être efficace et rentable si elle est appliquée uniquement sur la fraction fine fortement concentrée en métaux et que des procédés physiques sont utilisés pour décontaminer les fractions plus grossières (Dermont *et al.*, 2008b).

Les procédés chimiques présentent de nombreux avantages par rapport à la séparation physique qui sont les suivants : les sols à grains fins et les formes métalliques adsorbées peuvent être facilement traités, certains composés métalliques peuvent être dissous, les métaux extraits ainsi que les réactifs utilisés peuvent être facilement récupérés par différentes méthodes.

Tableau 2-5 Récapitulatif des avantages et inconvénients des procédés biologiques, physiques et chimiques développés pour la décontamination de sols aux prises avec une contamination métallique

| Technologie | Avantages | Inconvénients | Référence |
|---|--|--|---|
| Traitement biologique | Assimilation et dégradation totale des contaminants organiques par les plantes par phytodégradation et phytotransformation Stockage des métaux et réduction de leur concentration dans l'environnement par les plantes par phytostabilisation et phytoextraction | Investissement en temps assez important pour la sélection des organismes vivants, leur reproduction et leur croissance Efficacité de traitement dépendante de la teneur initiale en contaminants Temps de traitement souvent longs | (Dabouineau <i>et al.</i> , 2005; Doyle, 2008) |
| Concentration gravimétrique (Jig, Table de Wilfley et Spirale) | Assure le traitement des sols contaminés par les métaux dont la taille des particules varie entre 75 et 4 750 µm Un degré de libération élevé lié à la différence de densité entre les contaminants et les particules de sols Économique et efficace Utilisation seulement de l'eau comme agent de lavage qui peut être réutilisé dans le procédé d'où des coûts minimes Démarche adéquate avec l'optique de développement durable | Nécessité de prétraitement du sol avant de procéder à la concentration gravimétrique (tamisage, attrition, hydroclassification) Inefficacité pour les particules fines (< 75 µm) Performances limitées lorsque le contenu du sol en limon et en argile est au-dessus de 30 – 50% ou lorsque ce dernier contient de fortes teneurs en matière organique | (Bisone, 2012; INRS-Géoressources et CRM, 1997; Laporte-Saumure <i>et al.</i> , 2010; Mercier, 2000; Mercier <i>et al.</i> , 2007; USEPA, 1995) |
| Séparation magnétique | Efficace Moyennement onéreuse | Efficace seulement pour les contaminants métalliques présentant des propriétés magnétiques élevées Applicable aux particules de sols de tailles > à 75 µm Séparateurs à basse intensité sont économiques mais d'efficacité limitée alors que les séparateurs à haute intensité sont plus efficaces mais de coûts très élevés | (Mercier, 2000; Mercier <i>et al.</i> , 2007; Rikers <i>et al.</i> , 1998) |
| Flottation | Traitement des différents composés inorganiques de nature métallique (Cu, Zn, Pb, etc.) et organiques à caractère hydrophobe (HAP, HCx, BPC, etc.) Efficace Économique | Seulement la fraction de sol < à 250 µm Prétraitement requis Utilisation de réactifs chimiques appropriés (collecteur, moussant, activant ou dispersant) pour rendre les surfaces des particules porteuses de métaux hydrophobes Influence du pH sur la flottation dépend de la nature du contaminant et du collecteur utilisé | (Cauwenberg <i>et al.</i> , 1998; Mouton <i>et al.</i> 2010, 2009; Dermont <i>et al.</i> , 2010) |

Tableau 2-5 (suite) Récapitulatif des avantages et inconvénients des procédés biologiques, physiques et chimiques développés pour la décontamination de sols aux prises avec une contamination métallique

| Technologie | Avantages | Inconvénients | Référence |
|---|---|--|--|
| Lixiviation (agents chélatants, oxydants, tensioactifs) | <p>Traitement des différents types de sol</p> <p>Efficace</p> <p>Destruction moins importante de la structure du sol en utilisant un agent chélatant par rapport aux acides forts</p> <p>Réutilisation facile (faible biodégradabilité)</p> <p>Régénération des agents chélatants (ex : EDTA)</p> <p>Les tensio-actifs utilisés aussi bien pour le traitement des contaminants organiques et inorganiques</p> | <p>Traitement des particules fines du sol uniquement</p> <p>Coûts en produits chimiques élevés</p> <p>Menaces écologiques mises en évidence si les agents chélatants ne sont pas recyclés ou détruits</p> | (Ehsan <i>et al.</i> , 2006; Lim <i>et al.</i> , 2005, 2004; Mulligan <i>et al.</i> , 2001a, 2001b; Reynier, 2012; USEPA, 1994) |
| Lixiviation acide | <p>Très efficace pour la solubilisation des métaux en général et du Pb en particulier grâce à la formation des chloro-complexes</p> <p>Possibilité de retourner le sol sur le site</p> <p>Du côté économique, les acides sont en général moins coûteux que les agents chélatants</p> | <p>Appliquée sur la fraction fine du sol uniquement (< 125 µm)</p> <p>Coûts très élevés par rapport aux traitements physiques</p> <p>Propriétés physico-chimiques et microbiologiques du sol sont affectées et sa structure est détruite</p> <p>Risque de présence d'agents chimiques toxiques dans le sol après décontamination et dans les boues résiduelles produites</p> <p>Production d'effluents très acides nécessitant des traitements supplémentaires (neutralisation)</p> | (Bassi <i>et al.</i> , 2000; Djedidi <i>et al.</i> , 2005; Laporte-Saumure <i>et al.</i> , 2010; Nedwed et Clifford, 2000; Tampouris <i>et al.</i> , 2001; Wasay <i>et al.</i> , 1998) |

3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

3.1 Préparation du sol

Le sol CMR28, objet de l'étude, a été échantillonné en Octobre 2013 sur la partie sud du site qui se situe dans le secteur de la Pointe au Lièvre, au 30 rue du Cardinal-Maurice-Roy dans la Ville de Québec. Ce site a été occupé durant près de 20 ans par la Tannerie Laurentienne (entre 1949 et 1970). Des travaux de remblayage hétérogène ont été réalisés au fil des dernières années. Les remblais hétérogènes utilisés au cours de ces travaux sont constitués majoritairement de résidus d'incinération, ainsi que de quelques déchets domestiques et résidus de construction.

Une masse totale de 155,5 kg du sol CMR28 sec a été tamisée à l'aide d'un tamis giratoire vibrant Sweco™ de 30 pouces de diamètre sur différents tamis (4 mm, 1 mm, 250 µm, 125 µm). L'étape de tamisage a été réalisée en milieu humide afin d'éviter toute dispersion des particules de sol et, par conséquent, tout risque de contamination. La fraction < 125 µm contaminée par des métaux a été récupérée et a fait l'objet de ce projet de recherche.

3.2 Caractérisation du sol

3.2.1 Caractérisation physico-chimique

Une caractérisation physico-chimique de la fraction < 125 µm du sol CMR28 a été réalisée par la compagnie Agri-direct (S.M.Inc., Longueuil, QC, Canada). Ce laboratoire d'analyse a déterminé le pH, la capacité d'échange cationique (CEC en meq/100g), le taux de matière organique (%), les teneurs en Ca, en P, en K et en Mg (exprimé en kg/ha), ainsi que leurs saturations correspondantes. Les teneurs en contaminants inorganiques ont été déterminées au sein de notre laboratoire par analyse ICP-AES après mise en solution de ces éléments selon la méthode de minéralisation 3030I détaillée par l'APHA (1999).

Les fractions grossières (> 1 mm) du sol ont été broyées avant de réaliser les étapes de minéralisation et d'analyse par ICP-AES.

3.2.2 Distribution granulométrique

Suite à la classification granulométrique du sol à l'aide d'un tamisage humide du sol CMR28 sur différents tamis, cinq fractions ont été obtenues : > 4 mm, entre 4 mm et 1 mm, entre 1 mm et 250 µm, entre 250 µm et 125 µm et < 125 µm. Le pourcentage d'humidité ainsi que la répartition massique (exprimée en %) de chaque fraction ont été déterminées après séchage de ces différentes fractions dans un four à 60°C. La détermination de la répartition massique ainsi que de la teneur en métaux de chaque fraction a permis l'étude de la granulochimie du sol.

Une analyse par granulométrie laser de la fraction < 125 µm a été effectuée à l'aide de l'appareil « *Partica Laser Scattering LA-950V2 – Laser Particle Size Analyzer* ». Cette analyse permet d'obtenir la granulométrie détaillée de n'importe quel échantillon (INRS-Géoressources et CRM, 1997).

3.2.3 Tests de disponibilité chimique

Les tests de disponibilité chimique comportent le test à l'eau (pH neutre) et le test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure). Ces deux tests ont été réalisés sur la fraction < 125 µm du sol CMR28 afin d'évaluer la mobilité et la disponibilité des métaux présents. Pour le test TCLP, il existe, pour quelques métaux, des concentrations maximales à ne pas dépasser pour que la matière résiduelle soit considérée comme matière non dangereuse (MDDELCC, 2014a). Ces deux tests ont été réalisés en triplicata sur la fraction < 125 µm du sol avant et après traitement par lixiviation acide en présence d'acide sulfurique à 0,45 M et de chlorure de sodium à 3 M (t = 4 h et T = 25°C).

3.2.3.1 Test à l'eau

Le test à eau consiste à mettre le sol contaminé en contact avec de l'eau du robinet afin d'évaluer la mobilité potentielle des métaux dans des conditions naturelles en présence d'eau de pluie, d'eau souterraine ou d'eau de surface. Ce test à l'eau a été réalisé en triplicata sur la fraction fine du sol CMR28 (fraction < 125 µm) avant et après son traitement par lixiviation acide. Pour chaque test, des masses de 5 g de la fraction fine du sol ont été introduites dans des bouteilles en plastique d'une capacité de 250 mL. Afin de respecter un ratio solide/liquide égale à 1/20, 100 mL d'eau du robinet ont été ajoutés. Les échantillons ont ensuite été placés dans un appareil de rotations durant 18 h avec une vitesse de rotation fixée à 30 tours/min. Par la suite, les échantillons ont été filtrés sous vide sur des filtres de Whatman G6 (porosité = 1,5 µm), puis les filtrats ont été acidifiés avec de l'acide nitrique concentré (pH < 2). Une analyse à l'ICP-AES a été réalisée sur les échantillons liquides obtenus.

3.2.3.2 Test TCLP

Le test TCLP, quant-à-lui, consiste à placer le sol contaminé dans des conditions similaires à celles d'un site d'enfouissement régulier, afin de simuler la lixiviation et la libération des métaux lors de l'enfouissement de ces sols contaminés. Ce test est aussi bien utilisé aux États-Unis qu'au Québec afin de qualifier une matière comme étant dangereuse ou non en fonction de la disponibilité chimique des contaminants que cette dernière renferme. La méthode d'analyse suivie est décrite dans le protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques défini par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ, 2012) et par l'USEPA (1992). Le test a été réalisé, en triplicata, sur la fraction < 125 µm du sol CMR28.

Avant de commencer le test TCLP à proprement dit, il faut d'abord déterminer la solution de lixiviation à utiliser en fonction du pH de la matrice étudiée. Un prétest est donc réalisé, il consiste à placer 5 g de sol humide dans un bécher d'une capacité de 150 mL et d'y ajouter 96,5 mL d'eau. Le bécher est ensuite couvert par un verre de montre et le mélange sol/eau est agité à l'aide d'un barreau aimanté et d'une plaque d'agitation magnétique durant 5 Min. Par la suite, 3,5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl à 1 M) sont ajoutés et le mélange est

mis sous agitation à $50 \pm 5^\circ\text{C}$ durant 10 min. Après le refroidissement du mélange à température ambiante, le pH de la solution obtenue est mesuré. S'il est inférieur à 5, la solution de lixiviation n° 1 est à utiliser pour le test TCLP et s'il est supérieur ou égal à 5, il faut utiliser la solution de lixiviation n° 2.

La préparation de la solution de lixiviation n° 1 consiste à mélanger 5,7 mL d'acide acétique, 64 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium (1 M) et 930,3 mL d'eau déminéralisée dans une fiole jaugée d'une capacité de 1 L (volume final du mélange = 1 L). Le pH de la solution doit être égal à $4,93 \pm 0,05$. Pour la préparation de la solution de lixiviation n° 2, un volume de 5,7 mL d'acide acétique est dilué dans 1 L d'eau distillée de façon à obtenir une solution ayant un pH égal à $2,88 \pm 0,05$.

Après la préparation de la solution de lixiviation appropriée, 5 g de sol ont été mis en contact avec 100 mL de solution de lixiviation (ratio solide/liquide de 1/20) dans des bouteilles en plastique d'une capacité de 250 mL. Les échantillons ont ensuite été placés dans le même appareil de rotations que celui utilisé pour le test à l'eau (vitesse de rotation fixée à 30 tours par minute), durant 18 h. Une fois le test terminé, le mélange est filtré et les filtrats sont récupérés et acidifiés à l'aide d'acide nitrique concentré ($\text{pH} < 2$). Ces filtrats ont ensuite été analysés à l'ICP-AES.

3.3 Traitement par lixiviation chimique

La lixiviation chimique de sol est une méthode de décontamination qui consiste en l'ajout de l'agent chimique (acide, base, etc.) à un mélange constitué de sol et d'eau (caractérisé par une densité de pulpe (DP) donnée), mis sous agitation pendant une durée donnée et à une température fixe, permettant ainsi l'extraction des contaminants du sol et leur solubilisation dans la solution de lixiviation.

Au cours de cette étude, tous les essais ont été réalisés, à l'échelle laboratoire, sur la fraction $< 125 \mu\text{m}$ du sol CMR28. Toutes les expériences de lixiviations acides et basiques ont été réalisées, en présence ou absence de chlorure de sodium (NaCl), dans des erlenmeyers à chicanes ayant une capacité de 500 mL. Les masses initiales de sol utilisées au cours de ces

essais varient entre 20 et 50 g de sol contaminé en présence de 200 mL de solution de lixiviation (DP entre 10 et 25%). La durée maximale de réaction est de 4 h et les températures testées sont de 25, 50 et 75°C. L'agitation du mélange sol/solution de lixiviation a été assurée à l'aide d'une table à secousses (essais d'optimisation des conditions opératoires) ou à l'aide d'un barreau aimanté et d'une plaque agitatrice (ensemble des autres essais). La vitesse d'agitation a été fixée à 170 tours/min (Figure 3-1a). Suite à l'étape de lixiviation, les sols décontaminés ont été séparés de la solution de lixiviation par filtration sous vide (Figure 3-1b) à l'aide des filtres de Whatman G6 (porosité = 1,5 μm) et des échantillons d'effluent de 20 mL ont été récupérés et acidifiés (5% HNO_3).



Figure 3-1 Dispositifs utilisés lors des essais de lixiviations acides ou basiques réalisés à l'échelle laboratoire: erlenmeyer à chicane, plaque agitatrice et barreau aimanté (a) - Système de filtration sous vide (b)

Chaque étape de lixiviation chimique a été suivie par une étape de rinçage dont le principal but est de diminuer la quantité de sel (NaCl) présente afin d'éviter toute interférence au moment de l'analyse des teneurs en métaux présents dans les sols décontaminés par ICP-AES. Cette étape a une durée de 15 min et est réalisée dans un bécher d'une capacité de 1 L, à température ambiante avec un ratio solide/liquide fixé à 1/20. L'agitation est assurée par la plaque d'agitation magnétique et est fixée 550 rpm. Les sols ont ensuite été récupérés après filtration sous vide (ou centrifugation pour les cas où la filtration a été difficile), puis séchés à une température de 60°C et broyés. Les sols secs ont ensuite été digérés et analysés par ICP-AES. Le pH des effluents avant et après les essais de lixiviation a été mesuré.

3.3.1 Optimisation des paramètres de lixiviation chimique

L'optimisation des conditions opératoires des étapes de lixiviation chimique des sols contaminés par les métaux lourds a été effectuée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences (Box Behnken). En effet, l'organisation des essais d'optimisation des conditions opératoires, qui paraît au début difficile à l'expérimentateur, sera facilement résolue en utilisant la méthode des plans d'expériences qui permet l'obtention de résultats plus sûrs et plus précis et ce, avec un nombre d'essais limité. Un plan d'expériences est un outil mathématique présenté sous forme de matrices comportant autant de colonnes que de facteurs (m) et autant de lignes que d'expériences (n), de niveaux ou de modalités retenus pour l'expérimentation. Cette démarche statistique permet de caractériser le processus et d'évaluer l'effet de chaque paramètre ainsi que leurs interactions avec un minimum d'expérimentations. Les plans en surfaces de réponses sont les plans d'expériences les plus utilisés et plus particulièrement, le plan Box Behnken pour déterminer les conditions opératoires de procédés chimiques ou biologiques (Ferreira *et al.*, 2007; Kumar *et al.*, 2008; Wantala *et al.*, 2012). Les plans d'expériences Box Behnken assurent une description précise du processus dans l'ensemble du domaine expérimental étudié, tout en réduisant le nombre d'expérimentations et en gardant de l'information sur le manque d'ajustement du modèle mathématique.

Les conditions de lixiviation définies par le plan d'expériences Box Behnken ont été testées à l'échelle laboratoire, à température ambiante. Les étapes de lixiviation ont été réalisées en mettant en solution une masse donnée de sol dans 200 mL de solution de lixiviation (mélange d'eau distillée et d'agent chimique). Les solutions de lixiviation ont été préparées en faisant varier la nature de l'agent de lixiviation (acide sulfurique pour les essais en milieu acide et hydroxyde de sodium pour les essais en milieu basique), la concentration de l'agent de lixiviation et l'ajout ou non de chlorure de sodium. Pour chaque étape de lixiviation, la durée a été fixée à 4 h.

Au cours de ce projet de recherche, deux séries d'optimisation ont été réalisées afin d'étudier l'influence de plusieurs paramètres sur la solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 :

- Pour la lixiviation basique, les paramètres testés sont : la concentration en hydroxyde de sodium (NaOH) (0,05 – 0,45 et 0,85 M); la concentration en chlorure de sodium (NaCl) (0 – 1,5 et 3 M) et le ratio solide/liquide (5 – 15 et 25%);
- Pour la lixiviation acide, les paramètres étudiés sont : la concentration en acide sulfurique (H₂SO₄) (0,05 – 0,25 et 0,45 M); la concentration en chlorure de sodium (NaCl) (0 – 1,5 et 3 M) et le ratio solide/liquide (5 – 15 et 25%).

Afin de vérifier l'efficacité du procédé de lixiviation acide, des essais de confirmation des conditions opératoires optimales ont été réalisés en triplicata avec une concentration en H₂SO₄ fixée à 0,45 M et en présence de 3 M de NaCl et une densité de pulpe fixée à 10%, durant 4 h à température ambiante. Une fois l'étape de lixiviation terminée, le sol a été récupéré après séparation solide/liquide par filtration sous vide, puis a subi une étape de rinçage à l'eau (DP = 20%) durant 15 min. Le sol a ensuite été séparé du liquide par centrifugation. Ces essais ont été réalisés afin de confirmer les rendements d'extraction prédits par le logiciel des plans d'expériences dans les conditions de lixiviation chimique optimales identifiées.

3.3.2 Cinétique de la lixiviation acide

Après avoir sélectionné la meilleure méthode de lixiviation chimique pour la décontamination du sol et optimisé les concentrations du meilleur agent chimique de solubilisation des métaux ($[H_2SO_4] = 0,45$ M en présence du sel NaCl à 3 M et DP = 10%), la performance de la lixiviation acide en présence d'acide chlorhydrique à $pH < 0,5$ (concentration de 2,8 M) a également été évaluée à travers des essais supplémentaires. Les essais de lixiviation, soit avec $H_2SO_4 + NaCl$, soit avec HCl, ont été réalisés en triplicata, pour différents temps de réaction (0,5, 1, 2, 3 et 4 h) et à différentes températures (25, 50 et 75°C). Le nombre d'essais réalisés en présence d'acide sulfurique et de chlorure de sodium ou d'acide chlorhydrique s'élève à 90 essais. Tous les essais ont été effectués avec 20 g de sol dans 200 mL de solution de lixiviation (DP = 10%), avec le même matériel que celui décrit à la [Figure 3-1](#).

3.3.3 Combinaison entre lixiviation acide et lixiviation basique

Des essais de combinaison entre lixiviation acide et basique ont été réalisés en triplicata, à une échelle plus importante, en utilisant 200 g de sol contaminé dans 2 L de solution de lixiviation (mélange d'eau distillée et d'agent chimique de lixiviation) ([Figure 3-2](#)). Pour la lixiviation acide, la solution de lixiviation est composée de 0,45 M de H_2SO_4 et de 3 M de NaCl, alors que pour la lixiviation basique, une solution de NaOH à 0,45 M a été utilisée. Ces essais ont été réalisés à température ambiante (25°C), dans un réacteur en plastique d'une capacité de 4 L et l'agitation a été assurée à l'aide d'un agitateur mécanique muni d'une hélice métallique axiale immergée (130 mm de diamètre) tournant à 500 tours/min.

La combinaison des étapes de lixiviation acide et basique a été réalisée de la manière suivante :

- Soit une étape de lixiviation acide, suivie par une filtration sous vide (séparation solide/liquide) suivie par une étape de lixiviation basique du sol récupéré ;
- Soit une étape de lixiviation basique, suivie par une séparation solide/liquide par filtration sous vide et une étape de lixiviation acide du sol récupéré.

Les effluents issus de chaque étape de lixiviation ont été conservés afin de réaliser des essais de traitement des effluents par précipitation (Section 3.6).



Figure 3-2 Montage de mise à l'échelle du procédé de lixiviation acide et basique de la fraction < 125 μm de sol CMR28

3.4 Séparation magnétique

Les essais de séparation magnétique ont été réalisés à l'aide de l'appareil CARPCO 3 x 4 L high intensity magnetic separator (Outokumpu technology, Jacksonville, Floride, États-Unis). Avant de passer l'échantillon dans le séparateur magnétique, celui-ci est mis en solution de façon à obtenir une densité de pulpe égale à 30% (50 g de sol contaminé et 167 mL d'eau distillée). La séparation magnétique a été testée avec différentes intensités de courant : 0,1 – 0,2 – 0,3 et 0,4 A ce qui équivaut à 58 – 100 – 135 et 170 Gauss, respectivement. La Figure 3-3 illustre le séparateur magnétique utilisé au cours de nos essais, il est constitué de deux bobines qui entraînent la création d'un champ magnétique au niveau de la cellule de séparation. Des billes de fer (ferromagnétiques) sont ajoutées au niveau de cette cellule, afin de retenir les particules paramagnétiques. Les particules diamagnétiques non fixées sont entraînées par un flux d'eau

qui passe à travers le séparateur magnétique jusqu'à un plateau en verre. La fraction magnétique, quant-à-elle, est récupérée, après l'arrêt du champ magnétique, en rinçant les billes de fer à l'eau. Les fractions magnétiques et non-magnétiques, ont ensuite été mis dans un four à 60°C afin de les sécher et d'obtenir les proportions massiques et de déterminer les teneurs en contaminants métalliques de chacune des fractions.

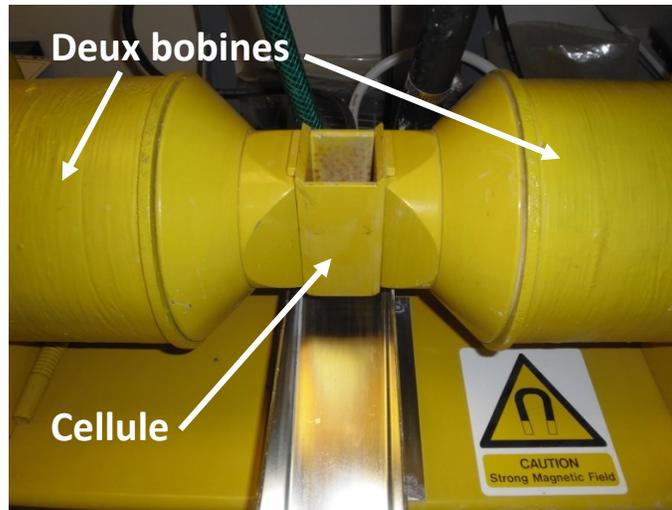


Figure 3-3 Photographie du séparateur magnétique utilisé lors des essais de décontamination de la fraction < 125 µm du sol CMR28

3.5 Combinaison entre séparation magnétique et lixiviation acide

Des essais de décontamination combinant la séparation magnétique et la lixiviation en milieu acide ont été réalisés afin d'évaluer les performances de ces procédés sur la solubilisation des métaux et plus particulièrement, celle de Sn. La combinaison de la lixiviation acide suivie de la séparation ou inversement (séparation magnétique suivie de la lixiviation acide) a été étudiée. La lixiviation acide a été réalisée en présence de H₂SO₄ à 0,45 M et de NaCl à 3 M, pendant 4 h

et à température ambiante. La séparation magnétique a été effectuée de la même façon que décrite dans la [section 3.4](#), avec une intensité de courant égale à 0,1 A.

La lixiviation acide, qui précède la séparation magnétique, a été réalisée avec 200 g de sol dans 2 L de solution de lixiviation ($[H_2SO_4] = 0,45 \text{ M}$ et $[NaCl] = 3 \text{ M}$, $t = 4 \text{ h}$, $DP = 10\%$, $T = 20^\circ\text{C}$). Après l'étape de lixiviation, le sol traité a été divisé en trois échantillons de masse égale par un rifleur, afin de réaliser la séparation magnétique en triplicata. Concernant la combinaison de la séparation magnétique suivie de la lixiviation acide, chaque essai a été réalisé en triplicata, sur 50 g de sol. Après un passage dans le séparateur magnétique, la fraction non-magnétique obtenue a été traitée, par la suite par lixiviation acide selon les mêmes conditions opératoires que celles citées ci-dessus.

3.6 Traitement des effluents

Les effluents métalliques générés lors de la combinaison du procédé de lixiviation basique et de lixiviation acide ou lors de la lixiviation acide seulement, ont été traités afin d'assurer la précipitation des métaux avant tout rejet dans le réseau des égouts de la ville. Le premier traitement a été réalisé en mélangeant les deux lixiviats générés (basique et acide) au cours des procédés de décontamination des sols. La quantité des lixiviats générée pour chacun des essais est égale à environ 2 L. Pour le traitement des effluents acides par précipitation, 600 mL de lixiviat acide ont été prélevés et des ajouts successifs de 10 mL de lixiviat basique ont été réalisés. Pour chaque unité de pH, le volume du lixiviat basique ajouté a été noté et un échantillon de 20 mL a été prélevé (acidification avec 1% de HNO_3) et ce, jusqu'à $pH = 11$. Les surnageants issus de ces essais de précipitation à différents pH ont ensuite été analysés par ICP-AES dans le but de déterminer les concentrations en métaux restants dans les effluents.

Des essais de précipitations ont été réalisés également sur les effluents acides en utilisant cette fois-ci une solution de NaOH à 0,45 M. Des ajouts successifs de 10 mL de solution de NaOH ont été réalisés. Pour chaque unité de pH, le volume de la solution de soude ajouté a été noté et un échantillon de 20 mL a été prélevé (acidification avec 1% de HNO_3) et ce, jusqu'à $pH = 11$.

Des essais de précipitation à pH = 7 ont également été réalisés en triplicata, afin de confirmer la précipitation totale des métaux à ce pH engendrant des concentrations résiduelles dans le surnageant acceptables pour le rejet dans les égouts de la Ville de Québec. Suite au traitement, les effluents traités ont été laissés décanter pendant une nuit puis les boues métalliques ont été récupérées et mesurées dans le but de calculer les masses de boues sèches générées.

3.7 Mesures analytiques

3.7.1 Microscope électronique à balayage

Afin de réaliser une caractérisation de la fraction < 125 µm du sol CMR28 avant et après traitement par lixiviation acide et d'étudier les formes sous lesquelles les contaminants métalliques sont présents, un microscope électronique à balayage muni d'un détecteur EDS a été utilisé (*MEB : SEM, Carl Zeiss EVO 50 – EDS : Energy Dispersion Spectrometer, Oxford Instrument, INCAx-sight EDS*).

Les observations ont été effectuées à partir des lames minces (taille 26 x 46 mm) préparées suivant la méthode « *Diamond Polished section* » par la compagnie « *Vancouver Petrographique* ». Un détecteur de type « *Quadra-Pole Backscatter* » a assuré la génération des différentes images des particules observées au cours de l'utilisation du MEB (tension d'accélération fixée à 20 kV et intensité fixée à 100 µA).

Le repérage des particules renfermant Sn a été réalisé par une observation en mode électrons rétrodiffusés, puis en utilisant le détecteur EDS, le contenu chimique des particules a pu être analysé (aspects chimiques, poids atomiques et pourcentages correspondants). L'analyse au MEB n'est pas très précise mais elle permet d'avoir une caractérisation semi-quantitative des éléments métalliques présents dans un échantillon donné.

3.7.2 Détermination du pH

Un pH-mètre de modèle « AR-25, Fisher Scientific, Accumet Research, Dual Channel pH/Ion meter » a été utilisé pour effectuer toutes les mesures de pH au cours de ce projet. L'appareil est muni d'un système de mesure de double jonction à laquelle se fixe une électrode de type « Cole Parmer », caractérisée par une cellule de référence de pH Ag/AgCl. À chaque série de mesures de pH, un calibrage de l'appareil à l'aide des solutions tampon certifiées (pour pH = 2,00 – 4,00 - 7,00 et 10,00) a été réalisé.

3.7.3 Détermination des teneurs en métaux

Afin de mesurer les teneurs en métaux présents dans les sols avant et après décontamination, une digestion du sol selon la méthode 3030I détaillée dans l'APHA (1999) a été réalisée, il s'agit d'une minéralisation des échantillons. Cette méthode consiste à peser 0,5 g de chaque échantillon dans des tubes de digestion en verre. Par la suite, des ajouts acides ont été réalisés. Dans un premier temps, un volume de 1,5 mL d'acide nitrique (HNO₃) a été ajouté puis le mélange a été laissé à réagir pendant 2 h à 25°C. Un ajout de 4,5 mL d'acide chlorhydrique (HCl) a ensuite été effectué puis le mélange a été laissé à réagir pendant 1 h à température ambiante. Cette première étape a été terminée, en laissant les tubes dans un bloc chauffant (température entre 90 et 100°C) pendant une nuit pour assurer l'évaporation des solutions acides et la concentration des métaux dans un faible volume. Le lendemain, la digestion a été terminée en ajoutant aux tubes, 0,5 mL de HNO₃ ainsi que 1,5 mL de HCl et environ 10 mL d'eau distillée. Une fois les tubes chauffés durant 1 h à 90°C, l'échantillon minéralisé a été récupéré et dilué avec de l'eau distillée de façon à obtenir un volume final de 50 mL.

L'analyse des teneurs en métaux a été réalisée par spectrométrie d'émission atomique en présence d'une torche à plasma induit (ICP-AES). L'appareil utilisé au cours de l'étude est un appareil de marque Varian « Modèle Vista AX CCO Simultaneous ICP-AES, Palo Alto, CA, États-Unis » (Méthode EPA 6010B). Plusieurs métaux (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Sn et Zn) ont pu être analysés simultanément. Des solutions standards,

préparées à partir de solutions certifiées « *SCP Science, CA, États-Unis* », ont été utilisées pour la calibration de l'appareil avant toute série d'analyses. Des solutions de contrôle, préparées à partir de solutions « *SCP Science Multi éléments, CA, États-Unis* », ont été analysés tous les 20 échantillons pour détecter n'importe quelle dérive de l'appareil qui pourrait fausser les résultats.

4 RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1 Caractérisation du sol CMR28

4.1.1 Granulométrie des sols contaminés par des cendres d'incinérateurs

La distribution des différentes fractions granulométriques, exprimée en pourcentage, est illustrée à la [Figure 4-1](#). Elle a été obtenue après un tamisage humide de 155,5 kg de sol CMR28 sec contenant près de 50% de cendres d'incinération, réalisé sur un tamis giratoire vibrant Sweco™ de 30 pouces de diamètre sur différents tamis: 4 mm, 1 mm, 250 µm, 125 µm suivi d'un séchage à 60°C des différentes fractions obtenues. D'après les résultats obtenus, la fraction > 4 mm constitue plus de 54% de la masse totale du sol alors que les fractions entre 4 mm – 1 mm, entre 1 mm – 250 µm et entre 250 µm – 125 µm représentent respectivement, 20,7%, 14,4% et 1,9% de la masse totale du sol. Finalement, la fraction étudiée au cours de ce projet, soit la fraction < 125 µm ne représente que 8,9%, soit presque le 1/10 de la masse totale du sol CMR28.

La [Figure 4-2](#) présente la distribution cumulative des particules (exprimée en%) en fonction du diamètre des particules pour la fraction < 125 µm du sol CMR28. D'après la courbe, près de 10% des particules ont une taille inférieure à 6,5 µm et près de 50% des particules ont une taille inférieure à 31 µm. Seules 10% des particules ont une taille comprise entre 100 et 300 µm. La taille moyenne des particules du sol CMR est de $31,49 \pm 1,18$ µm alors que la taille médiane des particules est estimée à $46,30 \pm 1,89$ µm.

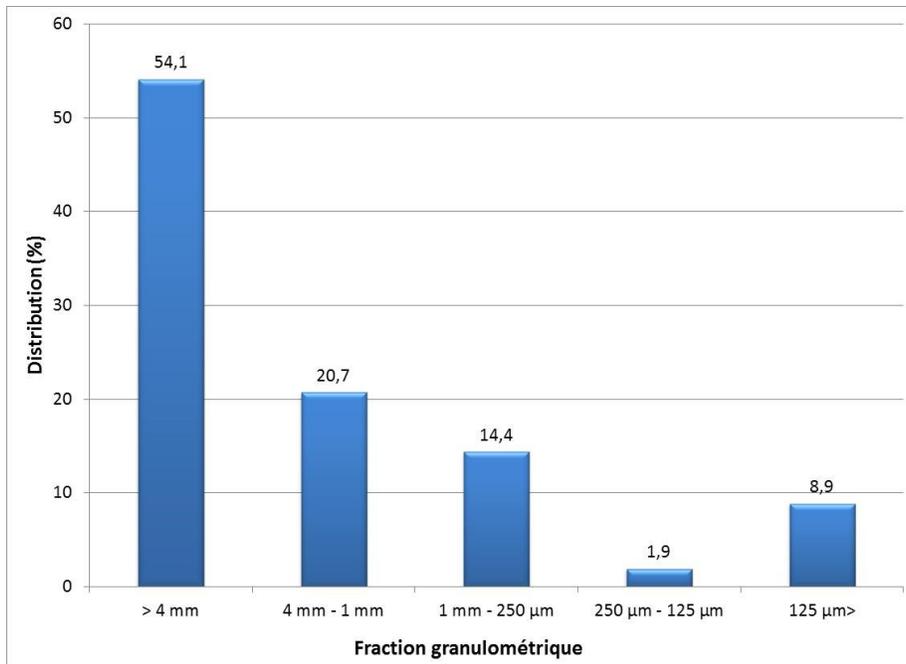


Figure 4-1 Répartition massique des fractions granulométriques du sol CMR28

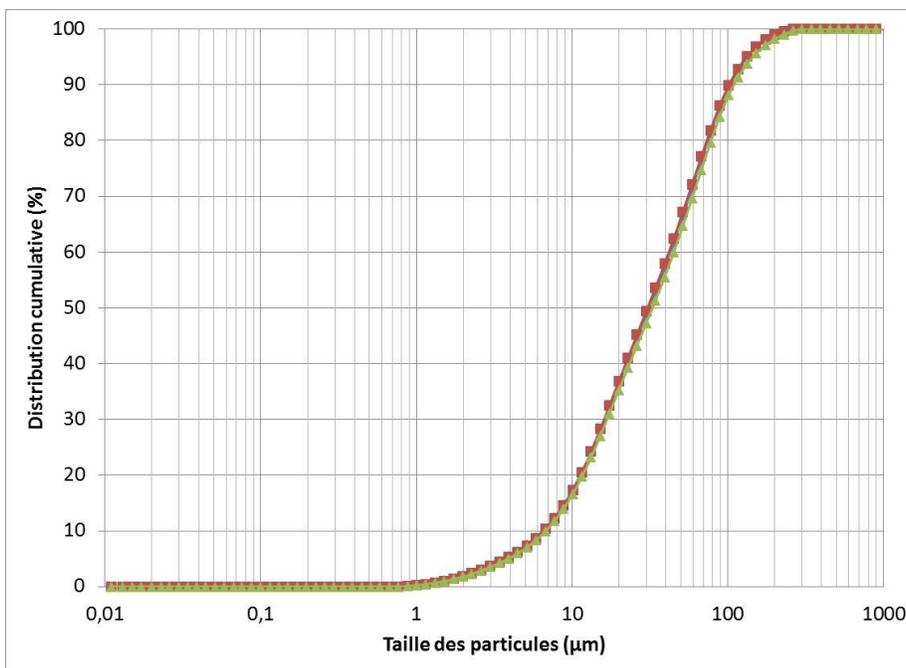


Figure 4-2 Distribution granulométrique déterminée à l'aide d'un granulomètre laser sur la fraction < 125 µm du sol CMR28 réalisée en triplicata

Le coefficient d'uniformité C_u permet d'étudier la caractérisation granulométrique du sol et plus précisément de la fraction à l'étude, à savoir la fraction $< 125 \mu\text{m}$. Ce coefficient est déterminé à l'aide de l'Équation 4-1 (Wikhydro, 2014). Dans notre cas, le coefficient d'uniformité C_u est égale à 6,6, ce qui permet de déduire que la granulométrie de la fraction $< 125 \mu\text{m}$ du sol CMR28 est étalée, variée et non uniforme.

Équation 4-1 Détermination du coefficient d'uniformité

$$C_u = d_{60}/d_{10}$$

Avec:

C_u : le coefficient d'uniformité

d_{60} : diamètre de tamis laissant passer 60% des particules

d_{10} : diamètre de tamis laissant passer 10% des particules

4.1.2 Caractérisation physico-chimique du sol CMR28 et de la fraction $< 125 \mu\text{m}$

Les caractéristiques physico-chimiques de la fraction fine $< 125 \mu\text{m}$ du sol CMR28 sont présentées dans le Tableau 4-1. D'après ces résultats, le sol CMR28 est légèrement alcalin avec un pH de l'ordre de 7,7. De plus, sa capacité d'échange cationique (CEC) est estimée à 123,2 $\text{m}_{\text{eq}}/100 \text{ g}$. La capacité d'échange cationique représente la quantité de cations que 100 g de sol peut piéger et retenir sur les argiles, la matière organique et/ou l'humus présents dans le sol, à un pH donné (LANO, 2014). Une valeur aussi élevée de CEC est un indice de la richesse du sol en argile et en matière organique, cette dernière représente une valeur importante, de l'ordre de 12,4%.

Selon les résultats obtenus, le contenu en calcium dans ce sol est très important, représentant une saturation de l'ordre de 97,2% contrairement aux faibles saturations observées en potassium (K) avec 0,4% et en magnésium (Mg) avec 2,4%. Le taux de saturation du sol par les bases échangeables Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ atteint 100%, ce qui montre que le sol est organique et très chargé en éléments nutritifs.

Tableau 4-1 Caractéristiques physico-chimiques de la fraction < 125 µm du sol CMR28

| Paramètres (unité) | Résultats en base sèche |
|------------------------|-------------------------|
| pH eau | 7,7 |
| pH tampon | >= 7,5 |
| CEC ($m_{eq}/100g$) | 123,2 |
| Indice en chaux | >= 75 |
| Saturation Ca | 97,2% |
| Al (mg/kg) | 897 |
| Saturation K | 0,4% |
| Saturation Mg | 2,4% |
| Matière organique | 12,4% |
| Saturation K + Mg + Ca | 100% |

La granulochimie du sol échantillonné est présentée au [Tableau 4-2](#). Il s'agit des teneurs des principaux métaux contaminants présents dans les différentes fractions granulométriques. Les éléments présentés sont ceux qui sont les plus problématiques; c'est-à-dire, les composés métalliques ayant des concentrations qui dépassent le critère C pour certaines fractions. Des résultats plus détaillés de la granulochimie du sol CMR28 comprenant l'ensemble des métaux ayant des concentrations comprises dans la plage B-C ou supérieures au critère C, sont présentés à l'[Annexe 1](#).

Tableau 4-2 Teneurs en métaux (mg/kg) mesurées dans les différentes fractions granulométriques du sol CMR28

| Fraction (µm) | Ba | Cu | Pb | Sn | Zn |
|---------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| > 4 000 | 606 ± 37 | 1 744 ± 63 | 1 432 ± 125 | 747 ± 134 | 1 439 ± 54 |
| 4 000 – 1 000 | 1 120 ± 93 | 971 ± 35 | 2 525 ± 99 | 791 ± 64 | 1 875 ± 41 |
| 1 000 – 250 | 1 517 ± 63 | 923 ± 95 | 2 849 ± 120 | 1 085 ± 62 | 2 369 ± 161 |
| 250 – 125 | 2 077 ± 57 | 931 ± 4 | 2 990 ± 71 | 1 084 ± 35 | 3 179 ± 65 |
| < 125 | 2 926 ± 160 | 1 143 ± 75 | 3 660 ± 95 | 1 074 ± 76 | 4 500 ± 213 |
| Critère A | 200 | 40 | 50 | 5 | 110 |
| Critère B | 500 | 100 | 500 | 50 | 500 |
| Critère C | 2 000 | 500 | 1 000 | 300 | 1 500 |
| Critère D | 10 000 | 2 500 | 5 000 | 1 500 | 7 500 |
| | Plage B-C | | | | |
| | Plage C-D | | | | |
| | > D | | | | |

Les résultats obtenus montrent une augmentation des concentrations en Ba, en Pb, en Sn et en Zn au fur et à mesure que la taille des particules diminue. Il est donc possible de remarquer que la contamination en Ba, en Pb, en Sn et en Zn se concentre principalement dans la fraction inférieure à 125 µm. En effet, selon l'étude réalisée par Kim *et al.* (2002), les concentrations en contaminants inorganiques sont souvent inversement proportionnelles à la taille des particules; c'est-à-dire que plus les particules sont fines, plus la concentration en métaux sera élevée (Kim *et al.*, 2002).

Pour le Ba, les concentrations des fractions supérieures à 250 µm sont inférieures au critère C, ces fractions semblent donc moins problématiques pour la réhabilitation du site contaminé. La fraction inférieure à 125 µm montre des teneurs 6 fois plus élevées (2 926 ± 160 mg/kg) que les teneurs mesurées dans les fractions grossières supérieures à 4 mm (606 ± 37 mg/kg). Les concentrations mesurées dans les fractions < 125 µm et entre 125 et 250 µm sont supérieures au critère C. Pour le Zn, seule la fraction grossière > 4 mm est caractérisée par une concentration inférieure au critère C.

Pour la fraction < 125 µm, la concentration en Zn ($4\,500 \pm 213$ mg/kg) est presque 3 fois supérieure à la concentration de la fraction supérieure à 4 mm ($1\,439 \pm 54$ mg/kg) et au critère C ($1\,500$ mg/kg).

Concernant le Pb et Sn, toutes les fractions du sol CMR28 sont fortement contaminées avec des niveaux de contamination qui dépassent le critère C. Ces métaux se concentrent davantage dans la fraction inférieure à 125 µm. Les teneurs en Pb et Sn mesurées sont très élevées et même proches du critère communément appelé D (critère seuil interdisant l'enfouissement des sols contaminés sans pré-traitement). En effet, les concentrations mesurées sont de l'ordre de $3\,660 \pm 95$ mg/kg pour Pb (3 fois et demi supérieure au critère C) et $1\,074 \pm 76$ mg/kg pour Sn (trois fois supérieure au critère C). Pour le Cu, la contamination dépasse également le critère C pour les différentes fractions granulométriques étudiées. Le Cu est, cependant, très concentré dans la fraction grossière > 4 mm ($1\,744 \pm 63$ mg/kg) et dans la fraction très fine < 125 µm ($1\,143 \pm 75$ mg/kg).

Le [Tableau 4-3](#) présente les teneurs des différents éléments principalement présents dans la fraction fine (< 125 µm) du sol CMR28 contaminé par les cendres de grille issues de l'incinération des déchets municipaux ainsi que les critères génériques définis (critère A, B, C et D) par le MDDEFP. Les résultats obtenus mettent en évidence une abondance des éléments essentiels tels que Al, Fe, Na, Ca, K et Mg et la présence d'autres métaux tels que As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn en fortes concentrations provenant, pour la plupart, des cendres de grilles utilisées pour le remblayage du site étudié.

Selon les critères génériques définis par le MDDELCC, certains éléments inorganiques sont présents dans des concentrations qui peuvent s'avérer problématique pour une utilisation agricole (critère A), une utilisation résidentielle (critère B), une utilisation industrielle (critère C) ou un enfouissement dans un site adéquate (critère D). Étant donné la nature de la contamination et l'usage résidentiel ou industriel du site, seuls les éléments dont les concentrations sont supérieures au critère B seront problématiques.

Tableau 4-3 Teneurs (mg/kg) des différents éléments présents dans la fraction fine (< 125 µm) du sol CMR28 et des critères génériques A, B, C et D définis par le MDDELCC

| Éléments | Teneur (mg/kg) | Critère A | Critère B | Critère C | Critère D |
|----------|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Al | 18 480 ± 1 060 | - | - | - | - |
| As | 43,1 ± 3,3 | 6 | 30 | 50 | 250 |
| B | 102,9 ± 5,6 | - | - | - | - |
| Ba | 2 926 ± 160 | 200 | 500 | 2 000 | 10 000 |
| Ca | 61 137 ± 3680 | - | - | - | - |
| Cd | 5,9 ± 1,1 | 1,5 | 5 | 20 | 100 |
| Co | 30,0 ± 1,7 | 15 | 50 | 300 | 1 500 |
| Cr | 755 ± 36 | 85 | 250 | 800 | 4 000 |
| Cu | 1 143 ± 75 | 40 | 100 | 500 | 2 500 |
| Fe | 99 215 ± 6 100 | - | - | - | - |
| K | 4 420 ± 260 | - | - | - | - |
| Mg | 4 935 ± 270 | - | - | - | - |
| Mn | 1 880 ± 95 | 770 | 1 000 | 2 200 | 11 0000 |
| Na | 2 370 ± 282 | - | - | - | - |
| Ni | 188 ± 10 | 50 | 100 | 500 | 2 500 |
| P | 4 520 ± 270 | - | - | - | - |
| Pb | 3 660 ± 95 | 50 | 500 | 1 000 | 5 000 |
| S | 2 450 ± 157 | - | - | - | - |
| Sb | 69,1 ± 2,6 | - | - | - | - |
| Sn | 1 074 ± 76 | 5 | 50 | 300 | 1 500 |
| Zn | 4 500 ± 213 | 110 | 500 | 1 500 | 7 500 |
| | Plage B-C | | | | |
| | Plage C-D | | | | |
| | > D | | | | |

De ce fait, les métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 peuvent être classés en deux catégories:

- D'une part, les métaux (et métalloïdes) les moins problématiques dont les concentrations sont supérieures au critère B mais ne dépassent pas le critère C tels que l'arsenic (As) (43,1 mg/kg), le cadmium (Cd) (5,9 mg/kg), le chrome (Cr) (755 mg/kg), le manganèse (Mn) (1 880 mg/kg) et le nickel (Ni) (188 mg/kg);
- D'autre part, les métaux dont les concentrations sont supérieures au critère C, ils sont considérés comme plus dangereux et plus toxiques en raison de leurs fortes teneurs tels que le Ba (2 926 mg/kg), le Cu (1 143 mg/kg) et surtout le Pb (3 660 mg/kg), Sn (1 074 mg/kg) et le Zn (4 500 mg/kg) dont les concentrations sont presque trois fois et demi au-dessus du critère C défini par le MDDEP.

4.1.3 Test de disponibilité chimique

Les cendres de grille, principale source de contamination du sol CMR28, sont considérées en général comme des matières résiduelles non dangereuses car les métaux qu'elles renferment sont peu solubles et difficilement lixiviables (Bridle *et al.*, 1987; Hjelmar, 1996; Kosson *et al.*, 1996). Par conséquent, les résultats des tests de lixiviation (TCLP) réalisés sur les cendres de grille respectent en général les normes définies par le *Règlement sur les matières dangereuses* (MDDELCC, 2014a). Dans notre cas, un test TCLP ainsi qu'un test à l'eau ont été réalisés en triplicata sur la fraction < 125 µm du sol CMR28. Ces tests ont été réalisés afin d'évaluer la mobilité des métaux présents (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) en présence d'eau (test à l'eau) ou dans les conditions des sites d'enfouissement (test TCLP). Comme expliqué dans la [Section 3.2.3](#), le test TCLP (*Toxicity Characteristic Leaching Procedure*) se réalise en utilisant une solution d'acide acétique (CH₃COOH) qui assure des conditions comparables à celle d'un site d'enfouissement. Il existe deux solutions d'extraction d'acide acétique; dans notre cas, nous avons utilisé une solution caractérisée par un pH = 2,88. Les résultats des tests TCLP et des tests à l'eau sont présentés au [Tableau 4-4](#).

Tableau 4-4 Concentrations des métaux (mg/L) mesurées dans les lixiviats issus des test à l'eau et test TCLP réalisés sur la fraction < 125 µm du sol CMR28

| Tests | | Concentrations en métaux | | | | |
|-------------|------------|--------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | Ba | Cu | Pb | Sn | Zn |
| Sol initial | Test à eau | 0,22 ± 0,01 | 0,03 ± 0,00 | 0,02 ± 0,00 | 0,00 ± 0,00 | 0,04 ± 0,01 |
| | TCLP | 2,17 ± 0,04 | 0,20 ± 0,01 | 0,30 ± 0,01 | - | 10,6 ± 0,2 |

D'après les résultats obtenus, il est possible de constater que les métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 sont plus facilement lixiviés lors du test TCLP que lors du test à l'eau. D'après ces résultats, Sn n'est pas lixivié lors du test TCLP, ni lors du test à l'eau réalisé à pH neutre.

Pour le Ba et le Pb, il existe des valeurs limites pour le test TCLP, qui sont égales à 100 mg/L pour le Ba et 5 mg/L pour le Pb (MDDELCC, 2014a). Les teneurs en Ba et Pb mesurées dans les lixiviats obtenus suite aux tests TCLP (2,17 ± 0,04 mg Ba/L et 0,30 ± 0,01 mg Pb/L) sont clairement inférieures aux concentrations limites définies le *Règlement sur les matières dangereuses*. Pour le Cu et le Zn, il n'existe aucune norme pour le test TCLP indiquant que ces éléments sont considérés comme moins toxiques pour les êtres humains et l'environnement par l'USEPA. Cependant, les résultats obtenus montrent que le Zn a tendance à être facilement solubilisé en présence d'acide acétique puisque la concentration mesurée lors du test TCLP est de 10,6 ± 0,2 mg/L. Cependant, il est important de noter que les concentrations mesurées sont similaires aux normes de rejet acceptées pour les eaux usées par la Ville de Québec (de l'ordre de 10 mg Zn/L dans les réseaux d'égout et de 1 mg Zn/L dans les cours d'eau).

4.2 Traitement par lixiviation chimique

4.2.1 Influence de la nature de l'agent de lixiviation et de sa concentration

Des essais de lixiviation basique ont été réalisés sur la fraction $< 125 \mu\text{m}$ en faisant varier les concentrations en hydroxyde de sodium ($[\text{NaOH}] = 0,05 - 0,45 \text{ et } 0,85 \text{ M}$), les concentrations en NaCl (0 - 1,5 et 3 M) ainsi que le pourcentage de pulpe (5 - 15 et 25%). Le temps de réaction a été fixé à 4 h et la température à 25°C. Chaque étape de lixiviation a été suivie par une étape de rinçage (S/L = 5%). Le [Tableau 4-5](#) présente les résultats de ces essais de lixiviation en milieu basique sous forme de pourcentages d'enlèvement des métaux.

Des essais de lixiviation acide ont été effectués en utilisant de l'acide sulfurique (H_2SO_4) à différentes concentrations (0,05 - 0,25 et 0,45 M), en présence de NaCl (0 - 1,5 et 3 M) avec des densités de pulpe variables (5 - 15 et 25%). Tout comme pour les essais de lixiviation en milieu basique, la durée de la réaction a été fixée 4 h et les essais ont été réalisés à température ambiante. Après l'étape de lixiviation, une étape de rinçage a été réalisée avec une densité de pulpe fixée à 5%. Les rendements de solubilisation des métaux obtenus au cours de ces essais sont présentés au [Tableau 4-6](#).

D'après les résultats obtenus, la lixiviation en milieu acide semble plus efficace que la lixiviation en milieu basique et ce, pour l'ensemble des métaux étudiés. Les pourcentages d'enlèvement, après le traitement par lixiviation basique, sont très faibles. Les meilleurs rendements de solubilisation ont été obtenus après 4 h de lixiviation à 25°C en utilisant une solution de NaOH à 0,45 M et en absence de NaCl et pour une DP fixée à 25%. Dans ces conditions opératoires, les pourcentages d'extraction ne dépassent pas 8,4% pour le Ba, 35% pour le Cu, 12% pour le Pb et 15% pour le Zn. Les rendements de solubilisation obtenus ne sont pas suffisants pour atteindre le critère C et ce, pour tous les métaux étudiés.

Tableau 4-5 Enlèvement des métaux (%) obtenus pour différentes concentrations en NaOH, en NaCl et densités de pulpe (T = 25°C, 1 étape de lixiviation de 4 h et 1 étape de rinçage) présents dans la fraction < 125 µm de sol CMR28

| NaOH (M) | NaCl (M) | ST (%) | Ba (%) | Cu (%) | Pb (%) | Sn (%) | Zn (%) |
|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,05 | 0 | 15 | 2,3 | 3,5 | - | - | 0,5 |
| 0,05 | 1,5 | 25 | 4,5 | 9,2 | 7,5 | - | 6,2 |
| 0,05 | 3,0 | 15 | 3,5 | 6,8 | 7,0 | - | 6,3 |
| 0,45 | 0 | 25 | 8,4 | 35 | 12 | - | 15 |
| 0,45 | 1,5 | 15 | 1,3 | 26 | 7,2 | - | 7,5 |
| 0,45 | 3,0 | 25 | - | 12 | 1,8 | - | 1,5 |
| 0,85 | 0 | 15 | - | 31 | 2,5 | - | 7,0 |
| 0,85 | 1,5 | 25 | - | 23 | 1,6 | - | 5,3 |
| 0,85 | 3,0 | 15 | 0,6 | 27 | 5,4 | 1,9 | 8,5 |

Tableau 4-6 Enlèvement des métaux (%) obtenus pour différentes concentrations en H₂SO₄, en NaCl et densités de pulpe (T = 25°C, 1 étape de lixiviation de 4 h et 1 étape de rinçage) présents dans la fraction < 125 µm de sol CMR28

| H ₂ SO ₄ (M) | NaCl (M) | ST (%) | Ba (%) | Cu (%) | Pb (%) | Sn (%) | Zn (%) |
|---------------------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 0,05 | 0 | 15 | 22 | 0,1 | 0,6 | - | - |
| 0,05 | 1,5 | 25 | 13 | 1,2 | 0,8 | - | 2,7 |
| 0,05 | 3,0 | 15 | 9,5 | 1,0 | 1,0 | 12 | 0,0 |
| 0,25 | 0 | 25 | 96 | 1,0 | 6,2 | 12 | 0,4 |
| 0,25 | 1,5 | 15 | 97 | 10 | 17 | 24 | 41 |
| 0,25 | 3,0 | 15 | 96 | 33 | 42 | - | 41 |
| 0,45 | 0 | 15 | 98 | 53 | 7,6 | 47 | 69 |
| 0,45 | 1,5 | 15 | 98 | 46 | 15 | 10 | 66 |
| 0,45 | 3,0 | 15 | 98 | 63 | 69 | - | 71 |

La solubilisation du Ba, du Cu, du Pb, du Sn et du Zn est meilleure en milieu acide. De faibles taux d'enlèvement ont été obtenus en présence de la plus faible concentration en acide sulfurique utilisée (0,05 M). Selon les résultats obtenus, la solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la concentration en H₂SO₄. En effet, le pourcentage d'extraction du Cu a augmenté de 1% à 53% avec l'augmentation de la concentration en H₂SO₄ de 0,25 M à 0,45 M. De même, pour le Zn, une augmentation de la concentration en H₂SO₄ de 0,25 M à 0,45 M entraîne une augmentation des rendements de solubilisation de 0,4% à 69%.

La présence des ions chlorures à forte concentration (3 M) dans la solution de lixiviation permet d'atteindre un maximum de solubilisation, pour les quatre métaux étudiés, après une seule étape de lixiviation en milieu acide (t = 4 h, T = 25°C et DP = 15%) avec des enlèvements de l'ordre de 98% pour le Ba (< au critère A), de 63% pour le Cu (plage B-C), de 69% pour le Pb (< critère C) et de 71% pour le Zn (plage B-C). Le Sn, quant-à-lui, montre un comportement de solubilisation différent de celui des autres métaux étudiés (Ba, Cu, Pb et Zn).

La [Figure 4-3](#) présente l'effet de l'ajout de chlorure de sodium (NaCl) sur la solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 et plus particulièrement, sur la solubilisation du Pb. Selon les résultats obtenus, le pourcentage d'extraction du Pb augmente de 7,6 à 15% lors de l'ajout de 1,5 M de NaCl et de 7,6 à 69% lors de l'ajout de 3,0 M de NaCl. Une étude réalisée par Bisone et al. (2012) confirme l'effet des ions chlorures sur la performance de solubilisation du plomb avec un procédé de lixiviation acide en présence d'acide sulfurique (pH < 2) sur la fraction inférieure à 125 µm d'un sol contaminé par des scories. En effet, le rendement de solubilisation de Pb a augmenté de 5% à 64% (Bisone *et al.*, 2012) grâce à la formation de chlorocomplexes solubles (Djedidi *et al.*, 2005; Nedwed et Clifford, 2000). En fait, le Pb en présence de H₂SO₄ forme un sel peu soluble appelé sulfate de Pb (PbSO₄). Cependant, grâce à l'ajout des ions chlorures, des chlorocomplexes très solubles se forment, favorisant l'extraction du Pb.

Les Équations 4-2 à 4-5 présentent les réactions de formation des chlorocomplexes entre le Pb et les ions chlorures (Mercier *et al.*, 1996).

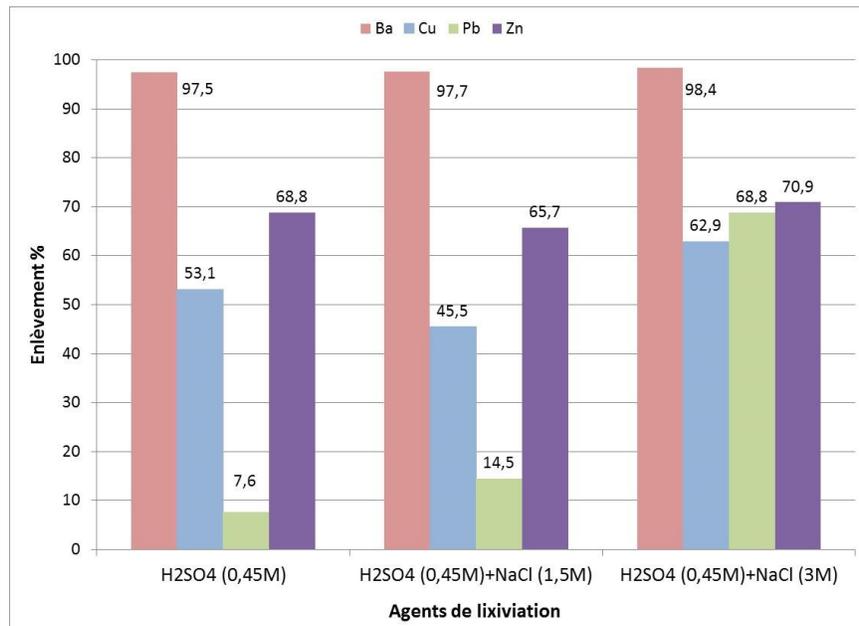
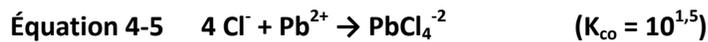
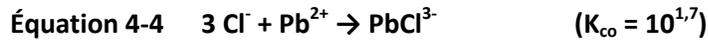
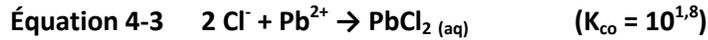


Figure 4-3 Rendements d'enlèvement (%) des métaux obtenus après lixiviation acide en présence d'acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,45 \text{ M}$) et de chlorure de sodium (0 – 1,5 et 3 M), avec DP = 15%, T = 25°C, 1 étape de lixiviation de 4 h et 1 étape de rinçage de 15 Min de la fraction < 125 µm de sol CMR28

La lixiviation en milieu acide en présence de H_2SO_4 à 0,45 M et de NaCl à 3 M représente la méthode la plus efficace pour la solubilisation des principaux métaux problématiques (Ba, Cu, Pb et Zn) présents dans la fraction $< 125 \mu m$ du sol CMR28. De plus, ce procédé de lixiviation permet de solubiliser le reste des métaux moins problématiques tels que l'As, le Cd, le Cr, le Mn et le Ni. Les concentrations, initialement dans la gamme B-C ont diminuées de manière importante et sont dans la plage A-B et même inférieures au critère A. Les teneurs en métaux mesurées dans les sols avant et après traitement par lixiviation en milieu acide en présence de H_2SO_4 à 0,45 M et de NaCl à 3 M, de durée de 4 h à $25^\circ C$, pour DP = 10% suivie par un rinçage de 15 min sont présentés à l'[Annexe 2](#).

4.2.2 Détermination des paramètres influençant la solubilisation des métaux à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences (Box Behnken)

L'évaluation de l'influence des conditions opératoires de la lixiviation acide sur la solubilisation des métaux présents dans la fraction $< 125 \mu m$ du sol CMR28 a été réalisée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses (plan Box Behnken). Les paramètres étudiés sont les suivants : la concentration en acide sulfurique (H_2SO_4), la concentration en chlorure de sodium (NaCl) et la densité de pulpe (DP). La matrice d'expérimentations définie par le plan Box Behnken est composée de 17 essais. Le [Tableau 4-7](#) représente le plan d'expérimentations proposé par le logiciel ainsi que les résultats d'enlèvement des métaux problématiques (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) correspondants à chaque essai.

Tableau 4-7 Matrice d'expérimentations Box Behnken et rendements d'enlèvement des métaux Ba, Cu, Pb, Sn et Zn (%) obtenus en fonction des paramètres opératoires

| Numéro d'essais | Paramètres opératoires | | | Rendements d'enlèvement des métaux | | | | |
|-----------------|------------------------------------|----------|--------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | H ₂ SO ₄ (M) | NaCl (M) | ST (%) | Ba (%) | Cu (%) | Pb (%) | Sn (%) | Zn (%) |
| 1 | 0,45 | 1,5 | 15 | 97,7 | 45,5 | 14,5 | 10,3 | 65,7 |
| 2 | 0,25 | 3,0 | 15 | 95,7 | 33,2 | 41,5 | -15,0 | 41,0 |
| 3 | 0,05 | 3,0 | 15 | 9,50 | 1,00 | 1,00 | 11,7 | 0,04 |
| 4 | 0,25 | 0 | 25 | 96,3 | 1,00 | 6,18 | 12,4 | 0,41 |
| 5 | 0,25 | 1,5 | 15 | 97,4 | 10,3 | 17,3 | 24,0 | 40,7 |
| 6 | 0,05 | 1,5 | 25 | 13,4 | 1,20 | 0,82 | -7,7 | 2,66 |
| 7 | 0,25 | 1,5 | 15 | 97,4 | 10,5 | 17,0 | 25,1 | 37,3 |
| 8 | 0,45 | 1,5 | 5 | 97,7 | 71,7 | 56,1 | 44,1 | 73,4 |
| 9 | 0,25 | 3,0 | 5 | 97,8 | 68,4 | 74,4 | 7,0 | 70,0 |
| 10 | 0,25 | 1,5 | 15 | 96,2 | 14,2 | 24,2 | 20,9 | 51,7 |
| 11 | 0,25 | 1,5 | 15 | 97,4 | 8,49 | 13,5 | 10,7 | 36,3 |
| 12 | 0,45 | 3,0 | 15 | 98,4 | 62,9 | 68,8 | -0,4 | 70,9 |
| 13 | 0,25 | 1,5 | 15 | 96,0 | 1,68 | 9,80 | -11,2 | 33,1 |
| 14 | 0,05 | 0 | 15 | 22,1 | 0,10 | 0,60 | -9,2 | -0,77 |
| 15 | 0,25 | 0 | 5 | 97,5 | 61,9 | -3,51 | 4,4 | 67,9 |
| 16 | 0,45 | 0 | 15 | 97,5 | 53,1 | 7,63 | 47,0 | 68,8 |
| 17 | 0,05 | 1,5 | 5 | -13,0 | -16,6 | -13,8 | -11,8 | -8,67 |

Les taux d'enlèvement obtenus pour chacun des essais ont été introduits par la suite dans le logiciel *Expert Design 8.0* (State Ease, 2008). Ce logiciel a analysé les résultats et a permis de construire un modèle mathématique permettant de prédire la solubilisation des métaux par lixiviation acide en fonction des paramètres étudiés (H₂SO₄, NaCl et ST). La significativité des modèles établis ainsi que l'influence des paramètres opératoires et leurs interactions éventuelles ont été évaluées à l'aide du logiciel *Expert Design*.

Les tests statistiques réalisés par le logiciel sont des tests d'analyse de la variance (ANOVA) et des tests de Fisher. Le test ANOVA est un test statistique dont l'objectif est de savoir si la relation entre plusieurs variables numériques est significative ou non. Alors que les tests de Fisher assurent l'évaluation de la significativité du manque d'ajustement pour chaque modèle en relation avec les valeurs prédites et expérimentales.

Significativité des modèles mathématiques établis

Le [Tableau 4-8](#) présente les valeurs de « $Prob > F$ » calculées par le logiciel, correspondants aux modèles mathématiques établis pour les différents paramètres opératoires étudiés de la lixiviation acide. Les résultats détaillés des différents tests statistiques sont présentés à l'[Annexe 3](#).

Afin de déterminer si un modèle mathématique est significatif ou non, les valeurs de « $Prob > F$ » sont comparées à une valeur référence (0,05 valeur définie par les tests statistiques). Lorsque la valeur de « $Prob > F$ » est inférieure à la valeur de référence, le modèle défini ou le paramètre opératoire étudié est significatif. D'après le [Tableau 4-8](#), toutes les valeurs de « $Prob > F$ », correspondantes aux modèles mathématiques de la lixiviation acide établis pour déterminer les rendements de solubilisation des métaux en fonction des paramètres opératoires, sont inférieures à 0,05. Ces valeurs permettent de déduire que les modèles mathématiques établis sont significatifs.

Tableau 4-8 Significativité des modèles mathématiques de la lixiviation acide en fonction des paramètres opératoires et de leurs interactions définis par le logiciel *Design Expert 8.0* en termes de rendements de solubilisation des métaux problématiques (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn)

| | Ba | | Cu | | Pb | | Sn | | Zn | |
|----------------------------------|----------|------------|----------|--------------------------|----------|------------|----------|------------|----------|------------|
| | Prob > F | Conclusion | Prob > F | Conclusion | Prob > F | Conclusion | Prob > F | Conclusion | Prob > F | Conclusion |
| Modèle | < 0,0001 | | 0,0031 | | < 0,0001 | | 0,0481 | | < 0,0001 | |
| A-H ₂ SO ₄ | < 0,0001 | | 0,0007 | | < 0,0001 | | 0,0158 | | < 0,0001 | |
| B-NaCl | 0,4353 | | 0,7404 | | < 0,0001 | | 0,237 | | 0,6685 | |
| C-ST | 0,2605 | | 0,0028 | | 0,0008 | | 0,3094 | | 0,0024 | |
| AB | 0,3022 | | 0,7536 | | 0,0005 | | 0,0393 | | - | |
| AC | 0,0656 | | 0,0313 | | 0,0012 | | 0,2174 | | - | |
| BC | 0,8089 | | 0,8448 | | 0,0001 | | 0,3221 | | - | |
| Manque d'ajustement du modèle | 0,0001 | | 0,0057 | | 0,3361 | | 0,905 | | 0,0688 | |
| R ² | 0,9897 | | 0,8175 | | 0,9616 | | 0,6619 | | 0,8147 | |
| R ² ajusté | 0,9764 | | 0,7080 | | 0,9386 | | 0,4590 | | 0,7719 | |
| R ² prédit | 0,8361 | | 0,2732 | | 0,8526 | | 0,3318 | | 0,6335 | |
| | | | | Effet significatif | | | | | | |
| | | | | Pas d'effet significatif | | | | | | |

L'influence des différents paramètres opératoires sur l'efficacité de solubilisation des métaux problématiques a aussi été évaluée ainsi que leurs interactions à l'aide de l'ANOVA. Les [Annexes 4 à 8](#) présentent les surfaces de réponses des rendements d'enlèvement des différents métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 contaminé par les cendres d'incinération suite à la lixiviation en milieu acide en fonction d'une part de la concentration en acide sulfurique (A) et de la concentration en NaCl (B) et d'autre part, en fonction de la concentration en acide sulfurique (A) et des solides totaux (C).

D'après le [Tableau 4-8](#) et les [Annexes 4 à 8](#), il est possible de remarquer que l'acide sulfurique a une influence significative et positive sur la solubilisation de tous les métaux (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn). En effet, d'après les modèles mathématiques établis par le logiciel, toutes les valeurs de « $Prob > F$ » sont inférieures à 0,05. Une influence positive de la concentration en acide sulfurique indique qu'une augmentation de la concentration en H_2SO_4 entraîne une amélioration significative de la solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28. Cette observation semble logique étant donné qu'une augmentation de la concentration en H_2SO_4 favorise la formation de complexes métalliques solubles ($CuSO_4$, $ZnSO_4$) et la solubilisation des métaux par échange ionique. Pour les ions chlorures, leur influence est significative uniquement sur la solubilisation du Pb. Ces résultats confirment bien les observations réalisées précédemment concernant l'augmentation des rendements d'extraction du Pb (de 14,5 à 68,8%) suite à l'augmentation de la concentration en NaCl de 1,5 à 3 M; favorisant ainsi la formation des chlorocomplexes solubles de Pb. L'influence des solides totaux est significative et négative pour l'enlèvement du Cu, du Pb et du Zn. Ceci indique qu'une diminution des solides totaux entraîne une augmentation de la solubilisation du Cu, du Pb et du Zn. Cette observation semble logique car lorsque la concentration en solides totaux est réduite, la quantité de solution de lixiviation augmente alors que la quantité de sol utilisée diminue. De ce fait, une plus grande proportion de solution de lixiviation est disponible, favorisant ainsi la solubilisation des métaux. Cependant, une diminution de la quantité de sol utilisée lors de la lixiviation n'entraîne pas de changement sur la solubilisation du Ba et du Sn, étant donné que la solubilisation de ces derniers n'est pas influencée par ce paramètre. L'efficacité de

solubilisation du Ba et de Sn n'est influencée que par la quantité d'acide sulfurique (H_2SO_4) ajoutée.

Les interactions entre les paramètres sont, dans certains cas, non significatifs. Par exemple, pour le Ba, toutes les valeurs de « *Prob > F* » des interactions AB, AC et BC sont supérieures à 0,05. D'après les valeurs de « *Prob > F* » correspondants aux interactions illustrées dans le [Tableau 4-8](#), il est possible de remarquer que les interactions AB sont significatives pour les modèles mathématiques établis pour la solubilisation du Pb et du Sn alors qu'ils n'ont pas d'effet significatif sur l'enlèvement du Ba, du Cu et du Zn. En effet, la quantité d'acide sulfurique ajoutée a une influence plus importante sur la solubilisation du Pb lorsque la concentration en NaCl est à son niveau le plus haut (3 M). Cette interaction paraît avoir une influence inverse sur la solubilisation du Sn, à savoir que la concentration en H_2SO_4 a une influence plus importante lorsque la concentration en NaCl est à son plus bas niveau (0 M).

Pour les interactions AC (correspondants aux interactions entre la concentration en acide sulfurique et les solides totaux), elles sont significatives pour la solubilisation du Cu, du Pb et du Zn. Cette observation paraît logique car pour une concentration donnée en ions chlorures (1,5 M), une augmentation de la concentration en H_2SO_4 de 0,05 à 0,45 M entraîne une amélioration plus importante lorsque les solides totaux sont à leur plus haut niveau (+ 80% pour le Cu, + 50% pour le Pb et + 42% pour le Zn). L'augmentation de la concentration en H_2SO_4 de 0,05 à 0,45 M entraîne une amélioration de seulement + 15% pour le Cu, de + 18% pour le Pb et de + 40% pour le Zn lorsque les solides totaux sont à leur plus haut niveau (ST =25%). L'observation de l'influence de l'interaction BC (concentration en NaCl et ST) indique que celle-ci est négligeable pour la solubilisation de tous les métaux sauf pour le Pb. Cette observation paraît logique étant donné que la présence des ions chlorures est le seul facteur qui influence la solubilisation du Pb.

Concernant le manque d'ajustement des modèles mathématiques définis, il est le résultat de la différence entre les valeurs expérimentales obtenues et les valeurs prédites par le modèle. D'après le [Tableau 4-9](#), le manque d'ajustement du modèle établi pour le Pb, le Sn et le Zn est non significatif alors que pour les deux autres métaux Ba et Cu, le manque d'ajustement des modèles mathématiques définis est faiblement significatif. Ce manque d'ajustement peut être

dû au fait que pour certains essais, la différence entre les valeurs prédites et les valeurs expérimentales sont supérieures à l'erreur expérimentale définie à partir des réplicats.

Les Figures 4-4 à 4-8 représentent les variations entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le logiciel pour les rendements d'extraction de chacun des métaux problématiques (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28.

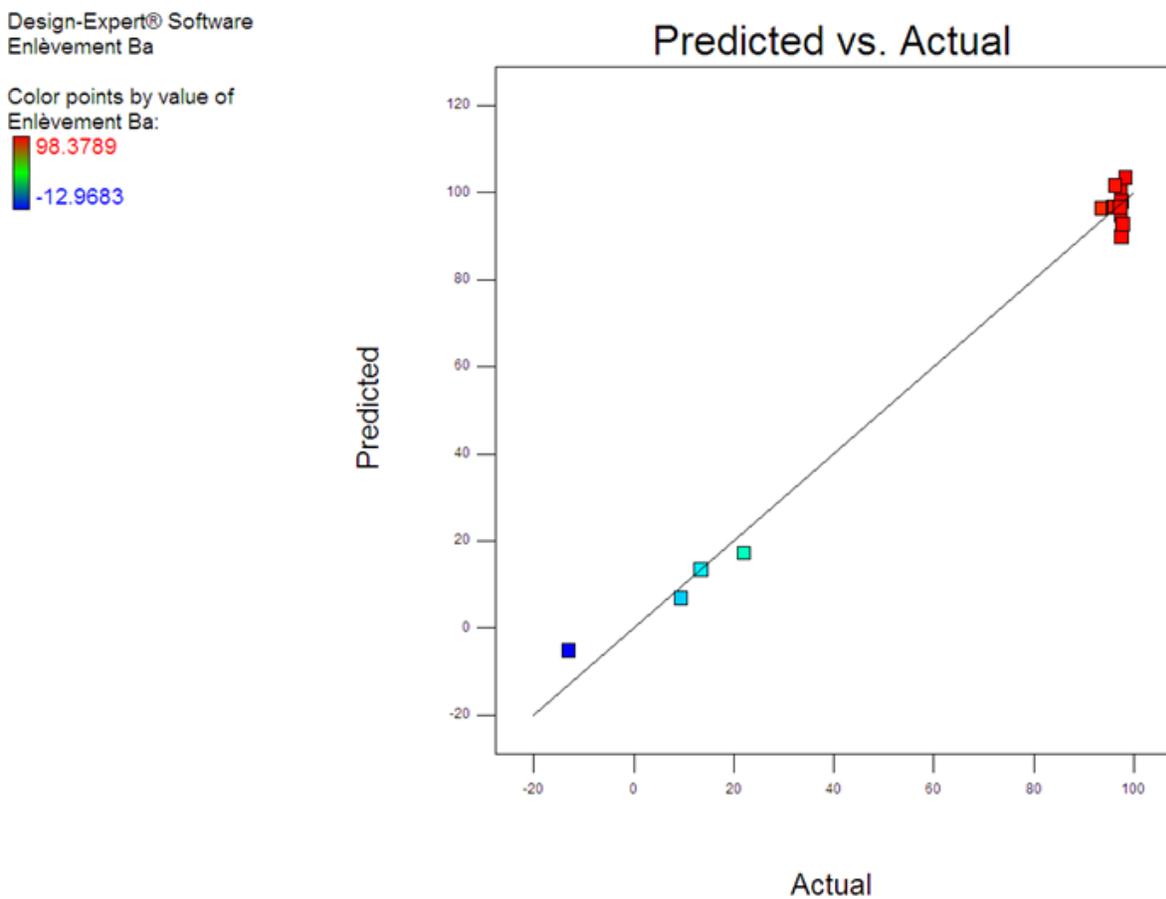


Figure 4-4 Variations entre les rendements prédits et ceux obtenus expérimentalement (actuel) obtenu par le logiciel pour la solubilisation du Ba présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

Design-Expert® Software
Enlèvement Cu

Color points by value of
Enlèvement Cu:

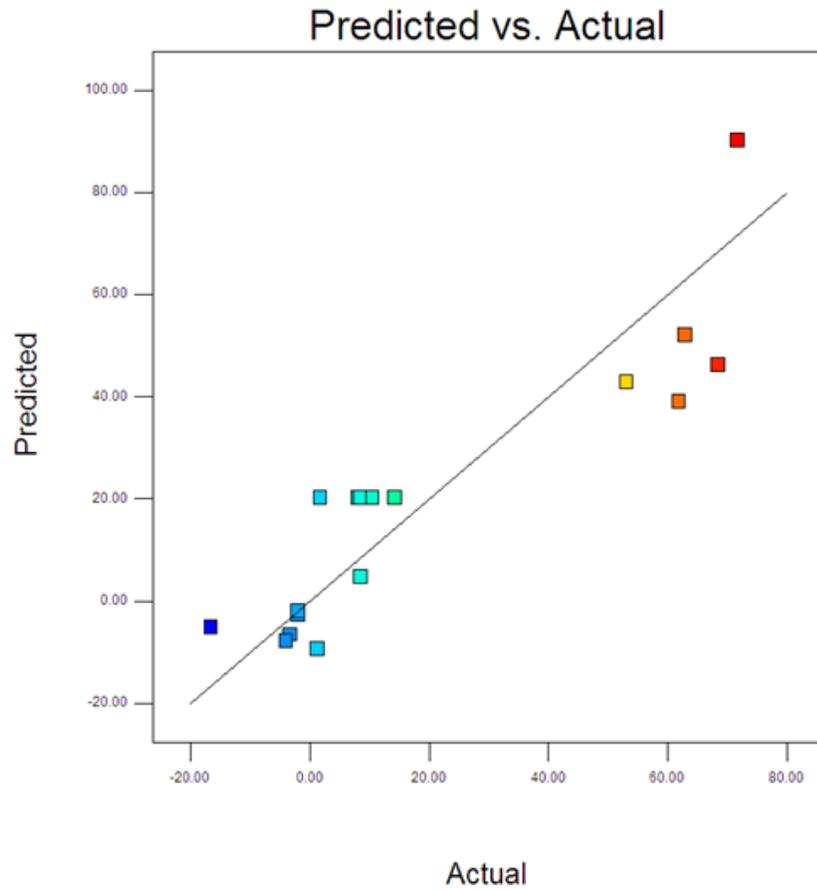


Figure 4-5 Variations entre les rendements prédits et ceux obtenus expérimentalement (actuel) obtenu par le logiciel pour la solubilisation du Cu présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

Design-Expert® Software
Enlèvement Pb

Color points by value of
Enlèvement Pb:

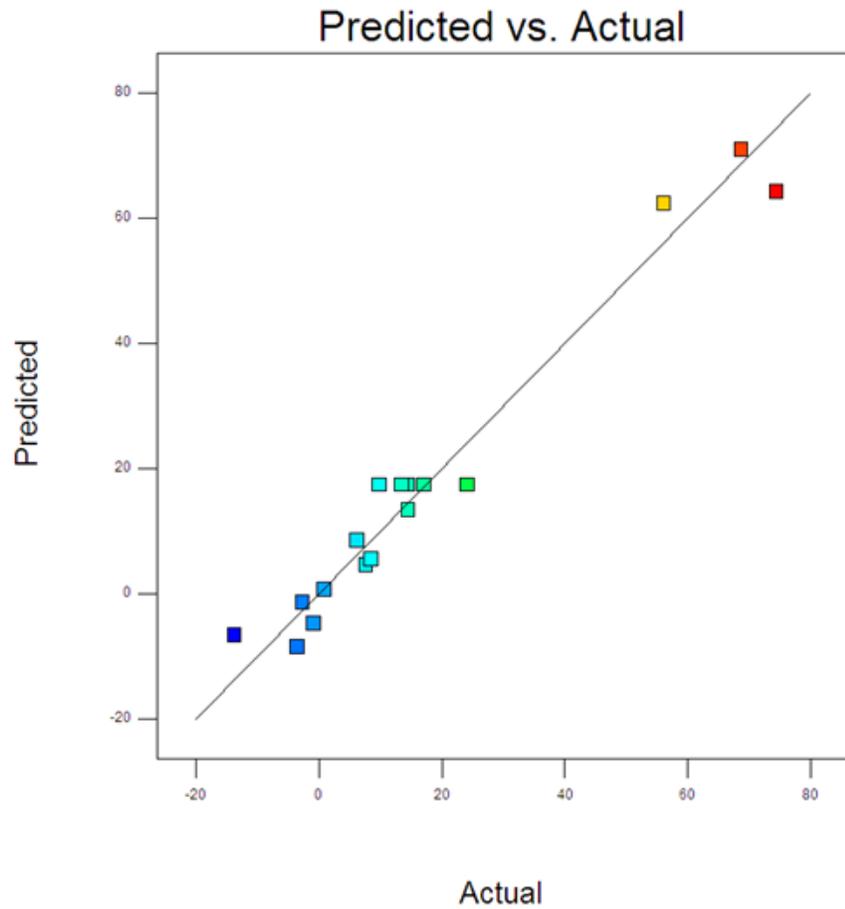


Figure 4-6 Variations entre les rendements prédits et ceux obtenus expérimentalement (actuel) obtenu par le logiciel pour la solubilisation du Pb présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

Design-Expert® Software
Enlèvement Sn

Color points by value of
Enlèvement Sn:

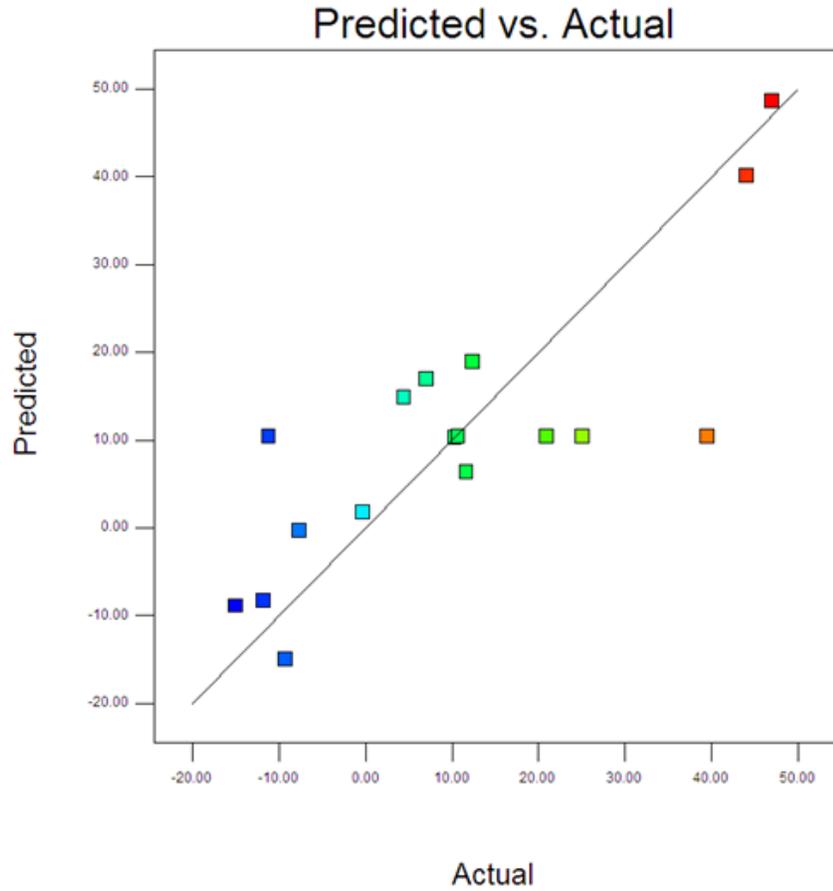


Figure 4-7 Variations entre les rendements prédits et ceux obtenus expérimentalement (actuel) obtenu par le logiciel pour la solubilisation du Sn présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

Design-Expert® Software
Enlèvement Zn

Color points by value of
Enlèvement Zn:

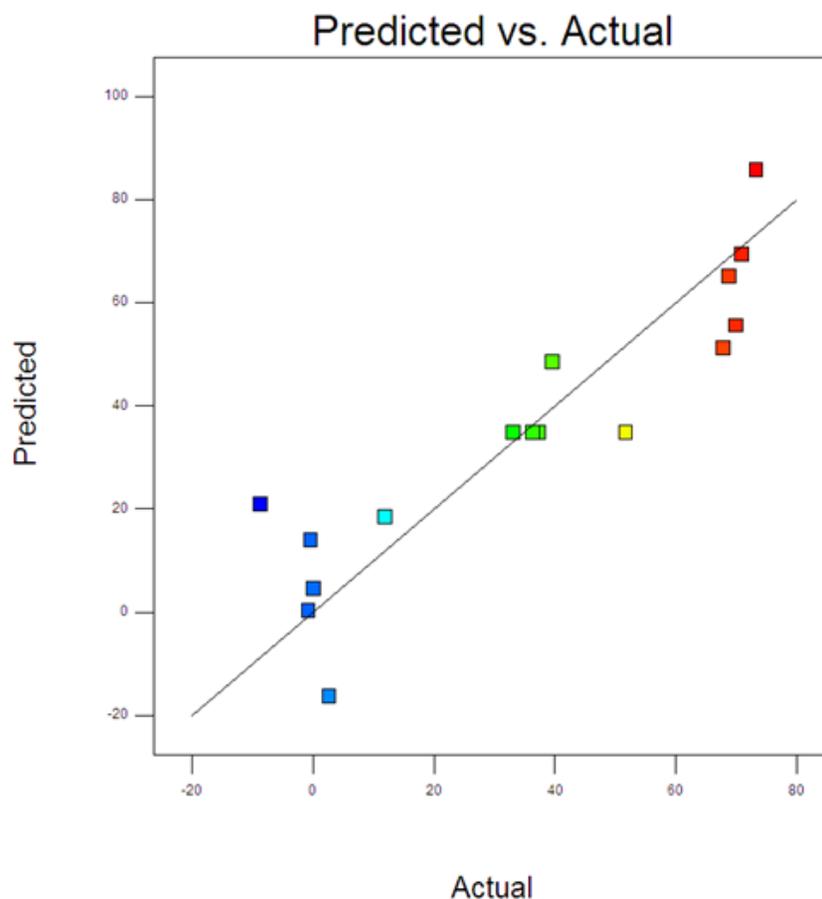


Figure 4-8 Variations entre les rendements prédits et ceux obtenus expérimentalement (actuel) obtenu par le logiciel pour la solubilisation du Zn présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

Les valeurs des coefficients de régression R^2 , R^2 ajusté et R^2 prédit permettent de déduire si les résultats expérimentaux sont en adéquation avec les modèles mathématiques établis ou non. En effet, il faut que les coefficients de régression soient proches de la valeur 1 pour confirmer la similitude et l'uniformité entre les modèles proposés et les réponses expérimentales. D'après le [Tableau 4-8](#), les coefficients de régressions des modèles mathématiques définis pour le Ba, le Pb et le Zn montrent des valeurs proches de 1, ils sont compris respectivement entre 0,83 et 0,98; entre 0,85 et 0,96 et entre 0,63 et 0,81, respectivement. Selon ces coefficients de régression, les résultats obtenus expérimentalement peuvent être expliqués par les modèles mathématiques proposés. En d'autres termes, les modèles mathématiques proposés sont en

parfaite adéquation avec les rendements de solubilisation du Ba, du Pb et du Zn obtenus expérimentalement. Cependant, pour le Cu et le Sn, les coefficients de régression sont plus faibles, ils sont compris entre 0,27 et 0,81 et entre 0,33 et 0,66; ce qui montre qu'il y a un manque de précision dans la prédiction des résultats d'enlèvement et de solubilisation de ces métaux par les modèles mathématiques. Il est donc difficile de prévoir leurs comportements au cours de la lixiviation acide.

Les équations mathématiques 4-6 à 4-10, proposées par le logiciel *Expert Design*, permettent de déterminer les rendements de solubilisation pour chacun des métaux problématiques en fonction des facteurs codés pour les différents paramètres opératoires étudiés.

Équation 4-6 Modèle quadratique établi par le logiciel *Expert Design* pour la solubilisation de Ba en fonction des paramètres étudiés (A: [H₂SO₄], B: [NaCl] et C: ST)

$$\text{Enlèvement de Ba (\%)} = 96,64 + 44,90 A - 1,77 B + 2,62 C + 3,37 AB - 6,60 AC - 0,76 BC - 43,57 A^2 + 3,80 B^2 - 4,13 C^2$$

Équation 4-7 Modèle quadratique établi par le logiciel *Expert Design* pour la solubilisation de Cu en fonction des paramètres étudiés (A: [H₂SO₄], B: [NaCl] et C: ST)

$$\text{Enlèvement de Cu (\%)} = 20,15 + 27,38 A + 1,95 B - 22,46 C + 2,61 AB - 20,27 AC - 1,63 BC$$

Équation 4-8 Modèle quadratique établi par le logiciel *Expert Design* pour la solubilisation de Pb en fonction des paramètres étudiés (A: [H₂SO₄], B: [NaCl] et C: ST)

$$\text{Enlèvement de Pb (\%)} = 17,36 + 20,44 A + 17,45 B - 10,41 C + 15,74 AB - 14,05 AC - 18,92 BC$$

Équation 4-9 Modèle quadratique établi par le logiciel *Expert Design* pour la solubilisation de Sn en fonction des paramètres étudiés (A: [H₂SO₄], B: [NaCl] et C: ST)

$$\text{Enlèvement de Sn (\%)} = 10,45 + 14,76 A - 6,40 B - 5,45 C - 17,06 AB - 9,48 AC - 7,50 BC$$

Équation 4-10 Modèle linéaire établi par le logiciel *Expert Design* pour la solubilisation de Zn en fonction des paramètres étudiés (A: [H₂SO₄], B: [NaCl] et C: ST)

$$\text{Enlèvement de Zn (\%)} = 34,78 + 32,43 A + 2,17 B - 18,61 C$$

Détermination des conditions opératoires optimales

Les conditions opératoires optimales pour la solubilisation du Ba, du Cu, du Pb, du Sn et du Zn présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 ont été déterminées à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences en surface de réponses. Les réponses prises en compte pour déterminer les conditions optimales sont les rendements de solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm et les coûts du procédé de décontamination. Les critères d'optimisation définis sont de maximiser les rendements de solubilisation des métaux et plus particulièrement du Pb et de minimiser les coûts des produits chimiques de décontamination (coûts en acide sulfurique et chlorure de sodium pour la lixiviation acide et coûts en hydroxyde de sodium pour la lixiviation basique). Étant donné que plusieurs réponses sont considérées lors de l'optimisation des conditions opératoires du procédé de décontamination de la fraction < 125 µm du sol CMR28, un compromis a été défini (Bradley, 2007).

La « *fonction désirabilité* » représente la combinaison des différents critères définis afin de déterminer les conditions opératoires optimales. La désirabilité est une fonction objective dont les valeurs peuvent varier entre 0 (satisfaction basse) et 1 (satisfaction élevée) permettant de déterminer si le ou les critère(s) imposé(s) sont atteints ou non (Sakkas *et al.*, 2010).

Le [Tableau 4-9](#) présente les huit solutions proposées par le logiciel *Expert Design 8.0* et classées en fonction de la désirabilité obtenue.

Les rendements prédits de solubilisation du Ba, du Cu, du Pb et du Zn sont supérieurs à 103%, 56,7%, 70,7% et 71,3% et ce, pour l'ensemble des solutions proposées. Les conditions optimales retenues sont une étape de lixiviation de 4 h ($[H_2SO_4] = 0,45$ M, $[NaCl] = 3$ M, ST = 10%) suivie par une étape de rinçage (t = 15 min, ST = 5%). D'après les [Équations 4-6 à 4-10](#), les rendements de solubilisation prédits sont de 107% pour le Ba, de 74,3% pour le Cu, de 92,7% pour le Pb et 78,7% pour le Zn.

Tableau 4-9 Conditions opératoires optimales définies par le logiciel *Expert Design* afin de maximiser les rendements de solubilisation (%) des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

| N° Solution | H ₂ SO ₄ (M) | NaCl (M) | ST (%) | Ba (%) | Cu (%) | Pb (%) | Zn (%) | Désirabilité |
|-------------|------------------------------------|----------|--------|--------|--------|--------|--------|--------------|
| 1 | 0,45 | 2,83 | 13,23 | 103 | 59,4 | 74,4 | 72,4 | 0,755 |
| 2 | 0,45 | 2,84 | 13,33 | 103 | 59,0 | 74,4 | 72,3 | 0,755 |
| 3 | 0,45 | 2,81 | 13,13 | 103 | 59,8 | 74,4 | 72,6 | 0,755 |
| 4 | 0,45 | 2,84 | 13,09 | 103 | 60,1 | 75,3 | 72,7 | 0,754 |
| 5 | 0,45 | 2,96 | 13,93 | 104 | 56,7 | 74,8 | 71,3 | 0,754 |
| 6 | 0,44 | 2,86 | 13,09 | 105 | 58,9 | 74,4 | 71,6 | 0,753 |
| 7 | 0,45 | 2,59 | 12,69 | 102 | 61,0 | 70,7 | 73,1 | 0,752 |
| 8 | 0,44 | 2,83 | 12,64 | 106 | 59,7 | 74,4 | 71,4 | 0,750 |

Des essais de confirmation ont été réalisés en triplicata selon les conditions optimales retenues ($t = 4$ h, $[H_2SO_4] = 0,45$ M, $[NaCl] = 3$ M, $ST = 10\%$) afin de s'assurer que les rendements obtenus expérimentalement correspondent bien à ceux prédits par le logiciel *Expert Design*. Le [Tableau 4-10](#) présente les rendements de solubilisation du Ba, du Cu, du Pb et du Zn obtenus expérimentalement et ceux prédits par le logiciel ainsi que les déviations entre ces valeurs.

Tableau 4-10 Validation des paramètres optimisés pour la solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 μ m du sol CMR28

| Métal | Ba | Cu | Pb | Zn |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Rendement de solubilisation expérimental (%) | 98,6 \pm 0,8 | 69,2 \pm 2,6 | 71,5 \pm 1,9 | 74,2 \pm 0,3 |
| Rendement de solubilisation prédit (%) | 107 | 74,3 | 92,7 | 78,7 |
| Erreur type (%) | 7,85 | 6,86 | 22,9 | 5,72 |

Le procédé de décontamination développé permet de solubiliser plus de 98,6% du Ba, plus de 69,2% du Cu, plus de 71,5% du Pb et plus de 74,2% du Zn initialement présents dans la fraction < 125 μ m du sol CMR28. D'après les résultats obtenus, il est possible de constater que les rendements obtenus expérimentalement sont légèrement plus faibles que les rendements de solubilisation prédits par le logiciel *Expert Design*. Il semblerait donc que l'influence des paramètres opératoires sur les performances du procédé de solubilisation soient légèrement surestimée par le logiciel et ce, pour l'ensemble des métaux. Les différences observées entre les valeurs prédites et les rendements obtenus expérimentalement sont aux alentours de 5,72 et 7,85% pour le Ba, le Cu et le Zn. Concernant le Pb, une différence plus importante de 22,9% est observée, ce qui peut être dû au léger manque d'ajustement du modèle. De plus, lors des différents essais recommandés par la matrice expérimentale (17 essais), le rendement maximum atteint pour le Pb était de 74,4%. Le rendement prédit par le logiciel (92,7%) est bien supérieur au rendement maximum atteint lors des 17 essais de la matrice expérimentale, laissant à penser que le modèle mathématique extrapole la quantité maximale de Pb pouvant être solubilisée. Dans les faits, il semble qu'un maximum de solubilisation du Pb soit atteint

après 75% ce qui peut être expliqué par le fait qu'une partie du Pb n'est pas accessible aux agents de lixiviation ou qu'il est présent sous forme particulaire.

En effet, le rendement de solubilisation du Pb prédit dans les conditions optimales (92,7%) est très supérieur aux rendements de solubilisation obtenus au cours des 17 essais réalisés dans la matrice expérimentale définie par le logiciel. Cependant, les conditions optimales définies par le logiciel semblent très efficaces pour la solubilisation de la plupart des métaux présents dans le sol CMR28 (concentrations résiduelles dans la plage B-C pour Cu, Pb et Zn et < au critère A pour Ba), sauf pour le Sn (< 1%). En effet, le Sn constitue un élément problématique qui nous amène à faire des essais complémentaires afin de mieux comprendre son comportement et de réussir son extraction de la fraction fine du sol.

4.2.3 Influence du temps et de la température sur la solubilisation des métaux en présence de H₂SO₄ (0,45 M) et de NaCl (3 M) ou d'HCl (pH < 0,5)

Des essais de cinétiques complémentaires ont été réalisés à différentes températures afin d'étudier la solubilisation des métaux problématiques (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28. Les essais de solubilisation ont été réalisés en triplicata en présence d'acide sulfurique (0,45 M) et de chlorure de sodium (3 M) ou en présence d'acide chlorhydrique (2,8 M). Ces essais de cinétique ont été réalisés à différentes températures et en présence de différents agents de lixiviation afin de pouvoir choisir l'agent de lixiviation le plus approprié pour la solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28. La discussion des résultats de la solubilisation de Sn sera traitée dans la [Section 4-3](#).

Le [Tableau 4-11](#) illustre les pourcentages de solubilisation du Ba, du Cu, du Pb et du Zn obtenus en fonction du temps (30, 60, 120, 180 et 240 min) à température ambiante (25°C), en présence deux agents de lixiviation testés: H₂SO₄ + NaCl et HCl. L'[Annexe 9](#) présente les concentrations résiduelles mesurées pour chacun des quatre métaux problématiques (Ba, Cu, Pb et Zn) en fonction du temps (30, 60, 120, 180 et 240 min) et de la température (25, 50 et 75 °C) après lixiviation en milieu acide ([H₂SO₄] = 0,45 M et [NaCl] = 3 M ou avec HCl pour pH < 0,5).

D'après les cinétiques de solubilisation des métaux présentées en [Annexe 9](#), il est possible de remarquer que la solubilisation des quatre métaux étudiés (Ba, Cu, Pb et Zn) est très importante dès les 30 premières min de réaction. En effet, des diminutions importantes des concentrations résiduelles mesurées dans le sol après traitement sont bien visibles après seulement 30 min de lixiviation. Après 2 heures de lixiviation, les teneurs résiduelles en métaux mesurées dans les sols se stabilisent, indiquant qu'un plateau de solubilisation est atteint après 2 h. Il est donc possible d'en déduire que la solubilisation des métaux est rapide, facile et immédiate.

Les rendements d'extraction obtenus après seulement 30 min de réaction atteignent 98,1% pour le Ba, 60,5% pour le Cu, 65,0% pour le Pb et 72,6% pour le Zn en présence d'acide sulfurique (H₂SO₄) et de chlorure de sodium (NaCl). En présence d'acide chlorhydrique, ces rendements de solubilisation atteignent des pourcentages proches de 50% pour le Cu, le Pb et le Zn.

Tableau 4-11 Rendement d'enlèvement des métaux (%) obtenus lors de la lixiviation acide en présence de deux agents de lixiviation (H₂SO₄ + NaCl ou HCl) en fonction du temps (DP = 10%, T = 25°C, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage) de la fraction < 125 µm du sol CMR28

| Temps de réaction (min) | Agents de lixiviation | | | | | | | |
|-------------------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | H ₂ SO ₄ + NaCl | | | | HCl | | | |
| | Ba | Cu | Pb | Zn | Ba | Cu | Pb | Zn |
| 30 | 98,1 ± 0,6 | 60,5 ± 1,3 | 65,0 ± 1,0 | 72,6 ± 0,7 | 5,8 ± 3,1 | 49,7 ± 1,9 | 58,1 ± 1,5 | 65,2 ± 1,2 |
| 60 | 98,1 ± 0,3 | 63,6 ± 0,9 | 66,2 ± 2,2 | 72,0 ± 1,8 | 6,7 ± 6,0 | 51,8 ± 1,7 | 62,5 ± 1,5 | 66,4 ± 2,1 |
| 120 | 97,8 ± 0,3 | 64,2 ± 2,0 | 68,3 ± 1,9 | 73,2 ± 1,4 | 8,2 ± 1,2 | 62,0 ± 6,8 | 70,7 ± 6,2 | 68,2 ± 3,4 |
| 180 | 97,6 ± 0,1 | 65,2 ± 1,3 | 71,1 ± 0,4 | 73,5 ± 1,5 | 11,4 ± 3,0 | 58,4 ± 0,7 | 67,5 ± 0,9 | 66,4 ± 0,7 |
| 240 | 98,6 ± 0,8 | 69,2 ± 2,6 | 71,5 ± 1,9 | 74,2 ± 0,3 | 8,4 ± 1,4 | 60,2 ± 1,1 | 68,9 ± 0,5 | 66,4 ± 1,1 |

Afin de mettre en évidence l'influence du temps de réaction sur les rendements d'enlèvement des métaux, des tests d'égalité des moyennes ont été effectués, un test a été réalisé pour comparer l'influence du temps entre 0,5 et 4 h et un autre test entre 2 et 4 h. Le test de Student est un test paramétrique qui consiste à comparer des moyennes, en déterminant une valeur « t » appelée « *la valeur de Student* », calculée selon l'Équation 4-11 (Coudert, 2013; Duchesne, 2013).

Après le calcul de la valeur de t , cette dernière est comparée à la valeur théorique de Student ($t_{\text{théorique}}$) définie pour un intervalle de confiance de 99% et un degré de liberté égale à (n_A+n_B-2) (Duchesne, 2013). Dans notre cas le degré de liberté est égal à 4. D'après les tables de Student présentées à l'Annexe 10, la valeur théorique de Student ($t_{\text{théorique}}$) correspondante pour un intervalle de confiance de 99% est égale à 3,747. Les résultats détaillés des tests d'égalité des moyennes sont présentés à l'Annexe 11 pour l'étude de l'influence du temps sur la solubilisation des métaux.

Équation 4-11

Détermination de la valeur de t pour comparer des moyennes

$$\frac{\bar{Y}_a - \bar{Y}_b}{S_P \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}} \sim t (n_A + n_B - 2)$$

Avec :

$$S_P^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_A} (Y_{a,z} - \bar{Y}_a)^2 + \sum_{i=1}^{n_B} (Y_{b,z} - \bar{Y}_b)^2}{n_A + n_B - 2}$$

Où

t est la valeur de Student calculée

\bar{Y}_i est la moyenne arithmétique des rendements de solubilisation des essais de la série i ;

$Y_{i,z}$ est le rendement de solubilisation de l'essai z de la série i ;

n_i est le nombre d'essais pour la série i ($n=3$).

D'après les calculs du test d'égalité réalisés pour comparer les rendements moyens obtenus après 30 min et après 4 h de lixiviation à 25°C en présence de $H_2SO_4 + NaCl$, les valeurs de Student calculées (t) sont de 1,22 - 5,32 - 5,50 et 4,38 pour les rendements d'enlèvement du Ba, Cu, Pb et Zn, respectivement. Les valeurs de t calculées sont supérieures à la valeur théorique de Student qui est égale à 3,747 (pour un intervalle de confiance de 99% et un degré de liberté de 4) pour le Cu, le Pb et le Zn. Ces résultats permettent de déduire que les moyennes des rendements d'enlèvement ne sont pas égales et que l'augmentation du temps de réaction de 0,5 à 4 h entraîne une amélioration significative de la solubilisation de ces métaux.

Cependant, en comparant les valeurs de Student (t) obtenues pour le test d'égalité réalisé pour 2 et 4 h de lixiviation à 25°C en présence de $H_2SO_4 + NaCl$, à la valeur théorique qui est égale à

3,747, il est possible de constater que les valeurs de Student calculées (1,96 - 2,71 - 2,24 et 1,22 pour les rendements d'enlèvement du Ba, du Cu, du Pb et du Zn, respectivement) sont inférieures à la valeur théorique ($t_{\text{théorique}} = 3,747$). Il est donc possible de déduire que les rendements de solubilisation obtenus après 2 et 4 h de réaction sont très proches et que le temps de réaction semble ne plus avoir d'influence significative sur la solubilisation des métaux entre 2 et 4 h de réaction. Par conséquent, 2 h de lixiviation seront très suffisantes pour une meilleure extraction des métaux.

L'effet de la température sur la solubilisation du Ba, du Cu, du Pb et du Zn est bien visible sur les graphiques présentés à l'[Annexe 9](#) et dans les résultats présentés au [Tableau 4-12](#).

Tableau 4-12 Rendements d'enlèvement des métaux (%) obtenus lors de la lixiviation acide en fonction de l'agent de lixiviation utilisé (H₂SO₄ + NaCl ou HCl) et de la température (DP = 10%, t = 4 h, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage) de la fraction < 125 µm du sol CMR28

| Agent de lixiviation | Température (°C) | Ba | Cu | Pb | Zn |
|--|------------------|------------|------------|------------|------------|
| H ₂ SO ₄ (0,45 M) + NaCl (3 M) | 25 | 98,6 ± 0,8 | 69,2 ± 2,6 | 71,5 ± 1,9 | 74,2 ± 0,3 |
| | 50 | 98,3 ± 0,2 | 72,1 ± 0,2 | 76,8 ± 1,5 | 76,2 ± 0,8 |
| | 75 | 96,8 ± 0,4 | 76,0 ± 0,2 | 81,7 ± 1,2 | 79,2 ± 0,7 |
| HCl (2,8 M) | 25 | 8,4 ± 1,4 | 60,2 ± 1,1 | 68,9 ± 0,5 | 66,4 ± 1,1 |
| | 50 | 5,3 ± 0,3 | 69,7 ± 1,6 | 76,7 ± 1,6 | 72,4 ± 0,8 |
| | 75 | 12,7 ± 1,3 | 72,7 ± 0,1 | 79,1 ± 0,2 | 72,2 ± 0,2 |

De manière générale, la solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 est plus favorable à température élevée (75°C) qu'à température ambiante et ce, quel que soit l'agent de lixiviation utilisé ou le temps de rétention. En effet, une augmentation des rendements de solubilisation des métaux est observée lors de l'élévation de la température de 25 à 75°C. Par exemple, les rendements de solubilisation ont augmenté de 69,2 à 76,0%, pour le Cu et de 71,5 à 81,7% pour le Pb lors de l'augmentation de la température entre 25 et 75°C en

présence d'acide sulfurique. Des augmentations similaires sont observées pour les essais réalisés en présence d'acide chlorhydrique, en passant de 68,9 à 79,1% pour le Pb et de 66,4 à 72,2% pour le Zn lors de l'augmentation de la température de 25 à 75°C.

Selon les graphiques présentés à l'[Annexe 9](#), les concentrations résiduelles obtenues après lixiviation en milieu acide sont plus faibles lorsque les essais ont été réalisés à haute température (75°C) que celles obtenus à température ambiante (25°C). Ces résultats indiquent que l'augmentation de la température améliore la solubilisation des métaux, aussi bien en présence de H₂SO₄ (0,45 M) + NaCl (3 M) que de HCl (pH < 0,5).

Des tests d'égalité des moyennes ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de la température sur les rendements de solubilisation des métaux avec les deux agents chimiques H₂SO₄ + NaCl et HCl pour les températures de 25°C et de 75°C. L'[Annexe 12](#) présente les résultats détaillés de ces tests d'égalité. Selon les résultats de ces tests, les valeurs de *t* calculées pour les rendements d'enlèvement de Ba, de Cu, de Pb et de Zn sont de 4,68 - 4,65 - 9,02 et 11,9 pour les essais réalisés en présence de H₂SO₄ + NaCl et de 3,89 - 19,52 - 34,22 et 8,74 pour les essais réalisés en présence de HCl, respectivement. Les valeurs calculées sont supérieures à la valeur théorique de Student ($t_{\text{théorique}} = 3,747$) définie pour un intervalle de confiance de 99% et un degré de liberté de 4. Par conséquent, les rendements moyens de solubilisation des métaux étudiés sont significativement différents, nous pouvons donc conclure que la température a une influence significative et positive sur l'efficacité de solubilisation de ces métaux entre 25 et 75°C.

Concernant le comportement des métaux et leurs rendements de solubilisation en fonction du type de réactif chimique utilisé, il est possible de constater que les rendements d'extraction sont meilleurs lors des essais réalisés en présence de H₂SO₄ (0,45 M) et de NaCl (3 M) par rapport aux essais réalisés en présence de HCl (pH < 0,5) et ce, pour tous les métaux et surtout pour le Ba. En effet, le pourcentage de solubilisation du Ba augmente de 8,4% en présence de HCl à 98,6% en présence de H₂SO₄ + NaCl à 25°C ([Tableau 4-12](#)).

Les rendements d'enlèvement obtenus après 4 h, pour les trois métaux Cu, Pb et Zn en présence de HCl (pH < 0,5) à 25°C sont de l'ordre de 60,6%, 68,9% et 66,4%, respectivement. Des résultats similaires ont été obtenus au cours d'une étude réalisée par Mercier *et al.* (2007), sur la décontamination des sols renfermant des cendres d'incinération. En effet, l'utilisation de HCl (pH entre 1,5 et 3 pour un temps de réaction de 2 heures) a permis de solubiliser près de 57% du Pb, 33% du Cu et 49% du Zn. De plus, les résultats de solubilisation des métaux (Cu, Pb et Zn) en présence d'acide sulfurique et de NaCl présentés dans le [Tableau 4-12](#), concordent avec les résultats obtenus par Laporte-Saumure *et al.* (2010), qui ont également utilisé un mélange de H₂SO₄ et de NaCl et ont obtenu des rendements d'extraction de l'ordre de 78% pour le Pb et de près de 40% pour le Cu et le Zn présents dans la fraction fine (< 53 µm).

On enregistre une amélioration de la solubilisation des métaux, en fonction de l'agent chimique utilisé, cette amélioration est mise en évidence dans le [Tableau 4-13](#) qui présente les concentrations résiduelles (exprimées en mg/kg) en métaux (Ba, Cu, Pb et Zn) mesurées suite au procédé de décontamination acide en présence, soit de H₂SO₄ + NaCl ou de HCl (DP = 10%, pour une durée de réaction de 4 h et pour les trois températures (25, 50 et 75°C). Des variations importantes des teneurs résiduelles en Cu sont observées en fonction de l'agent de lixiviation utilisé, à savoir 455 mg/kg en présence d'HCl et 352 mg/kg en présence de H₂SO₄ + NaCl à 25°C. Des observations similaires sont observées pour les autres températures étudiées (50 et 75°C). Pour le Pb, une diminution très importante est observée, les teneurs résiduelles en Pb passent de 765 mg/kg pour les essais réalisés avec HCl à 671 mg/kg (proche du critère B) pour les essais réalisés avec H₂SO₄ + NaCl à 75°C. Concernant le Zn, les concentrations résiduelles passent de 1 511 mg/kg (> Critère C) pour les essais réalisés avec HCl à 1 160 mg/kg (Plage B-C) pour les essais réalisés avec H₂SO₄+NaCl à 25°C. Pour le Ba, les teneurs résiduelles montrent une diminution significative, elles passent de 2 680 mg/kg (> Critère C) en présence d'HCl à 41,1 mg/kg (< Critère A) en présence de H₂SO₄ + NaCl à 25°C. Un comportement similaire est observé pour les deux autres températures testées, à savoir une diminution des concentrations résiduelles en Ba de 2 772 mg/kg avec HCl à 49,9 mg/kg avec H₂SO₄ + NaCl pour les essais réalisés à 50°C et de 2 553 mg/kg avec HCl à 94 mg/kg avec H₂SO₄ + NaCl pour les essais réalisés à 75°C. D'après les résultats obtenus, la solubilisation de la majorité des métaux

est très efficace et plus favorable en combinant l'acide sulfurique avec le chlorure de sodium, ce dernier favorise majoritairement la solubilisation du Pb grâce à la formation de chlorocomplexes solubles. Cette méthode est à la fois avantageuse et économique.

Tableau 4-13 Concentrations résiduelles en métaux (Ba, Cu, Pb et Zn) mesurées dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 après lixiviation acide en présence de H₂SO₄ à 0,45 M + NaCl à 3 M ou de HCl (2,8 M) (DP = 10%, t = 4 h, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage) pour trois températures différentes: 25 - 50 et 75°C

| Température (°C) | Agent de lixiviation | Teneur Ba | Teneur Cu | Teneur Pb | Teneur Zn |
|------------------|--------------------------------------|-------------|-----------|------------|------------|
| | | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) | (mg/kg) |
| 25 | H ₂ SO ₄ +NaCl | 41,1 ± 22,0 | 352 ± 29 | 1 044 ± 68 | 1 160 ± 15 |
| | HCl | 2 680 ± 39 | 455 ± 13 | 1 138 ± 18 | 1 511 ± 50 |
| 50 | H ₂ SO ₄ +NaCl | 49,9 ± 7,0 | 319 ± 3 | 850 ± 55 | 1 072 ± 36 |
| | HCl | 2 772 ± 10 | 347 ± 18 | 852 ± 59 | 1 243 ± 37 |
| 75 | H ₂ SO ₄ +NaCl | 94,9 ± 10,0 | 274 ± 3 | 671 ± 44 | 934 ± 31 |
| | HCl | 2 553 ± 36 | 311 ± 1 | 765 ± 6 | 1 251 ± 9 |
| Critère A | | 200 | 40 | 50 | 110 |
| Critère B | | 500 | 100 | 500 | 500 |
| Critère C | | 2 000 | 500 | 1 000 | 1 500 |
| Critère D | | 10 000 | 2 500 | 5 000 | 7 500 |
| | Plage B-C | | | | |
| | Plage C-D | | | | |
| | > D | | | | |

Le [Tableau 4-14](#) présente les masses de sol récupérées après décontamination (exprimées en %) par rapport aux masses initiales de sol utilisées lors des essais de lixiviation acide. D'après les résultats obtenus, une meilleure récupération du sol est obtenue pour les essais réalisés en présence d'acide sulfurique et de NaCl par rapport aux essais réalisés en présence d'acide chlorhydrique. En effet, près de 90% du sol est récupéré pour les essais réalisés à température ambiante et près de 85% pour les essais réalisés 50°C et à 75°C en présence d'acide sulfurique.

Cependant, pour les essais réalisés en présence de HCl, le sol récupéré ne présente que 68,7% à 25°C et 66,5% à 75°C de la masse initiale, ce qui montre bien que le sol est partiellement dissout en présence de l'acide chlorhydrique et qui peut expliquer l'augmentation des concentrations de certains métaux étant donné la diminution de la quantité de sol final par rapport à celle utilisée au début des essais de lixiviation chimique.

Tableau 4-14 Pourcentages de récupération du sol après lixiviation acide en présence de deux agents chimiques H₂SO₄ (0,45 M) + NaCl (3 M) ou de HCl (pH < 0,5) (DP = 10%, t = 4 h, T = 25°C, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage) de la fraction < 125 µm de sol CMR28

| Température (°C) | Récupération de sol après 4 h de lixiviation (%) | |
|------------------|--|------------|
| | H ₂ SO ₄ +NaCl | HCl |
| 25°C | 90,0 ± 0,2 | 68,7 ± 0,4 |
| 50°C | 85,2 ± 0,3 | 67,3 ± 0,0 |
| 75°C | 85,5 ± 0,9 | 66,5 ± 0,8 |

4.3 Performances d'enlèvement de Sn dans la fraction < 125 µm

4.3.1 Performances de solubilisation de Sn par lixiviation acide (H₂SO₄ + NaCl ou HCl) au cours du temps et à différentes températures

La lixiviation en milieu acide (H₂SO₄ à 0,45 M et NaCl à 3 M) s'est avérée très efficace pour l'enlèvement de la majorité des métaux problématiques (Ba, Cu, Pb et Zn) présents dans la fraction < 125 µm. Nous allons donc nous intéresser à l'effet de la lixiviation acide sur la solubilisation de Sn. Dans le cadre de ce manuscrit, nous avons décidé de présenter les résultats du traitement de Sn à part, étant donné qu'il représente un élément problématique dont le comportement est différent des autres métaux (Ba, Cu, Pb et Zn) et dont l'extraction est plus difficile.

La [Figure 4-9](#) présente les résultats des essais de cinétique réalisés en triplicata, en présence des deux agents de lixiviation étudiés ; soit avec l'acide sulfurique et le chlorure de sodium d'une part, et avec l'acide chlorhydrique d'autre part, à différentes températures (25, 50 et 75°C). Cette figure présente les concentrations résiduelles en Sn obtenues après différentes périodes de lixiviation (0,5, 1, 2, 3 et 4 h) pour les deux agents chimiques cités ci-dessus et pour trois températures distinctes.

Les courbes de cinétique obtenues montrent des résultats non cohérents, qui peuvent être dus à l'hétérogénéité de la contamination en Sn dans le sol et à la présence de Sn particulaire. En effet, les teneurs résiduelles obtenues sont très variables, avec des écarts types très étendus (valeurs présentées à l'[Annexe 13](#)). De plus, les concentrations résiduelles en Sn sont encore très élevées, elles restent toujours supérieures au critère C, aussi bien après la lixiviation en présence de H₂SO₄ (0,45 M) + NaCl (3 M) à différentes températures qu'en présence de HCl à 25°C et à 50°C.

Ces procédés de décontamination ne semblent pas être suffisamment efficaces pour rencontrer le critère C dans la fraction < 125 µm. Cependant, la solubilisation de Sn paraît très efficace lors de l'utilisation d'acide chlorhydrique à 75°C. Cette observation est mise en évidence aussi bien, au niveau de la courbe de la [Figure 4-9](#) qui illustre les concentrations résiduelles en Sn très faibles ainsi qu'au niveau du [Tableau 4-15](#), où sont illustrés les teneurs et les pourcentages d'enlèvement.

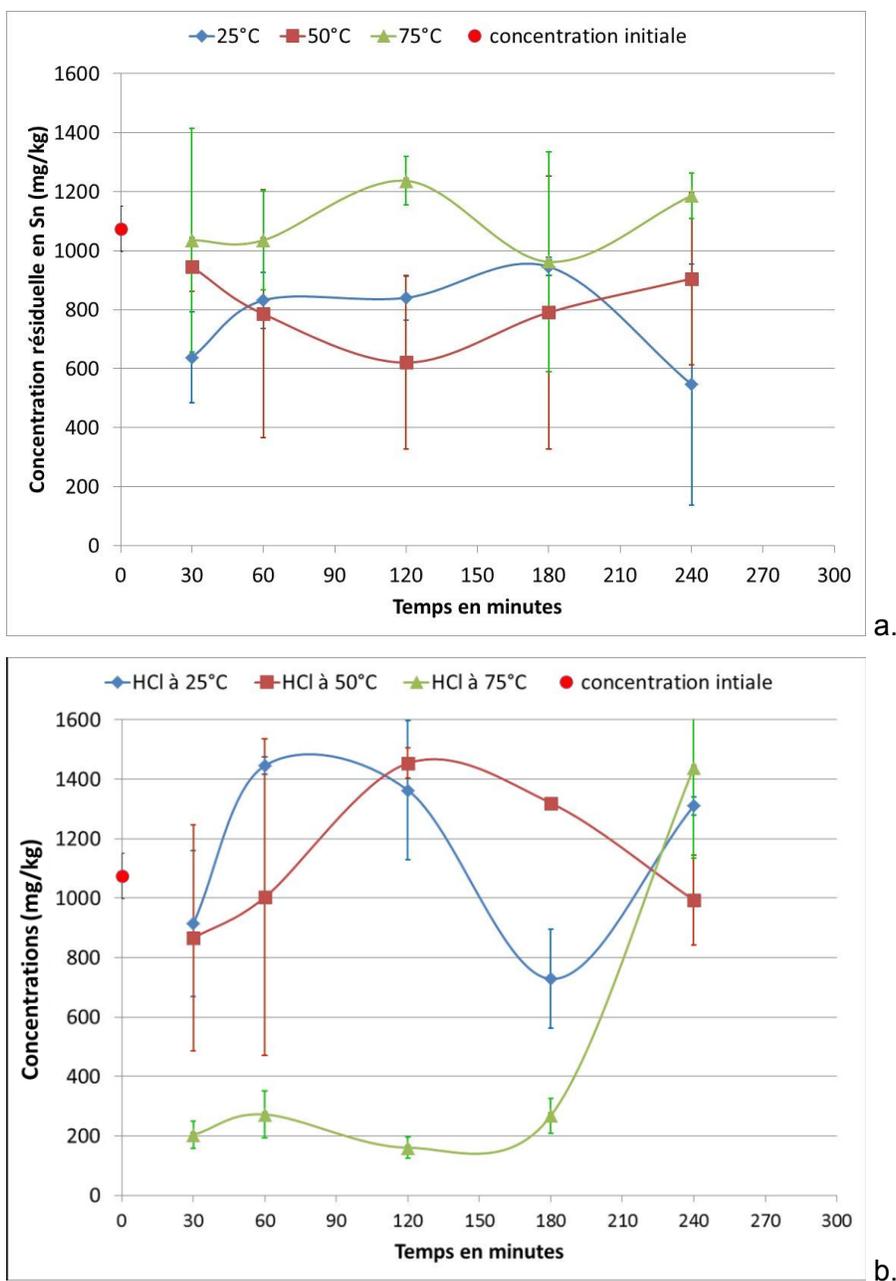


Figure 4-9 Teneurs résiduelles en Sn mesurées dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 après lixiviation en fonction de la température, du temps de réaction et de l'agent de lixiviation utilisé [H₂SO₄] = 0,45 M + [NaCl] = 3 M (Figure a.) ou [HCl] = 2,8 M (Figure b.) (DP = 10%, t = 4 h, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage de 15 min)

Tableau 4-15 Concentrations résiduelles en Sn mesurées dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 après lixiviation en milieu acide en présence de HCl (pH < 0,5) en fonction du temps de réaction (T = 75°C, DP = 10%, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage)

| Temps (min) | Concentration résiduelle (mg/kg) | Rendement d'enlèvement (%) |
|-------------|----------------------------------|----------------------------|
| 30 | 203,4 ± 45,8 | 81,1 ± 4,3 |
| 60 | 272,3 ± 78,9 | 74,6 ± 7,3 |
| 120 | 160,4 ± 35,5 | 74,3 ± 18,7 |
| 180 | 268,0 ± 58,7 | 75,0 ± 5,5 |
| 240 | 1 439 ± 306 | - |
| Critère A | 5 | |
| Critère B | 50 | |
| Critère C | 300 | |
| Critère D | 1 500 | |
| | Plage B-C | |
| | Plage C-D | |
| | > D | |

Des pourcentages de solubilisation de Sn très élevés ont été obtenus entre 30 et 180 min de réaction, ils sont de l'ordre de 81,1% après 30 min (maximum de solubilisation) et de 74,3% après 2 h de lixiviation (minimum de solubilisation). Ces rendements de solubilisation permettent l'obtention de concentrations résiduelles en Sn inférieures au critère C. Ces teneurs varient entre un minimum de 160 ± 36 mg/kg et un maximum de concentration de l'ordre de 276 ± 201 mg/kg. D'après ces résultats, l'extraction de Sn est très favorable en présence d'acide chlorhydrique à température élevée, permettant d'obtenir des concentrations résiduelles très faibles et inférieures au critère C.

Les différentes recherches bibliographiques réalisées sur Sn et sur les méthodes de solubilisation de Sn présent dans les sols contaminés n'ont pas abouties à des études qui traitent de ce problème. Cependant, d'autres études réalisées sur l'extraction de Sn présents dans les déchets des équipements et des circuits électroniques et électriques ont montrés des résultats intéressants (Havlik *et al.*, 2014; Havlik *et al.*, 2010; Jha *et al.*, 2012). En effet, selon ces études, la solubilisation de Sn en présence de H₂SO₄ ou de HNO₃ n'est pas ou peu efficace, alors que la lixiviation en présence d'acide chlorhydrique ([HCl] = 5,5 M) s'avère favorable. En effet, Jha *et al.* (2012) ont obtenu un taux d'extraction de Sn de près de 95,97% après une lixiviation en présence d'acide chlorhydrique (5,5 M) durant 165 min à haute température (90°C) (Jha *et al.*, 2012). De même, selon Havlik *et al.* (2010), Sn présent dans le sol sous forme particulaire et sous forme d'oxyde (SnO) s'enlève facilement (entre 60% et 80%) suite à une lixiviation en présence de HCl (1 M) à 80°C après 3 h de réaction. Cependant, lorsque Sn est présent sous forme de SnO₂, la lixiviation devient difficile, voire impossible ($\Delta G^{\circ}_{80} = 243,023$ kJ/mol) (Havlik *et al.*, 2010).

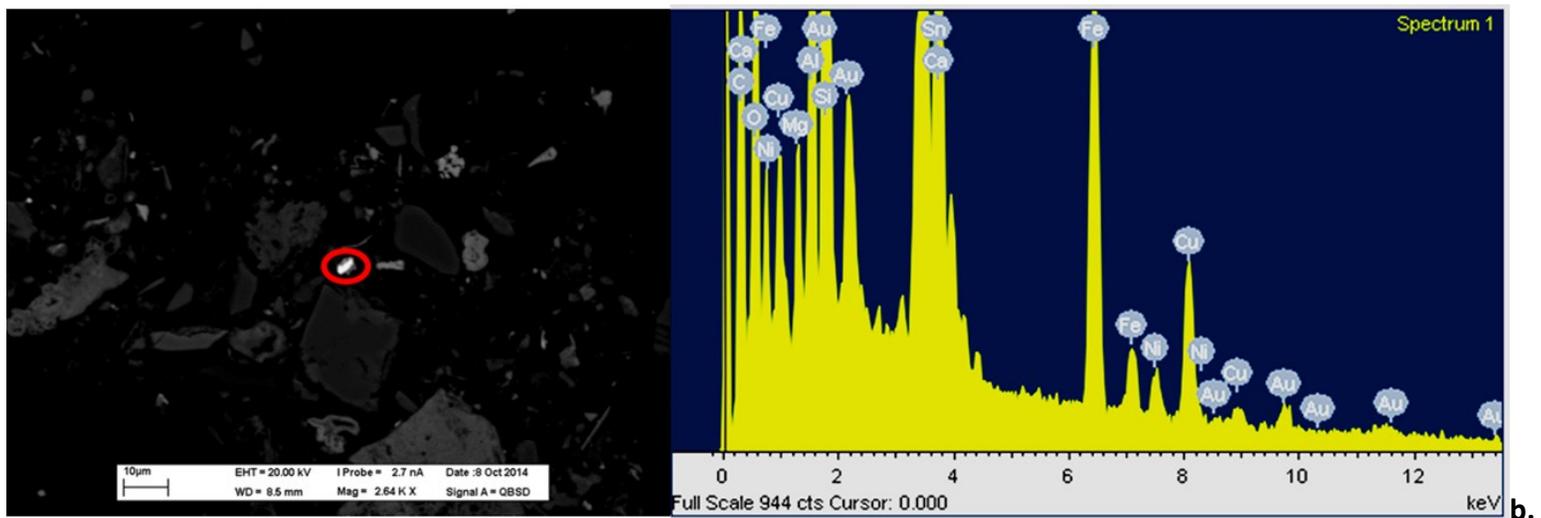
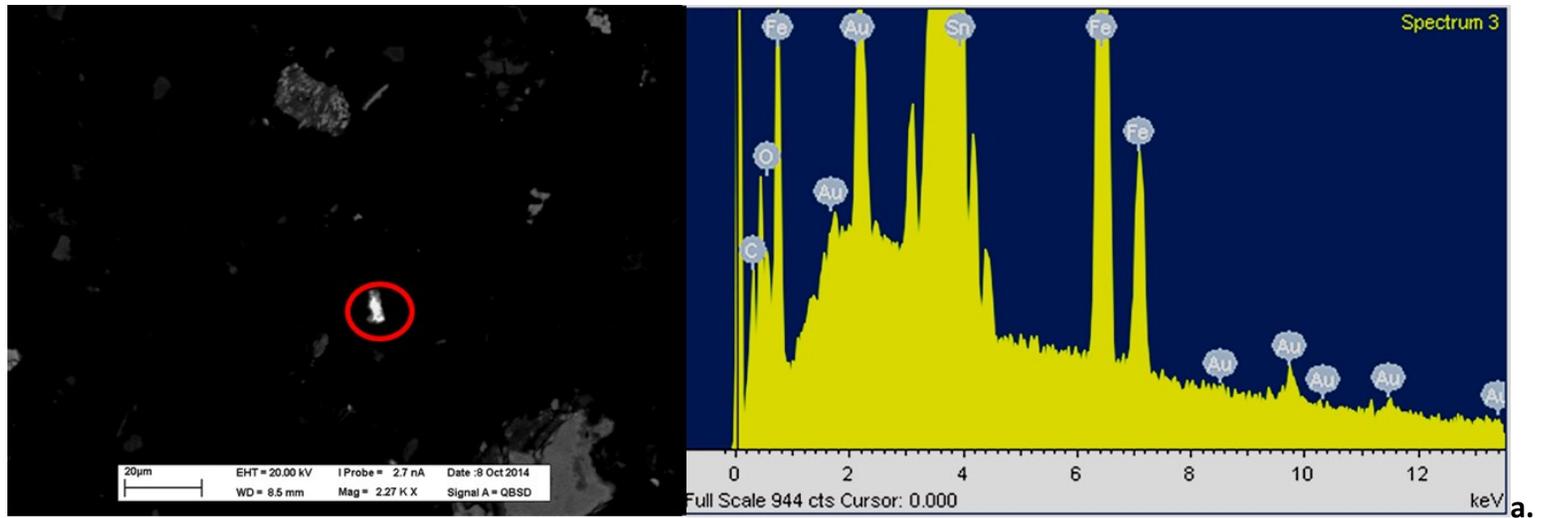
Malgré les bons rendements de solubilisation de Sn présent dans la fraction fine du sol CMR28 obtenus en présence d'acide chlorhydrique à haute température (75°C), cette méthode de traitement ne s'avère pas être économiquement intéressante, étant donné les coûts élevés de l'acide chlorhydrique (630 \$ par tonne de HCl à 100%) par rapport à celui de l'acide sulfurique (80 \$ par tonne de H₂SO₄ à 100%).

D'après les concentrations en H₂SO₄, en NaCl et en HCl requises pour la solubilisation de Sn, les coûts en produits chimiques sont estimés à 103 \$ pour traiter une tonne de sol en utilisant HCl (2,8 M), contre 35 \$/t de sol en utilisant H₂SO₄, auquel il faut ajouter le coût lié à l'utilisation de NaCl (8,75 \$/t de sol). De plus, la solubilisation de la totalité des métaux, et particulièrement de Sn, en présence de HCl nécessite l'augmentation de la température ($\geq 75^{\circ}\text{C}$), donc il faut fournir de l'énergie, ce qui entraîne également l'apparition de coûts supplémentaires. Le but du projet étant de trouver des méthodes de décontamination des sols efficaces et à moindres coûts, il est donc nécessaire de chercher d'autres modes d'extraction efficaces et moins coûteux pour l'enlèvement de Sn.

4.3.2 Performances de la séparation magnétique sur l'enlèvement de Sn

D'après la revue de littérature, la principale source de contamination en Sn dans les cendres d'incinération provient généralement des boîtes de conserve. Sn se trouve sous forme d'alliage connu sous le nom de fer-blanc une sorte d'alliage entre Sn et le fer qui constitue un revêtement protecteur pour les boîtes de conserve (SCF, 2013b).

Une étude au microscope électronique à balayage (MEB) nous a permis de détecter les formes sous lesquelles se trouve Sn dans le sol d'étude. La [Figure 4-10](#) et le [Tableau 4-16](#) illustrent différentes particules de Sn (particules en blanc ou gris clair) ainsi que leur composition détaillée. D'après les observations réalisées sur la fraction < 125 µm du sol CMR28 à l'aide d'un MEB équipé d'une sonde EDS, Sn se présente principalement sous forme d'oxyde lié au Fe. Il s'agit des petites particules constituées par un alliage de Sn plaqué contre du Fe provenant des boîtes de conserve, ayant des formes de paillettes ou de granules éparpillées partout dans le sol. D'après les pourcentages atomiques présentés dans le [Tableau 4-16](#), ces particules de Sn sont présentes dans la fraction < 125 µm du sol sous des formes qui ne correspondent pas à une composition de formes naturelles d'oxydes de Sn et de Fe ($\text{Fe}_a\text{Sn}_b(\text{CO}_3)_c$ ou SnO_a). Les faibles performances de solubilisation de Sn par lixiviation acide peuvent être dues au fait que Sn est présent sous forme d'un alliage avec les atomes de Fe.



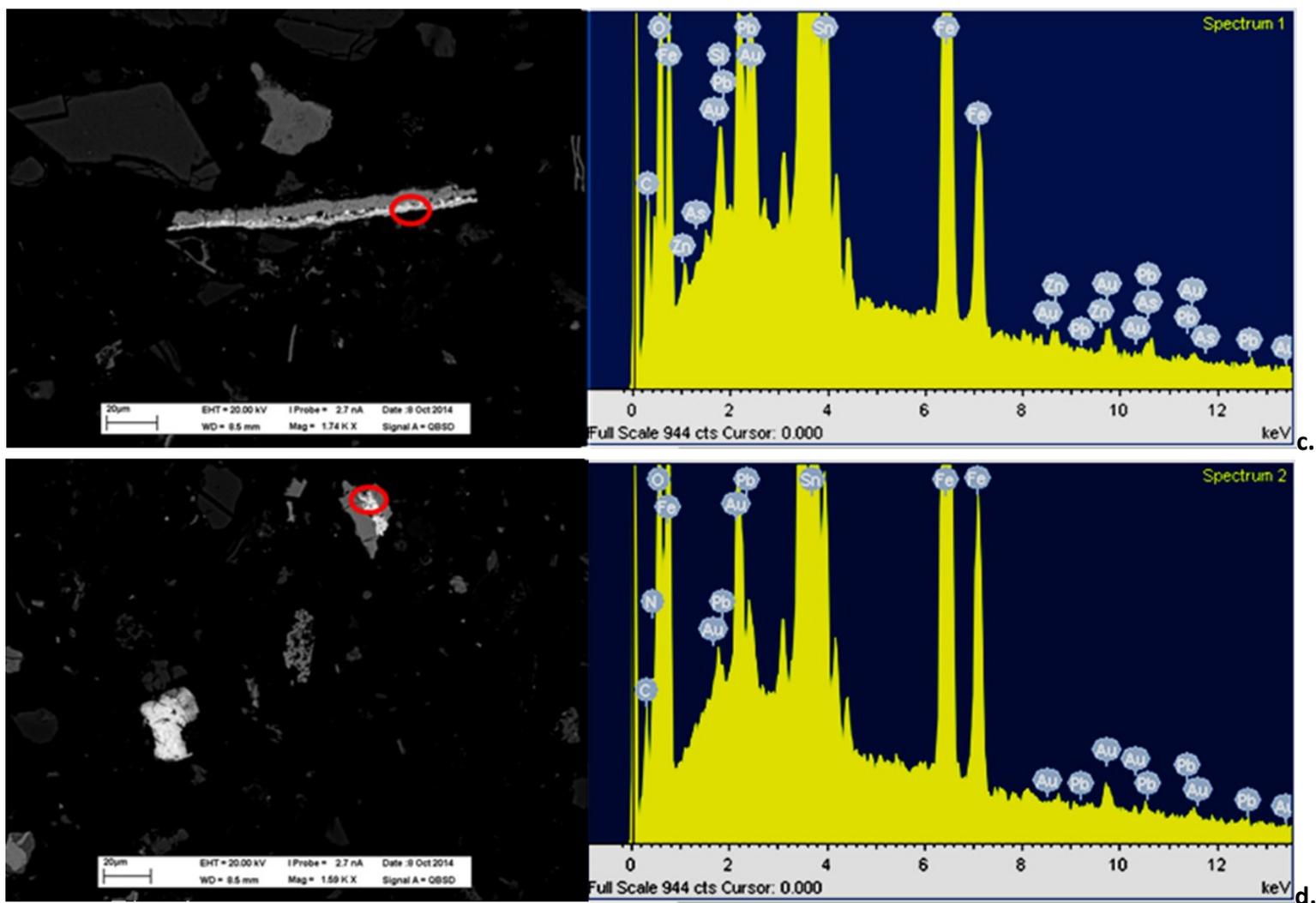


Figure 4-10 Observation MEB-EDS de différentes particules (a.: Particule 1, b.: Particule 2, c.: Particule 3 et d.: Particule 4) présentes dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

Tableau 4-16 Pourcentages massiques et atomiques des éléments présents dans différentes particules contenant de Sn et présentes dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 mesurés à l'aide d'un MEB équipé d'une sonde EDS

| Élément | Particule 1 | | Particule 2 | | Particule 3 | | Particule 4 | |
|---------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | % Massique | % Atomique |
| Al | - | - | 3,12 | 2,20 | - | - | - | - |
| C | 3,68 | 17,2 | 29,6 | 46,8 | 5,73 | 17,4 | 2,89 | 9,43 |
| Ca | - | - | 1,79 | 0,85 | - | - | - | - |
| Cu | - | - | 3,86 | 1,15 | - | - | - | - |
| Fe | 26,7 | 26,8 | 6,82 | 2,32 | 26,1 | 17,0 | 39,4 | 27,7 |
| O | 7,64 | 26,8 | 33,2 | 39,5 | 22,7 | 51,7 | 29,1 | 71,3 |
| Pb | - | - | - | - | 4,09 | 0,72 | 1,34 | 0,25 |
| Si | - | - | 5,87 | 3,97 | 0,48 | 0,62 | - | - |
| Sn | 62,0 | 29,3 | 13,9 | 2,23 | 40,3 | 12,4 | 34,5 | 11,4 |
| Zn | - | - | - | - | 0,50 | 0,29 | - | - |

Des essais de séparation magnétique ont été réalisés afin d'évaluer la performance d'enlèvement de Sn lié au Fe par application de la séparation magnétique. Les essais de séparation magnétique ont été réalisés en triplicata sur 50 g de sol (fraction < 125 µm) avec une densité de pulpe égale à 30%. Les concentrations résiduelles en métaux dans les fractions magnétique et non magnétique obtenues après séparation magnétique pour chacun des deux métaux (Sn et Fe) sont présentées à la [Figure 4-11](#). Les résultats de la séparation magnétique sont présentés à l'[Annexe 14](#) pour la totalité des métaux contaminants, sous forme de concentrations résiduelles (exprimées en mg/kg) mesurées dans les deux fractions magnétique et non magnétique obtenues en appliquant 4 intensités de courant (0,1 - 0,2 - 0,3 et 0,4 A).

D'après la [Figure 4-11](#), il est possible de remarquer que les concentrations, de chacun des deux métaux Sn et Fe, ont une tendance à se concentrer dans les fractions magnétiques contre une diminution des concentrations dans les fractions non magnétiques. D'après ces résultats, il semble que Sn suive le même comportement que celui du Fe, ce qui permet de confirmer que Sn est présent sous une forme liée au Fe dans la fraction fine du sol. Les concentrations en Sn obtenues dans les fractions non magnétiques sont presque identiques pour les quatre intensités de courant testées. Cependant, une concentration minimale est obtenue pour une intensité de courant 0,1 A (668 ± 82 mg/kg), ce qui correspond à un taux d'enlèvement de 37,8%. Bien que Sn lié au Fe ait été enlevé par application de la séparation magnétique, les concentrations résiduelles obtenues sont toujours supérieures au critère générique C (300 mg/kg). Ces résultats sont en accord avec les observations réalisées lors de l'étude réalisée par Mercier *et al.* (2002) sur la décontamination de sol aux prises avec une contamination par des cendres d'incinérateurs. En effet, selon les résultats obtenus par ces auteurs, la séparation magnétique permet d'enlever près de 30-40% de Sn présent dans les fractions grossières du sol pour des sols ayant une contamination initiale en Sn de 200 à 400 mg/kg.

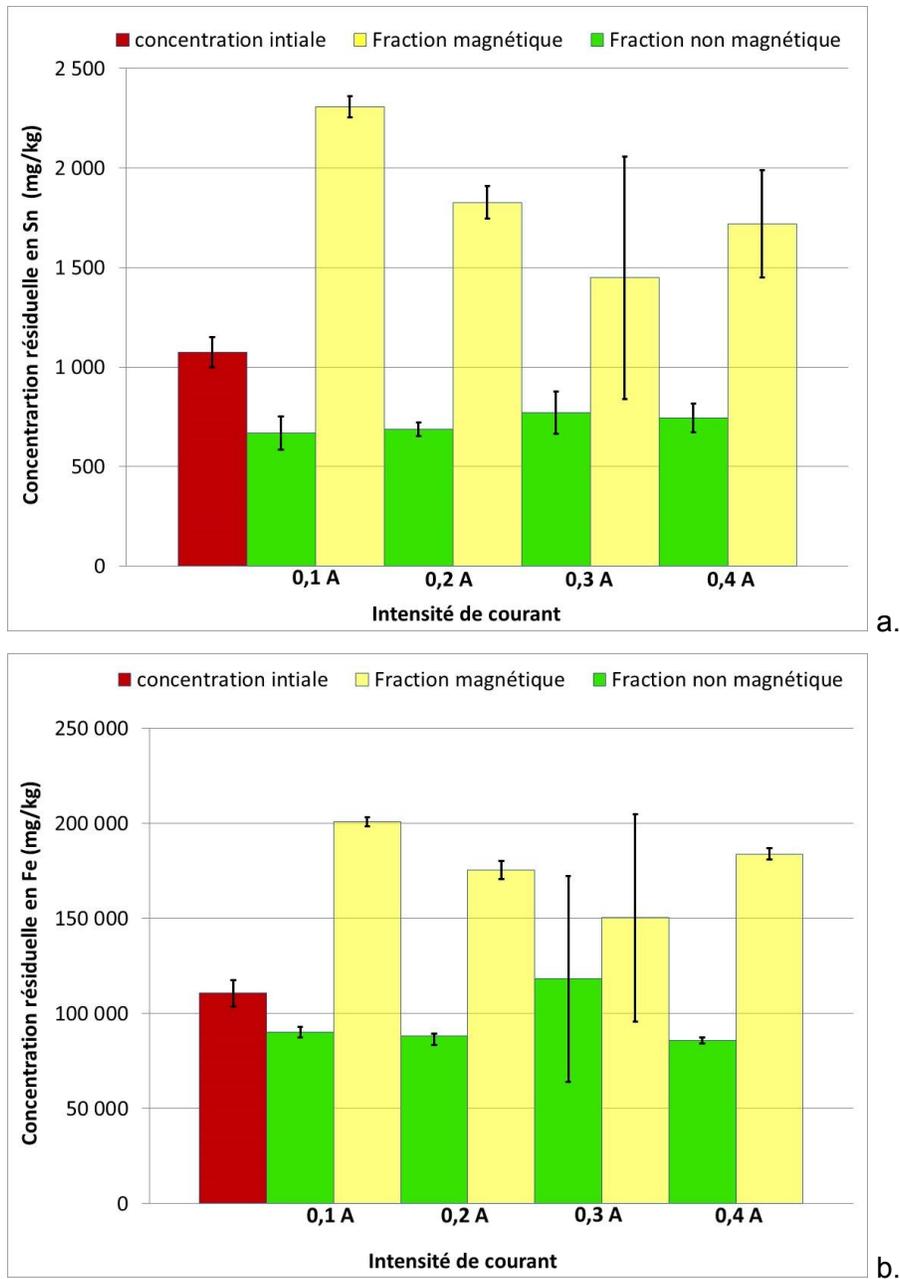


Figure 4-11 Concentrations résiduelles en Sn et en Fe mesurées dans le sol avant traitement par séparation magnétique ainsi que dans les fractions magnétiques (en jaune) et non magnétiques (vert) obtenues pour différentes intensités de courant (0,1 - 0,2 - 0,3 et 0,4 A)

Le [Tableau 4-17](#) présente les pourcentages de masses récupérées suite à la séparation magnétique de 50 g de sol avec une DP de 30%. D'après les résultats obtenus, les quantités de fraction non magnétique obtenues après séparation magnétique diminuent au fur et à mesure que l'intensité de courant appliquée augmente. Le meilleur pourcentage de récupération de la fraction décontaminée (fraction non magnétique) est celui qui correspond à la séparation magnétique en appliquant l'intensité de courant 0,1 A; il est égal à 74% de la masse initiale.

Tableau 4-17 Pourcentages des masses de sol récupérées pour les deux fractions: non magnétique et magnétique suite à la séparation magnétique réalisées pour différentes intensités de courant (0,1 - 0,2 - 0,3 et 0,4 A)

| Intensité de courant (A) | Équivalent en Gauss | Masse récupérée (%) | |
|--------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| | | Fraction non magnétique | Fraction magnétique |
| 0,1 | 58 | 74 | 24,8 |
| 0,2 | 100 | 64,2 | 34,6 |
| 0,3 | 135 | 65,6 | 33,4 |
| 0,4 | 170 | 63,8 | 34,6 |

4.3.3 Performances de la combinaison de la séparation magnétique et de la lixiviation acide (H₂SO₄ + NaCl) sur l'enlèvement de Sn

Les résultats des performances des essais de séparation magnétique sur l'enlèvement de Sn se sont avérés intéressants étant donné que le rendement d'enlèvement atteint est de près de $37,8 \pm 7,6\%$. Cependant, ils ne sont pas suffisants pour diminuer la concentration en Sn en-dessous du critère C. Les essais précédents ont mis en évidence que la lixiviation acide contribue aussi à la diminution de la concentration de cet élément chimique avec un rendement de solubilisation de l'ordre de $49,2 \pm 16,2\%$. Une combinaison entre la séparation magnétique et la lixiviation acide a donc été étudiée afin d'améliorer les rendements d'enlèvement et d'obtenir des concentrations résiduelles inférieures au critère C.

La Figure 4-12 présente les résultats issus des essais de la combinaison entre la séparation magnétique (en appliquant une intensité de courant de 0,1 A correspondant à 58 Gauss) et la lixiviation acide (H_2SO_4 à 0,45 M + NaCl à 3 M, $t = 4$ h, $T = 25^\circ C$ suivie d'un rinçage) de la fraction < 125 μm de sol CMR28. En effet, la Figure 4-12 présente les concentrations résiduelles en Sn avant et après le traitement du sol par séparation magnétique (avec 1 ou 2 passages) suivies ou précédées par une étape de lixiviation acide.

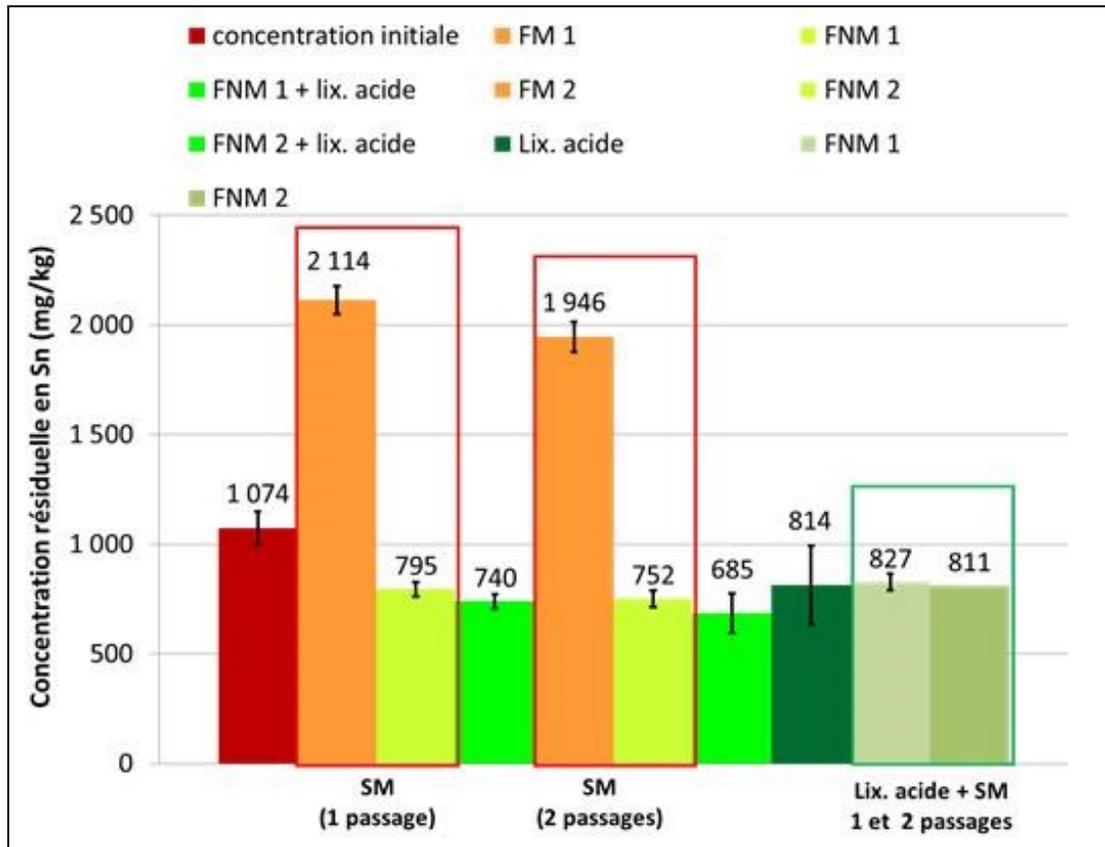


Figure 4-12 Concentrations résiduelles en Sn mesurées dans les fractions magnétiques (FM) et non magnétiques (FNM) avant et après la combinaison entre la séparation magnétique (SM) à une intensité de courant de 0,1 A et la lixiviation acide (Lix. Acide: H_2SO_4 à 0,45 M + NaCl à 3 M, $t = 4$ h, $T = 25^\circ C$ suivie d'un rinçage, fraction < 125 μm)

Les concentrations résiduelles en métaux (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) obtenues après les traitements par combinaison entre séparation magnétique et lixiviation acide ainsi que les pourcentages d'extraction correspondants sont illustrés dans le [Tableau 4-18](#). Les concentrations résiduelles obtenues pour les différents métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 suite à la combinaison de ces deux méthodes de traitement sont présentées à l'[Annexe 15](#).

D'après la [Figure 4-12](#), il est possible de constater que Sn se concentre dans la fraction magnétique étant donné qu'il est lié au Fe dans les particules contaminées du sol. La fraction non magnétique, qui représente environ 75% de la masse initiale du sol, montre des concentrations résiduelles en Sn comprises entre 795 ± 32 et 752 ± 39 mg/kg après 1 et 2 passages du sol dans le séparateur magnétique, respectivement. Le nombre de passages du sol dans le séparateur magnétique ne semble pas avoir d'influence sur les performances de décontamination. En effet, une augmentation du nombre de passage n'entraîne pas une amélioration importante sur l'enlèvement de Sn et du Fe.

Les concentrations en Sn obtenues en appliquant la lixiviation acide suivie de la séparation magnétique sont de l'ordre de 740 ± 32 et de 685 ± 90 mg/kg pour les essais réalisés avec 1 et 2 passages du sol dans le séparateur magnétique, respectivement. Il semble donc que la combinaison séparation magnétique + lixiviation acide n'améliore pas l'enlèvement de Sn ($[\text{Sn}]_f = 795 \pm 32$ mg/kg après SM1 versus 740 ± 32 mg/kg après SM1+Lix.Ac. et $[\text{Sn}]_f = 752 \pm 39$ mg/kg après SM2 versus 685 ± 90 mg/kg après SM2+Lix. Ac.). De plus, en inversant la séquence de traitement (lixiviation acide + séparation magnétique), les concentrations résiduelles en Sn obtenues sont passées de 781 ± 174 mg/kg suite à la lixiviation acide à 827 ± 39 mg/kg (Lix. Ac. + SM1) et à 811 ± 65 mg/kg (Lix. Ac. + SM2) après 1 et 2 passages du sol dans le séparateur magnétique, respectivement. Une légère augmentation de la concentration en étain suite au traitement par séparation magnétique. Cette légère augmentation peut être expliquée par l'erreur expérimentale ou du fait qu'après la séparation magnétique la fraction non magnétique ne représente qu'environ 75% de la masse initiale du sol et que, par conséquent, Sn résiduel se concentre légèrement dans la fraction non magnétique.

Tableau 4-18 Concentrations résiduelles et les pourcentages d'enlèvement des principaux métaux problématiques (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 suite à la combinaison de la séparation magnétique (intensité de courant de 0,1 A) et de la lixiviation acide (H₂SO₄ à 0,45 M + NaCl à 3 M, DP = 10%, t = 4 h T = 25°C suivie d'un rinçage de 15 Min)

| Méthodes de traitement | | Concentrations résiduelles (mg/kg) | | | | | Pourcentages d'extraction (%) | | | | |
|------------------------|--------------|------------------------------------|------------|-------------|-----------|-------------|-------------------------------|------------|------------|-------------|------------|
| | | Ba | Cu | Pb | Sn | Zn | Ba | Cu | Pb | Sn | Zn |
| SM + Lix. Ac. | | | | | | | | | | | |
| SM 1 | FNM | 2 486 ± 74 | 1 195 ± 21 | 3 632 ± 124 | 795 ± 32 | 4 319 ± 94 | 15,0 ± 2,5 | - | 0,8 ± 3,4 | 26,0 ± 3,0 | 4,0 ± 2,1 |
| | Lix. Ac. FNM | 72,1 ± 6,0 | 380 ± 5 | 1 021 ± 14 | 740 ± 32 | 1 125 ± 23 | 97,5 ± 0,2 | 66,8 ± 0,4 | 72,1 ± 0,4 | 31,1 ± 3,0 | 75,0 ± 0,5 |
| SM 2 | FNM | 2 114 ± 194 | 1 218 ± 28 | 3 732 ± 57 | 752 ± 39 | 4 418 ± 117 | 27,8 ± 6,6 | - | - | 30,0 ± 3,6 | 1,8 ± 2,6 |
| | Lix. Ac. FNM | 63,7 ± 4,3 | 381 ± 8 | 1 149 ± 14 | 685 ± 90 | 1 116 ± 28 | 97,8 ± 0,1 | 66,7 ± 0,7 | 68,6 ± 0,4 | 36,2 ± 8,4 | 75,2 ± 0,6 |
| Lix. Ac. + SM | | | | | | | | | | | |
| Lix. Ac. | | 60,4 ± 22,6 | 368 ± 29 | 1 059 ± 68 | 781 ± 174 | 1 157 ± 15 | 97,9 ± 0,8 | 67,8 ± 2,5 | 71,1 ± 1,9 | 27,3 ± 16,2 | 74,3 ± 0,3 |
| Lix. Ac. + SM 1 | FNM | 59,5 ± 3,7 | 371 ± 9 | 963 ± 24 | 827 ± 39 | 1 001 ± 26 | 98,0 ± 0,1 | 67,5 ± 0,8 | 73,7 ± 0,7 | 23,0 ± 3,6 | 77,8 ± 0,6 |
| Lix. Ac. + SM 2 | FNM | 55,8 ± 2,2 | 365 ± 9 | 963 ± 34 | 811 ± 65 | 988 ± 33 | 98,1 ± 0,1 | 68,1 ± 0,8 | 73,7 ± 0,9 | 24,5 ± 6,1 | 78,0 ± 0,7 |
| | Plage B-C | | | | | | | | | | |
| | Plage C-D | | | | | | | | | | |

Lix. Ac.: Lixiviation Acide

SM: séparation magnétique

SM 1: séparation magnétique – 1 passage

SM 2: séparation magnétique – 2 passages

FNM: Fraction non magnétique

Un test d'égalité des moyennes a été réalisé afin de comparer les rendements d'extraction obtenus après différents scénarios de traitement et de confirmer qu'il n'y a pas eu d'amélioration sur les rendements d'enlèvement de Sn en combinant la séparation magnétique et la lixiviation acide et inversement:

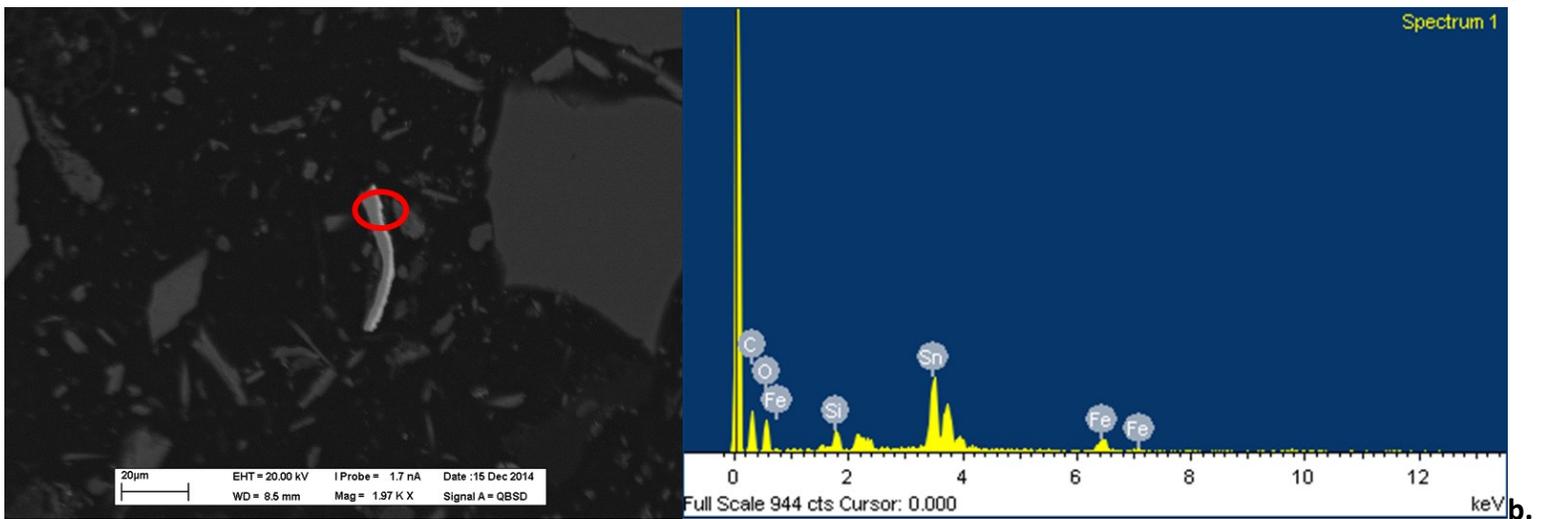
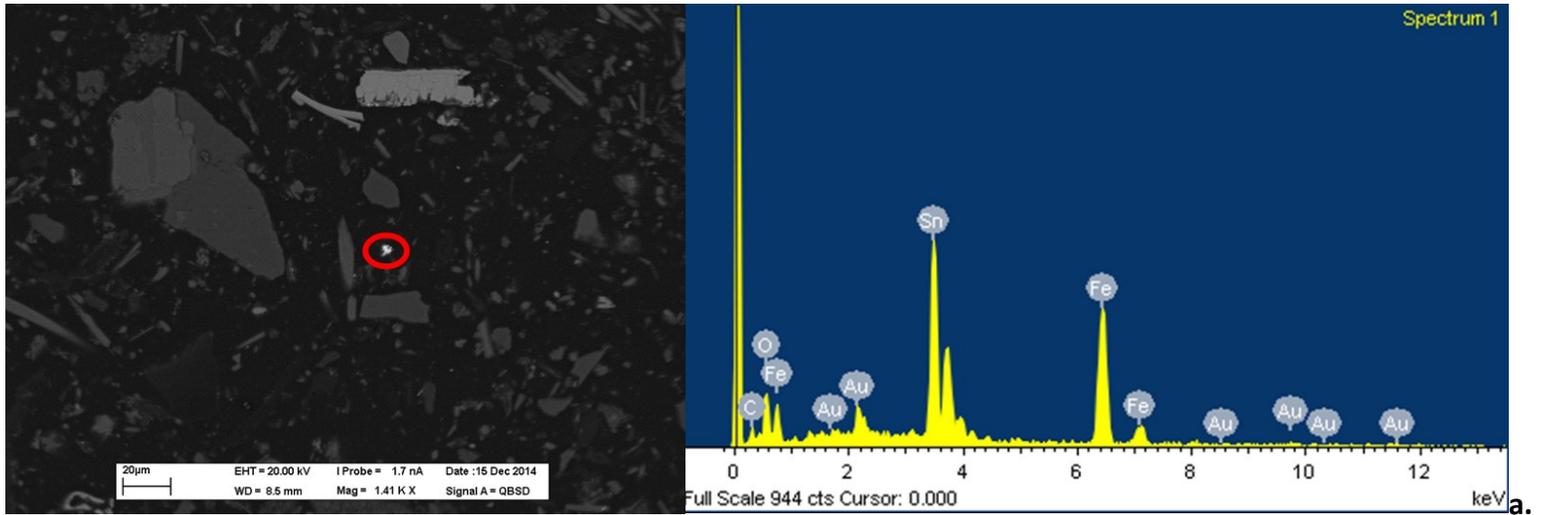
- Comparaison après lixiviation acide et après la combinaison entre la lixiviation acide et la séparation magnétique ;
- Comparaison après séparation magnétique et après la combinaison entre la séparation magnétique et la lixiviation acide.

Les détails des calculs sont présentés à l'[Annexe 16](#). Selon les calculs effectués, des valeurs de t Student de 0,45 - 0,28 - 2,25 et 1,28 ont été obtenues pour les rendements d'enlèvement de Sn lors des comparaisons des différents scénarios de traitement. Les valeurs obtenues sont visiblement inférieures à la valeur théorique de t pour un intervalle de confiance égale à 99% et pour un degré de liberté égale à 4 ($t_{\text{théorique}} = 3,747$). Ceci indique que les rendements moyens d'enlèvement de Sn sont identiques quel que soit le mode de traitement ou la combinaison de traitement utilisé. Il est possible de conclure que les combinaisons de ces traitements physique (séparation magnétique) et chimique (lixiviation en milieu acide) n'apportent aucune amélioration sur l'enlèvement de Sn.

Étant donné que la combinaison entre la lixiviation acide ($\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$) et la séparation magnétique n'améliore pas l'enlèvement de Sn, il est possible de déduire que Sn, qui existe sous forme liée au fer, s'enlève aussi bien par séparation magnétique que par lixiviation acide. Il est donc possible de supposer que Sn est soit présent sous une autre forme inattaquable soit difficilement accessible par la lixiviation chimique en présence d'acide sulfurique et de chlorure de sodium soit qu'il est solubilisé puis précipité de nouveau.

Afin d'essayer de trouver des explications sur l'inefficacité de la combinaison des méthodes de traitement physique et chimique sur l'enlèvement de Sn, une étude au microscope électronique à balayage (MEB) a été réalisée afin de détecter les formes sous lesquelles se trouve Sn dans le sol à l'étude après traitement par lixiviation acide (H_2SO_4 à 0,45 M + NaCl à 3 M, $t = 4$ h, $T = 25^\circ\text{C}$, DP = 10%).

La [Figure 4-13](#) présente les différentes particules contenant de Sn observées au MEB-EDS (Particule 5: [Figure 4-13a.](#), Particule 6: [Figure 4-13b.](#), Particule 7: [Figure 4-13c.](#) Particule 8: [Figure 4-13d.](#)). Le [Tableau 4-18](#) présente la composition détaillée (pourcentages massiques et atomiques) des particules de sol contenant de Sn présentes dans la fraction $< 125 \mu\text{m}$ après lixiviation en milieu acide. La matrice du sol est composée essentiellement de silice (Si) et de carbonates (C). Les particules de Sn ([Figures 4-13a., b. et c.](#)) sont composées principalement de Sn (couleur clair) plaqué contre le Fe (couleur gris) et d'oxygène et d'après le [Tableau 4-18](#), nous pouvons remarquer que ces éléments sont présents dans des proportions non naturelles, probablement sous formes d'alliages ($\text{Fe}_a\text{Sn}_b(\text{CO}_3)_c$, FeSn_dO_e ou SnO_f). Ces formes de Sn sont similaires aux formes observées avant le traitement. Il est donc possible d'en déduire que la lixiviation acide n'a pas attaqué toutes les particules de Sn présent sous forme d'alliage Fe-Sn et que la séparation magnétique ne permet pas également de récupérer la totalité des particules de Sn liées au Fe. De plus, il est possible de constater qu'aucun sulfate de Sn n'a été observé dans l'échantillon après traitement, laissant à penser que Sn présent dans le sol après traitement n'est pas lié à une précipitation de sulfate de Sn après la solubilisation de ce dernier en présence d'acide sulfurique. La [Figure 4-13d.](#) présente une autre forme de particules contenant de Sn dont la composition renferme principalement de Sn et de l'oxygène. Il s'agit d'un oxyde de Sn, peut-être la forme SnO_f qui une forme inattaquable par les acides (Havlik *et al.*, 2010).



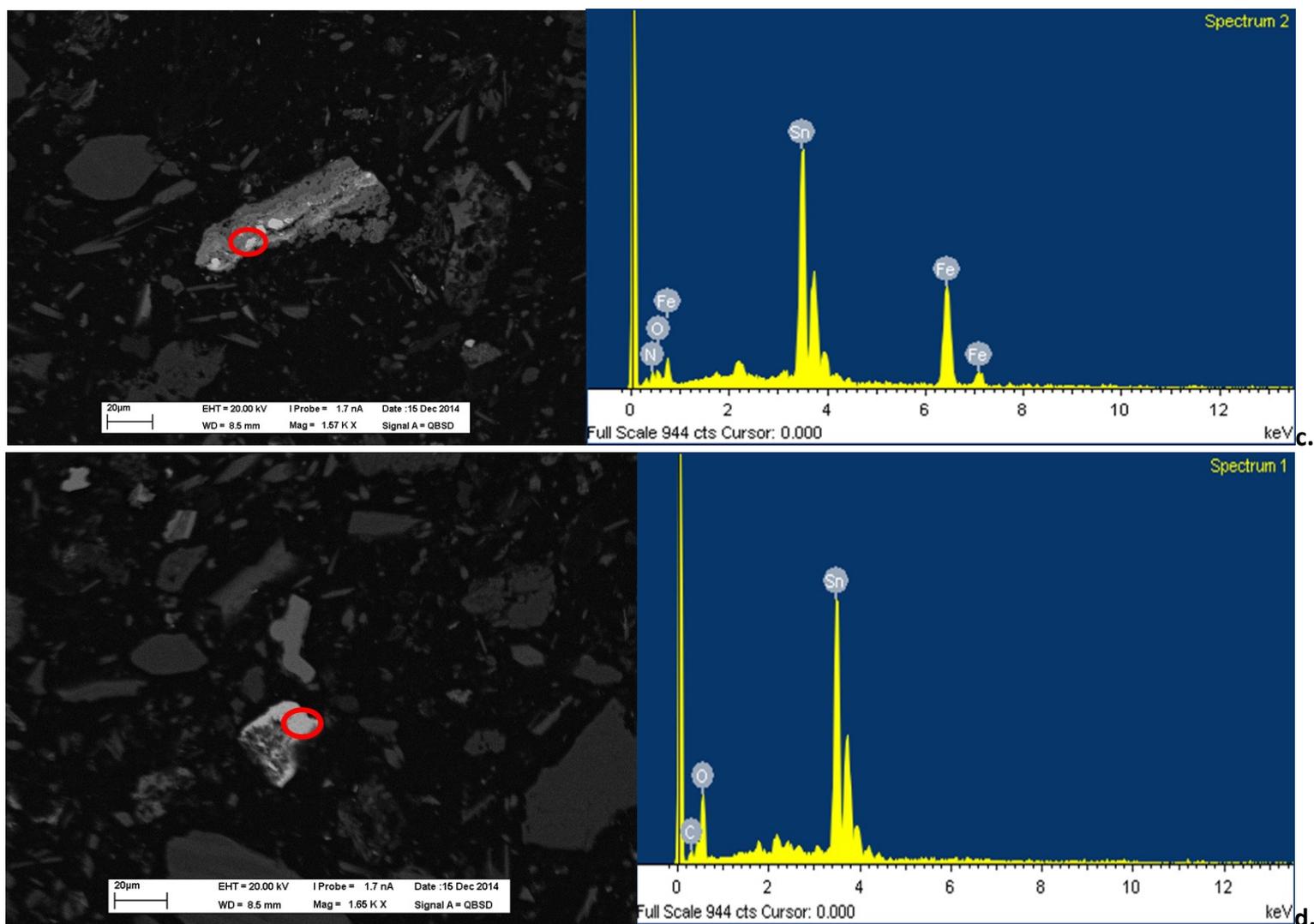


Figure 4-13 Observation MEB-EDS de différentes particules présentes dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 après traitement par lixiviation acide (H₂SO₄ (0,45 M) + NaCl (3 M), t = 4 h, T = 25°C et DP = 10% suivie par 1 étape de rinçage de 15 min)

Tableau 4-19 Pourcentages massiques et atomiques des éléments présents dans différentes particules contenant de Sn et présentes dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 mesurés à l'aide d'un MEB équipé d'une sonde EDS

| Élément | Particule 5 | | Particule 6 | | Particule 7 | | Particule 8 | |
|---------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | % Massique | % Atomique |
| C | 3,78 | 13,0 | 22,5 | 43,0 | - | - | 1,95 | 5,51 |
| O | 19,1 | 49,2 | 31,4 | 45,0 | 10,5 | 53,4 | 36,2 | 76,8 |
| Si | - | - | 2,69 | 2,20 | - | - | - | - |
| Fe | 30,1 | 22,2 | 6,41 | 2,64 | 31,0 | 44,9 | - | - |
| Sn | 41,8 | 14,5 | 37,1 | 7,17 | 66,0 | 45,1 | 61,9 | 17,7 |

4.4 Combinaison entre lixiviation acide et lixiviation basique

4.4.1 Performances de solubilisation des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28

Les essais de solubilisation en milieu basique des métaux présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 ne se sont pas avérés concluants alors que les essais de solubilisation en milieu acide se sont avérés très intéressants. L'un des principaux inconvénients de la solubilisation des métaux en milieu acide est la production de volumes importants d'effluents acides fortement concentrés en métaux. Ces effluents nécessitent une étape de traitement par précipitation (neutralisation) pour être recirculés dans le procédé de décontamination ou pour rencontrer les normes de rejet dans les égouts établis pour les villes de Québec et de Montréal (CMM, 2000; Ville de Québec, 2003). Des essais de décontamination ont été réalisés à plus grande échelle (200 g de sol dans 2 L de solution de lixiviation) en couplant la lixiviation acide à la lixiviation basique et inversement, afin de déterminer s'il était possible d'améliorer les performances de solubilisation de Sn et ce, sans nuire aux coûts de décontamination, étant donné que des solutions basiques sont requises pour le traitement des effluents produits lors du procédé de décontamination développé en milieu acide.

Le [Tableau 4-20](#) présente les résultats issus des essais de lixiviation acide (H_2SO_4 à 0,45 M + NaCl à 3 M) ainsi que des essais de combinaison entre la lixiviation acide et la lixiviation basique (NaOH à 0,45 M) réalisés à plus grande échelle (200 g de sol dans 2 L de solution de lixiviation).

lixiviation acide puis de la lixiviation basique, peuvent être expliqués par une re-précipitation des métaux solubilisés lors de la lixiviation acide.

De manière générale, les résultats obtenus mettent en évidence que la combinaison de la lixiviation basique (LB) et de la lixiviation acide (LA) ne permet pas d'améliorer la solubilisation des métaux présents (surtout Sn) dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 en comparaison avec la lixiviation acide (98,7% versus 97,9% pour Ba; 70,4% versus 67,8% pour Cu; 71,9% versus 71,1% pour Pb; 20,9% versus 27,2% pour Sn et 67% versus 74,3% pour Zn pour les essais LB+LA et LA, respectivement).

Selon les résultats obtenus au cours des différents essais de décontamination réalisés, une seule étape de lixiviation acide en présence d'acide sulfurique (0,45 M) et de chlorure de sodium (3 M) semble être la méthode la plus prometteuse pour la décontamination de la fraction < 125 µm du sol CMR28. Cependant, les performances pour l'enlèvement de Sn sont assez faibles et ne permettent pas de rencontrer le critère C pour cette fraction. Cependant, un projet de doctorat est actuellement en cours pour développer des méthodes physiques de traitement des fractions grossières du sol CMR28. Les résultats encourageants obtenus par cet étudiant au doctorat et ceux obtenus au cours de ce projet de maîtrise laissent à penser que lors de la recombinaison de la fraction fine décontaminée par lixiviation acide et des fractions grossières décontaminées par des méthodes physiques, le sol CMR28 devrait rencontrer le critère C.

4.4.2 Disponibilités des métaux présents dans le sol après décontamination

La disponibilité des métaux résiduels présents dans la fraction < 125 µm après traitement par lixiviation chimique a été évaluée à l'aide du test TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) et du test à l'eau. Le test TCLP a été réalisé sur le sol décontaminé (pH acide) et sur sol traité et neutralisé (pH neutre obtenu en utilisant de la chaux) à l'aide d'une solution d'acide acétique préparée à pH = 4,93 (car le pH obtenu suite au prétest est égale à 0,79 < 5).

Les résultats de ces tests permettant d'évaluer la disponibilité du Ba, du Cu, du Pb, du Sn et du Zn présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 après décontamination sont présentés dans le [Tableau 4-21](#).

Tableau 4-21 Concentrations moyennes en métaux (mg/L) mesurées dans les lixiviats issus des tests TCLP et des tests à l'eau avant et après lixiviation acide (H₂SO₄ à 0,45 M + NaCl à 3 M, t = 4 h, DP = 10% , T = 25°C)

| Tests | | Concentrations en métaux (mg/L) | | | | |
|--------------------------|------------|---------------------------------|------|------|------|------|
| | | Ba | Cu | Pb | Sn | Zn |
| Sol initial | Test à eau | 0,22 | 0,03 | 0,02 | 0,00 | 0,04 |
| | TCLP | 2,17 | 0,20 | 0,30 | - | 10,6 |
| Sol traité | Test à eau | 0,13 | 1,47 | 3,35 | - | 26,2 |
| | TCLP | 0,16 | 0,21 | 0,94 | - | 20,6 |
| Sol traité et neutralisé | Test à eau | 0,14 | 0,79 | 0,15 | - | 0,44 |
| | TCLP | 0,11 | 0,19 | 0,40 | - | 0,55 |

Dans un premier, il est possible de remarquer que Sn n'est pas lixivié ni par le test TCLP (pH acide), ni par le test à eau (pH neutre). Son extraction a été difficile par lixiviation acide et sa disponibilité reste toujours limitée et même nulle dans les lixiviats issus des tests à l'eau et TCLP. Par conséquent, il est possible de conclure que le procédé de décontamination n'a pas rendu Sn plus disponible.

Pour le Ba et le Pb, les valeurs limites réglementaires pour le test TCLP sont fixées à 100 mg/L pour le Ba et à 5 mg/L pour le Pb (MDDELCC, 2014a). Les valeurs de disponibilité des métaux obtenues, suite aux tests TCLP, pour les deux métaux sont bien inférieures aux valeurs limites définies par les normes, pour le sol avant et après décontamination. Selon les résultats obtenus, les teneurs en Ba mesurées dans les lixiviats issus du test TCLP sont plus faibles dans le sol traité (0,16 mg/L) et dans le sol traité et neutralisé (0,11 mg/L) que dans le sol initial (2,17 mg/L). Cette diminution est due au fait que la décontamination du sol pour le Ba a été presque totale.

Cependant, une augmentation des concentrations en Pb dans les lixiviats issus du test TCLP est observée. En effet, les teneurs en Pb augmentent de 0,30 mg/L pour le sol initial à 0,94 mg/L pour le sol après décontamination, mais ces concentrations respectent toujours la norme (5 mg/L). L'augmentation de la concentration en Pb peut être liée au fait que le traitement du sol (qui est devenu très acide) a rendu ce métal légèrement plus disponible et plus mobile, surtout qu'il est toujours présent en de fortes concentrations dans le sol décontaminé (concentration en Pb correspond au critère C). Alors que la teneur mesurée en Pb suite au test TCLP du sol traité et neutralisé est égale à 0,40 mg/L, une valeur inférieure à celles obtenues pour le sol décontaminé et non neutralisé (0,94 mg/L).

Pour le Cu et le Zn, la disponibilité de ces deux métaux, suite aux tests TCLP, est plus importante dans les lixiviats pour le sol traité (0,21 mg/L pour le Cu et 20,63 mg/L pour le Zn) que pour le sol initial (0,20 mg/L pour Cu et 10,62 mg/L pour Zn). Ces augmentations nous permettent de déduire que le traitement par lixiviation acide a rendu ces métaux plus mobiles dans le sol décontaminé. Cependant, les teneurs de ces deux métaux sont beaucoup moins importantes dans les lixiviats du sol traité et neutralisé (0,19 mg/L pour le Cu et 0,55 mg/L pour le Zn) par rapport aux concentrations du sol initial et traité. La disponibilité des métaux est devenue très limitée grâce à l'utilisation de la chaux qui a entraîné la neutralisation du sol.

Quant aux tests à l'eau, la disponibilité des métaux est plus importante pour le sol traité pour l'ensemble des métaux, excepté pour le Ba. En effet, le test à eau réalisé pour le sol déjà traité par lixiviation acide et le test à l'eau peut être confondu avec un rinçage du sol qui extrait davantage les métaux, ce qui explique ces fortes teneurs obtenues de l'ordre de 1,47 - 3,35 et 26,21 mg/L pour le Cu, le Pb et le Zn, respectivement. Mais la disponibilité de l'ensemble des métaux est limitée pour le sol traité et neutralisé. Des concentrations faibles de l'ordre de 0,79 mg/L pour le Cu, de 0,15 mg/L pour le Pb et de 0,44 mg/L pour le Zn ont été enregistrées et sont le résultat de la neutralisation du sol.

Les résultats détaillés des tests TCLP et des tests à l'eau réalisés en triplicata pour tous les métaux problématiques présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 sont présentés à l'[Annexe 17](#).

4.5 Traitement des effluents

Des essais de traitement des lixiviats acides et basiques obtenus après l'application du procédé de décontamination de la fraction fine < 125 µm du sol CMR28 par combinaison entre lixiviation basique et acide ont été réalisés en mélangeant les effluents basiques (pH = 13,4) et acides (pH = 0,55) fortement concentrés en métaux. De même des essais de traitement des effluents acides obtenus suite à la lixiviation acide seulement ($[H_2SO_4] = 0,45$ M en présence de $[NaCl] = 3$ M, $t = 4$ h, DP = 10% et $T = 25$ °C) a été évalué également en utilisant l'hydroxyde de sodium ($[NaOH] = 0,45$ M). Ces différents essais de précipitation ont été appliqués afin de réduire les teneurs en contaminants inorganiques jusqu'aux concentrations acceptables dans le but de rejeter les effluents dans les égouts municipaux et de choisir la meilleure méthode de traitement.

4.5.1 Caractérisation des effluents basique et acide

Le [Tableau 4-22](#) présente les teneurs en Ba, en Cu, en Pb, en Sn et en Zn mesurées dans les effluents issus de la décontamination de la fraction < 125 µm du sol CMR28 en premier lieu par lixiviation basique ($[NaOH] = 0,45$ M) suivie par la lixiviation du même sol récupéré en milieu acide ($[H_2SO_4] = 0,45$ M et $[NaCl] = 3$ M).

Tableau 4-22 Concentrations (mg/L) en métaux présents dans les effluents basique et acide issus de la décontamination de la fraction < 125 µm du sol CMR28 suite au traitement par combinaison lixiviation basique ([NaOH] = 0,45 M) suivie par lixiviation acide ([H₂SO₄] = 0,45 M et [NaCl] = 3M) (DP = 10%, t = 4 h et T = 25 °C)

| Métaux | Concentrations (mg/L) | | Normes de rejet de la Ville de Québec (mg/L) | |
|--------|----------------------------|-------------------------------|--|-------------|
| | Effluent acide (pH = 0,55) | Effluents basique (pH = 13,4) | Réseaux d'égout | Cours d'eau |
| Ba | 0,16 | 0,03 | - | 1 |
| Cu | 56,6 | 12,1 | 5 | 1 |
| Pb | 213 | 3,79 | 2 | 0,1 |
| Sn | 22,5 | 1,46 | 5 | 1 |
| Zn | 247 | 14,7 | 10 | 1 |

D'après les résultats obtenus, les teneurs en Ba, en Cu, en Pb, en Sn et en Zn mesurées dans les effluents sont très élevées et variables (en fonction de l'agent de lixiviation utilisé); limitant le potentiel de recirculation des effluents dans le procédé de décontamination et interdisant le rejet dans les égouts municipaux de la Ville de Québec (concentrations en métaux supérieures aux concentrations limites définies par la Ville de Québec).

La composition détaillée de l'effluent basique récupéré suite à la première étape du procédé de décontamination par combinaison entre lixiviation basique et acide est présenté dans le [Tableau 4-23](#).

Les concentrations de ces métaux ont été utilisées par la suite pour la détermination des différentes formes chimiques sous lesquelles les métaux problématiques sont solubilisés dans le lixiviat basique (pH = 13,4) à l'aide du logiciel MINEQL+ (Version 4.6). Les aspects chimiques de l'ensemble des métaux Ba, Cu, Pb, Sn et Zn sont présentés dans le [Tableau 4-24](#). Selon la simulation MINEQL+, les métaux se présentent principalement sous formes d'hydroxydes. En effet, le Ba se trouve sous forme de Ba(OH)⁺ (52,5%) et sous forme ionique Ba²⁺ (47,5%). Le Cu se présente sous les deux formes Cu(OH)₃⁻ (33,4%) et Cu(OH)₄²⁻ (66,5%). Pour le Pb et le Zn, ils se trouvent majoritairement sous forme de Pb(OH)₄²⁻ (98,4%) et Zn(OH)₄²⁻ (91%).

Tableau 4-23 Composition chimique des effluents produits lors de la lixiviation basique (NaOH à 0,45 M, DP = 10%, t = 4 h et T = 25°C, fraction < 125 µm)

| Éléments | Concentration massique (mg/L) | Concentration molaire (mol/L) | Équivalent en Charges (+) | Équivalent en Charges (-) |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Al ³⁺ | 251 | $9,30 \times 10^{-3}$ | 279×10^{-4} | |
| Ba ²⁺ | 0,04 | $2,76 \times 10^{-7}$ | $5,53 \times 10^{-7}$ | |
| Ca ²⁺ | 8,10 | $2,02 \times 10^{-4}$ | $4,04 \times 10^{-4}$ | |
| Cd ²⁺ | - | - | - | |
| Co ²⁺ | - | - | - | |
| Cr ³⁺ | 0,40 | $7,35 \times 10^{-6}$ | $22,1 \times 10^{-6}$ | |
| Cu ²⁺ | 12,1 | $1,90 \times 10^{-4}$ | $3,80 \times 10^{-4}$ | |
| Fe ³⁺ | 2,45 | $4,40 \times 10^{-5}$ | $1,30 \times 10^{-4}$ | |
| K ⁺ | 17,2 | $4,40 \times 10^{-4}$ | $4,40 \times 10^{-4}$ | |
| Mg ²⁺ | 0,24 | $9,90 \times 10^{-6}$ | $19,8 \times 10^{-6}$ | |
| Mn ²⁺ | 0,33 | $5,97 \times 10^{-6}$ | $12,0 \times 10^{-6}$ | |
| Na ⁺ | 9 295 | 0,40 | $4 043 \times 10^{-4}$ | |
| Ni ²⁺ | 0,43 | $7,30 \times 10^{-6}$ | $14,6 \times 10^{-6}$ | |
| PO ₄ ³⁻ | 23,4 | $7,55 \times 10^{-4}$ | | $22,6 \times 10^{-4}$ |
| Pb ²⁺ | 3,80 | $1,83 \times 10^{-5}$ | $36,6 \times 10^{-6}$ | |
| SO ₄ ²⁻ | 76,0 | $2,40 \times 10^{-3}$ | | $47,40 \times 10^{-4}$ |
| Sn ²⁺ | 1,46 | $1,23 \times 10^{-5}$ | $24,7 \times 10^{-6}$ | |
| Zn ²⁺ | 14,7 | $2,25 \times 10^{-4}$ | $4,50 \times 10^{-4}$ | |
| Cl ⁻ | 14 535 | 0,41 | | $4 100 \times 10^{-4}$ |
| H ⁺ | $4,00 \times 10^{-11}$ | $4,00 \times 10^{-14}$ | $4,00 \times 10^{-14}$ | |

Tableau 4-24 Formes chimiques sous lesquelles les métaux sont présents dans le lixiviat basique (pH = 13,4) selon le logiciel MINEQL+ (Version 4.6)

| Métaux | Concentration (mol/L) | Distribution% |
|-----------------------------------|-------------------------|---------------|
| Baryum | | |
| Ba ²⁺ | 1,31 x 10 ⁻⁷ | 47,5 |
| Ba(OH) ⁺ | 1,45 x 10 ⁻⁷ | 52,5 |
| Total | 2,76 x 10 ⁻⁷ | 100 |
| Cuivre | | |
| Cu(OH) ₃ ⁻ | 6,35 x 10 ⁻⁵ | 33,4 |
| Cu(OH) ₄ ²⁻ | 1,26 x 10 ⁻⁴ | 66,5 |
| Total | 1,90 x 10 ⁻³ | 100 |
| Plomb | | |
| Pb(OH) ₃ ⁻ | 2,91 x 10 ⁻⁷ | 1,60 |
| Pb(OH) ₄ ²⁻ | 1,80 x 10 ⁻⁵ | 98,4 |
| Total | 1,83 x 10 ⁻⁵ | 100 |
| Étain | | |
| HSnO ₂ ⁻ | 9,65 x 10 ⁻⁶ | 78,5 |
| Sn(OH) ₃ ⁻ | 2,65 x 10 ⁻⁶ | 21,5 |
| Total | 1,23 x 10 ⁻⁵ | 100 |
| Zinc | | |
| Zn(OH) ₄ ²⁻ | 2,04 x 10 ⁻⁴ | 91,0 |
| Zn(OH) ₃ ⁻ | 2,02 x 10 ⁻⁵ | 9,00 |
| Total | 2,24 x 10 ⁻⁴ | 100 |

De même, la composition détaillée des effluents acides générés suite à l'application du procédé de décontamination développé (combinaison lixiviation basique suivie par lixiviation acide) est présentée dans le [Tableau 4-25](#). La plupart des charges positives proviennent principalement de Na⁺, H⁺ et Fe³⁺, alors que les ions chlorure (Cl⁻) et les ions sulfate (SO₄²⁻) représentent les sources majoritaires de charges négatives.

Tableau 4-25 Composition chimique des effluents produits lors de la lixiviation acide (H₂SO₄ à 0,45 M et NaCl à 3 M, DP = 10%, t = 4 h et T = 25°C, fraction < 125 µm)

| Éléments | Concentration massique (mg/L) | Concentration molaire (mol/L) | Équivalent en Charges (+) | Équivalent en Charges (-) |
|-------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Al ³⁺ | 757 | 2,81 x 10 ⁻² | 8,42 x 10 ⁻² | |
| Ba ²⁺ | 0,16 | 1,16 x 10 ⁻⁶ | 2,32 x 10 ⁻⁶ | |
| Ca ²⁺ | 1 061 | 2,65 x 10 ⁻² | 5,3 x 10 ⁻² | |
| Cd ²⁺ | 0,59 | 5,23 x 10 ⁻⁶ | 0,10 x 10 ⁻⁴ | |
| Co ²⁺ | 1,33 | 2,25 x 10 ⁻⁵ | 0,45 x 10 ⁻⁴ | |
| Cr ³⁺ | 54,3 | 1,04 x 10 ⁻³ | 31,3 x 10 ⁻⁴ | |
| Cu ²⁺ | 56,62 | 8,91 x 10 ⁻⁴ | 17,9 x 10 ⁻⁴ | |
| Fe ³⁺ | 2 181 | 3,91 x 10 ⁻² | 1,17 x 10 ⁻¹ | |
| K ⁺ | 159 | 4,07 x 10 ⁻³ | 40,8 x 10 ⁻⁴ | |
| Mg ²⁺ | 314 | 1,29 x 10 ⁻² | 258 x 10 ⁻⁴ | |
| Mn ²⁺ | 167 | 3,04 x 10 ⁻³ | 60,8 x 10 ⁻⁴ | |
| Na ⁺ | 67 645 | 2,94 | 29 424 x 10 ⁻⁴ | |
| Ni ²⁺ | 12,1 | 2,07 x 10 ⁻³ | 4,13 x 10 ⁻⁴ | |
| PO ₄ ³⁻ | 342 (P) | 1,11 x 10 ⁻² | | 33,2 x 10 ⁻³ |
| Pb ²⁺ | 213 | 10,28 x 10 ⁻⁴ | 20,6 x 10 ⁻⁴ | |
| SO ₄ ²⁻ | 9 669 (S) | 3,02 x 10 ⁻¹ | | 6,031 x 10 ⁻¹ |
| Sn ²⁺ | 22,5 | 1,90 x 10 ⁻⁴ | 3,80 x 10 ⁻⁴ | |
| Zn ²⁺ | 247 | 3,77 x 10 ⁻³ | 7,54 x 10 ⁻³ | |
| Cl ⁻ | 104 223 | 2,94 | | 2,94 |
| H ⁺ | 468 | 0,47 | 4 677 x 10 ⁻⁴ | |

Par la suite, le logiciel MINEQL+ (Version 4.6) nous a permis d'identifier les différentes formes sous lesquelles les métaux contaminants (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) sont présents dans les effluents issus de la décontamination du sol par lixiviation chimique. Ces métaux sont présents sous différentes espèces chimiques dans le lixiviat acide généré, dont le pH est de 0,55. La forme et la spéciation de ces métaux sont présentées dans le [Tableau 4-26](#), pour deux cas différents: soit en considérant la formation de précipités solides au cours du temps ou en négligeant ces formations.

Selon la simulation MINEQL réalisée sur l'effluent acide généré lors de la lixiviation acide, le Ba est présent dans l'effluent sous forme ionique (Ba^{2+}) seulement (100%). Cependant, au cours du temps, le logiciel indique que 98,6% du Ba précipite sous forme de BaSO_4 (barytine). Le Cu se présente principalement sous formes aqueuses de CuCl_2 (40,2%) et de CuCl^+ (41,1%) et dans des proportions moins importantes sous formes de Cu^{2+} (9,1%), CuSO_4 (8,5%) et CuCl_3^- (1,1%). Il n'y a pas de formation de précipités pour le Cu présent dans les effluents acides issus du procédé de décontamination. Concernant le Pb et le Zn, ils sont présents majoritairement sous formes de chlorocomplexes solubles. Le Pb se présente sous forme de PbCl_2 (27,3%), PbCl_3^- (30,7%), PbCl_4^{2-} (39,8%) et en faibles proportions sous forme PbCl^+ (2,2%). Pour le Zn, il est présent sous forme de ZnCl_4^{2-} (47,4%), de ZnCl_3^- (33,5%), de ZnCl_2 (14,9%) et de ZnCl^+ (3,3%). Les formes solubles de Sn présentes dans le lixiviat sont SnCl_2 (80,2%), SnCl_3^- (15,2%) et SnCl^+ (4,6%); cependant, au cours du temps, il précipite totalement sous forme de sulfate de Sn, SnSO_4 .

Tableau 4-26 Formes chimiques sous lesquelles les métaux sont présents dans le lixiviat acide (pH = 0,55) selon le logiciel MINEQL+ (Version 4.6)

| Métaux | Absence des précipités solides | | Présence des précipités solides | |
|---------------------------------|--------------------------------|---------------|---------------------------------|---------------|
| | Concentration (mol/L) | Distribution% | Concentration (mol/L) | Distribution% |
| Baryum | | | | |
| Ba ²⁺ | 1,94 x 10 ⁻⁶ | 100 | 2,66 x 10 ⁻⁸ | 1,40 |
| BaSO ₄ (Barytine) | - | - | 1,91 x 10 ⁻⁶ | 98,6 |
| Total | 1,94 x 10⁻⁶ | 100 | 1,94 x 10⁻⁶ | 100 |
| Cuivre | | | | |
| Cu ²⁺ | 1,04 x 10 ⁻⁴ | 9,10 | 1,01 x 10 ⁻⁴ | 9,20 |
| CuCl ₃ ⁻ | 1,21 x 10 ⁻⁵ | 1,10 | 1,17 x 10 ⁻⁵ | 1,10 |
| CuCl ₂ (aq) | 4,59 x 10 ⁻⁴ | 40,2 | 4,44 x 10 ⁻⁴ | 40,4 |
| CuCl ⁺ | 4,68 x 10 ⁻⁴ | 41,1 | 4,52 x 10 ⁻⁴ | 41,0 |
| CuSO ₄ (aq) | 9,72 x 10 ⁻⁵ | 8,50 | 9,11 x 10 ⁻⁵ | 8,30 |
| Total | 1,14 x 10⁻³ | 100 | 1,14 x 10⁻³ | 100 |
| Plomb | | | | |
| PbCl ₂ (aq) | 3,55 x 10 ⁻⁴ | 27,3 | 3,55 x 10 ⁻⁴ | 27,3 |
| PbCl ⁺ | 2,81 x 10 ⁻⁵ | 2,20 | 2,81 x 10 ⁻⁵ | 2,20 |
| PbCl ₃ ⁻ | 4,00 x 10 ⁻⁴ | 30,7 | 4,00 x 10 ⁻⁴ | 30,7 |
| PbCl ₄ ²⁻ | 5,17 x 10 ⁻⁴ | 39,8 | 5,17 x 10 ⁻⁴ | 39,8 |
| Total | 1,30 x 10⁻³ | 100 | 1,30 x 10⁻³ | 100 |
| Étain | | | | |
| SnSO ₄ | - | - | 2,41 x 10 ⁻⁴ | 100 |
| SnCl ₂ (aq) | 1,93 x 10 ⁻⁴ | 80,2 | - | - |
| SnCl ⁺ | 1,11 x 10 ⁻⁵ | 4,60 | - | - |
| SnCl ₃ ⁻ | 3,66 x 10 ⁻⁵ | 15,2 | - | - |
| Total | 2,41 x 10⁻⁴ | 100 | 2,41 x 10⁻⁴ | 100 |
| Zinc | | | | |
| ZnCl ₃ ⁻ | 16,4 x 10 ⁻⁴ | 33,5 | 16,4 x 10 ⁻⁴ | 33,5 |
| ZnCl ⁺ | 1,63 x 10 ⁻⁴ | 3,30 | 1,63 x 10 ⁻⁴ | 3,30 |
| ZnCl ₄ ⁻² | 23,3 x 10 ⁻⁴ | 47,4 | 23,2 x 10 ⁻⁴ | 47,4 |
| ZnCl ₂ (aq) | 7,32 x 10 ⁻⁴ | 14,9 | 7,3 x 10 ⁻⁴ | 14,9 |
| Total | 4,91 x 10⁻³ | 99,1 | 4,91 x 10⁻³ | 99,1 |

4.5.2 Traitement des effluents par précipitation

4.5.2.1 Traitement des effluents par précipitation des métaux après combinaison des lixiviats acides et basiques

Le couplage entre la lixiviation basique et la lixiviation acide a donné des bons rendements d'enlèvement des métaux problématiques de la fraction < 125 µm du sol CMR28. Un traitement par précipitation des effluents obtenus a été réalisé, il a consisté à mélanger les lixiviats générés de la lixiviation basique en présence de NaOH à 0,45 M (effluent obtenu de pH = 13,4) d'une part et les lixiviats acides (effluent de caractère acide avec un pH = 0,55) d'autre part. Le volume initial de l'effluent acide utilisé est égal à 600 mL auquel presque le même volume (entre 560 et 580 mL) d'effluent basique a été ajouté.

La [Figure 4-14](#) présente les courbes de précipitation des métaux problématiques présents dans la fraction < 125 µm du sol CMR28; à savoir le Ba, le Cu, le Pb, le Sn et le Zn. Cette figure illustre les concentrations résiduelles en métaux contaminants présents dans les effluents lors du traitement du lixiviat par précipitation en augmentant le pH grâce à l'ajout de l'effluent généré lors de la lixiviation basique (pH = 13,4). Les résultats détaillés de ce traitement des effluents par précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes en fonction du pH sont présentés en [Annexe 16](#).

D'après la [Figure 4-14](#), les concentrations résiduelles en métaux mesurées dans le surnageant tendent à diminuer avec l'augmentation du pH. Le pH optimal de précipitation varie en fonction du métal considéré. Et selon les résultats obtenus, la précipitation de la totalité des métaux s'est effectuée à pH = 7.

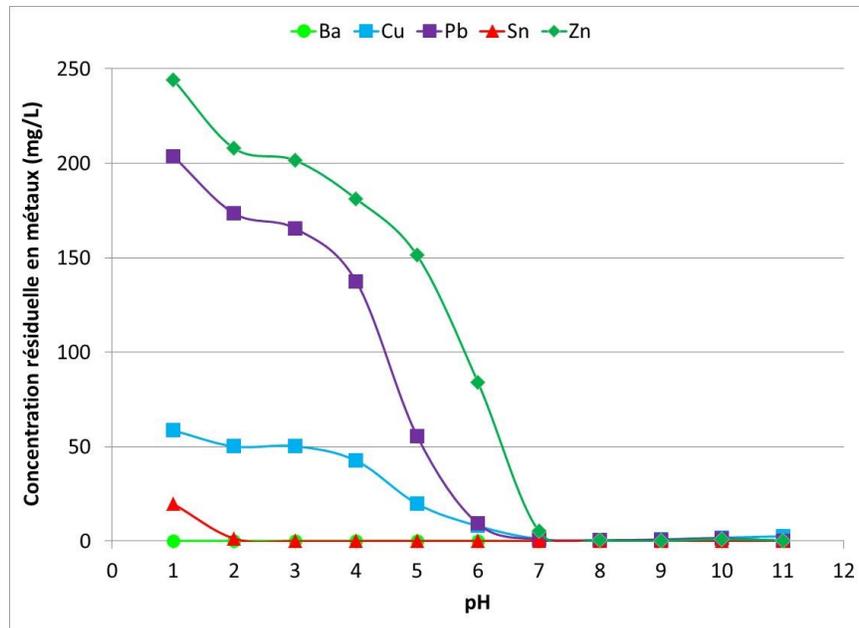


Figure 4-14 Courbes de précipitation des métaux (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) en fonction du pH obtenues lors du mélange des lixiviats acide et basique générés lors du traitement de la fraction < 125 µm du sol CMR28

Le [Tableau 4-27](#) ainsi que l'[Annexe 18](#) présentent les concentrations résiduelles en Ba, en Cu, en Pb, en Sn et en Zn mesurées dans les surnageants de précipitation en fonction du pH final de précipitation. Les résultats montrent bien que Sn disparaît en totalité à pH 3, le Ba précipite aussi rapidement et sa concentration résiduelle dans le surnageant à pH = 7 est de l'ordre de 0,05 mg/L (correspondant à un rendement de précipitation de 81,2%). La concentration en Ba est suffisamment inférieure à la norme de rejet dans le réseau d'égout de la Ville de Québec qui est égale à 1 mg/L (réseau d'égout pluvial) (Règlement RVQ 416, 2004).

Pour le Cu, le Pb et le Zn, les concentrations résiduelles mesurées dans les surnageants de précipitation n'atteignent les valeurs acceptables pour le rejet dans les égouts de la Ville de Québec qu'à partir de pH = 7.

Tableau 4-27 Concentrations résiduelles en métaux (mg/L) avant et après précipitation à pH = 7 et pourcentages d'enlèvement (%) associés obtenus lors du mélange des deux effluents (basique et acide) générés lors des deux étapes de décontamination de la fraction < 125 µm

| Métaux | Concentration (mg/L) | | Enlèvement (%) | Normes de rejet de la Ville de Québec (mg/L) | |
|--------|----------------------|----------------|----------------|--|-------------|
| | Avant (pH = 0,55) | Après (pH = 7) | | Réseaux d'égout | Cours d'eau |
| Ba | 0,16 | 0,05 | 68,8 | - | 1 |
| Cu | 56,6 | 1,14 | 98,0 | 5 | 1 |
| Pb | 213 | 0,90 | 99,6 | 2 | 0,1 |
| Sn | 22,5 | 0,00 | 100 | 5 | 1 |
| Zn | 247 | 5,24 | 97,8 | 10 | 1 |

En effet, pour le Cu, un rendement d'enlèvement de 98% est obtenu à pH = 7, permettant d'obtenir une concentration résiduelle en Cu de l'ordre de 1,14 mg/L, nettement inférieure à la norme de rejet (5 mg/L). La précipitation du Cu se produit généralement sous forme d'hydroxyde à partir de pH = 5 sous forme d'hydroxyde métallique $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (pKs = 18,6) et les concentrations minimales sont souvent obtenues entre pH = 7 et 10 (Hayes *et al.*, 1985). En général, l'ajout de NaOH est la méthode la plus utilisée dans de nombreuses études de précipitation des métaux sous forme d'hydroxydes, comme exemple la précipitation du Cu réalisée par Djedidi *et al.* (2009), qui a atteint un pourcentage de 95,5% pour un pH = 10 (Djedidi *et al.*, 2009).

Pour le Pb, la concentration résiduelle mesurée dans le surnageant après précipitation à pH = 7 est de 0,9 mg/L, ce qui correspond à un rendement de précipitation de 99,6%. D'après Hayes *et al.* (1985), les concentrations résiduelles en Pb les plus faibles sont majoritairement atteintes lorsque le pH de précipitation est égal à 7. Parmi les hydroxydes de plomb formés, nous trouvons $\text{Pb}(\text{OH})_2$ dont le pKs est égal à 16,1. Ces résultats sont vérifiés par Levasseur *et al.* (2006) qui ont observé une élimination maximale du Pb (99%) présent dans les lixiviats de RCPA pour un pH égal à 7 (Levasseur *et al.*, 2006).

Dans notre cas, les effluents peuvent être rejetés dans les égouts, après une précipitation à partir de $\text{pH} = 7$ car les concentrations respectent la norme de rejet dans les égouts de la Ville de Québec ($[\text{Pb}] = 0,9 \text{ mg/L} < 2 \text{ mg/L}$). La concentration résiduelle minimale obtenue en Pb est égale à $0,38 \text{ mg/L}$ pour un pH de précipitation de 8. Ces résultats sont similaires aux résultats de précipitation du Pb présentés par Lafond (2012), qui a utilisé une solution de NaOH pour atteindre un maximum d'enlèvement du Pb à $\text{pH} = 8$ avec un rendement de précipitation de 99,3% (Lafond, 2012). Ces résultats concordent également avec les résultats de Guemiza (2013) qui, après le traitement des effluents du sol de Batoche par précipitation, a obtenu une concentration résiduelle en Pb de $0,77 \text{ mg/L}$ à $\text{pH} = 8$ (rendement d'enlèvement de 99,6%) (Guemiza, 2013).

Pour le Zn, le taux de précipitation du Zn obtenu à $\text{pH} = 7$ est de l'ordre de 97,8%, ce qui a permis d'obtenir une concentration résiduelle de $5,24 \text{ mg/L}$. Cette concentration est acceptable pour un rejet de l'effluent traité dans les réseaux d'égouts de la Ville de Québec puisqu'elle est inférieure à la norme de rejet du Zn (10 mg/L). Théoriquement, la précipitation totale du Zn sous forme d'hydroxyde métallique ($\text{Zn}(\text{OH})_2 - \text{p}K_s = 15,7$) est optimale à $\text{pH} = 8$ (Hayes *et al.*, 1985). Dans notre cas, les concentrations résiduelles les plus faibles ($0,5$ et $0,15 \text{ mg/L}$) ont été enregistrées à $\text{pH} = 8$ et 9, respectivement.

D'après les résultats, il est possible de déduire que les concentrations résiduelles en métaux sont acceptables pour un rejet de l'effluent traité dans les réseaux d'égouts de la Ville de Québec à $\text{pH} = 7$.

Le [Tableau 4-28](#) présente la composition détaillée sous forme de concentrations massiques (mg/L) et molaires (mol/L) des différents éléments et leurs équivalents en charge positive ou négative présents dans l'effluent obtenu après précipitation à $\text{pH} = 7$.

Tableau 4-28 Composition chimique de l'effluent obtenue à pH = 7, suite à la précipitation des métaux lors du mélange des lixiviats acide et basique générés lors du traitement de la fraction < 125 µm du sol CMR28 (DP = 10%, t = 4 h et T = 25°C)

| Éléments | Concentration massique (mg/L) | Concentration molaire (mol/L) | Équivalent en Charges (+) | Équivalent en Charges (-) |
|-------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Al ³⁺ | 0,49 | 1,82 x 10 ⁻⁵ | 0,54 x 10 ⁻⁴ | |
| Ba ²⁺ | 0,05 | 3,75 x 10 ⁻⁷ | 7,50 x 10 ⁻⁷ | |
| Ca ²⁺ | 524 | 13,1 x 10 ⁻³ | 262,7 x 10 ⁻⁴ | |
| Cd ²⁺ | 0,09 | 7,89 x 10 ⁻⁷ | 1,58 x 10 ⁻⁶ | |
| Co ²⁺ | 0,13 | 2,16 x 10 ⁻⁶ | 4,32 x 10 ⁻⁶ | |
| Cr ³⁺ | 0,05 | 9,79 x 10 ⁻⁷ | 2,94 x 10 ⁻⁶ | |
| Cu ²⁺ | 1,14 | 1,79 x 10 ⁻⁵ | 0,36 x 10 ⁻⁴ | |
| Fe ³⁺ | 0,75 | 1,35 x 10 ⁻⁵ | 0,41 x 10 ⁻⁴ | |
| K ⁺ | 96,4 | 24,7 x 10 ⁻⁴ | 24,7 x 10 ⁻⁴ | |
| Mg ²⁺ | 150 | 61,8 x 10 ⁻⁴ | 124 x 10 ⁻⁴ | |
| Mn ²⁺ | 59,4 | 10,8 x 10 ⁻⁴ | 21,6 x 10 ⁻⁴ | |
| Na ⁺ | 41 016 | 1,78 | 17 841 x 10 ⁻⁴ | |
| Ni ²⁺ | 0,71 | 1,20 x 10 ⁻⁵ | 0,24 x 10 ⁻⁴ | |
| PO ₄ ³⁻ | 0,06 | 1,97 x 10 ⁻⁶ | | 5,93 x 10 ⁻⁶ |
| Pb ²⁺ | 0,90 | 4,32 x 10 ⁻⁶ | 8,65 x 10 ⁻⁶ | |
| SO ₄ ²⁻ | 4 932 (S) | 0,15 | | 3 076 x 10 ⁻⁴ |
| Sn ²⁺ | 0 | 0 | 0 | |
| Zn ²⁺ | 5,24 | 8,02 x 10 ⁻⁵ | 1,60 x 10 ⁻⁴ | |
| Cl ⁻ | 53 530 | 1,51 | | 15 100 x 10 ⁻⁴ |
| H ⁺ | 1,00 x 10 ⁻⁴ | 1,00 x 10 ⁻⁷ | 1,00 x 10 ⁻⁷ | |

Le [Tableau 4-29](#) présente les différentes formes chimiques des métaux présents (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) dans le surnageant de précipitation à pH = 7 à l'aide du logiciel MINEQL+ (Version 4.6) ainsi que leurs répartitions molaires (exprimées en %).

Tableau 4-29 Formes chimiques des différents métaux (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) présents dans le surnageant de précipitation à pH = 7 obtenus à l'aide du logiciel MINEQL+ (Version 4.6)

| Métaux | Concentration (mol/L) | Distribution% |
|---|--------------------------------|---------------|
| Baryum | | |
| Ba ²⁺ | 7,57 x 10 ⁻⁹ | 2 |
| BaSO ₄ (Barytine) | 3,67 x 10 ⁻⁷ | 98 |
| Total | 3,75 x 10⁻⁷ | 100 |
| Cuivre | | |
| CuCl ⁺ | 3,05 x 10 ⁻⁷ | 1,70 |
| CuSO ₄ (aq) | 4,05 x 10 ⁻⁷ | 2,30 |
| Cu ²⁺ | 1,04 x 10 ⁻⁶ | 5,80 |
| Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) | 8,43 x 10 ⁻⁶ | 94,2 |
| Total | 1,79 x 10⁻⁵ | 100 |
| Plomb | | |
| PbCl ₂ (aq) | 1,48 x 10 ⁻⁶ | 34,1 |
| PbCl ⁺ | 2,19 x 10 ⁻⁷ | 5,10 |
| PbCl ₃ ⁻ | 8,87 x 10 ⁻⁷ | 20,5 |
| PbCl ₄ ²⁻ | 6,11 x 10 ⁻⁷ | 14,1 |
| PbMoO ₄ (Wulfénite) | 1,10 x 10 ⁻⁶ | 25,4 |
| Total | 4,32 x 10⁻⁶ | 99,2 |
| Étain | | |
| Sn ²⁺ | 1,26 x 10 ⁻²¹ | 0,10 |
| SnSO ₄ | 9,99 x 10 ⁻¹⁹ | 99,9 |
| Total | 1,00 x 10⁻¹⁸ | 100 |
| Zinc | | |
| Zn ²⁺ | 2,18 x 10 ⁻⁶ | 2,70 |
| ZnOHCl (aq) | 1,09 x 10 ⁻⁶ | 1,40 |
| ZnCl ₃ ⁻ | 2,37 x 10 ⁻⁵ | 29,5 |
| ZnCl ⁺ | 8,26 x 10 ⁻⁶ | 10,3 |
| ZnCl ₄ ²⁻ | 1,78 x 10 ⁻⁵ | 22,3 |
| ZnCl ₂ (aq) | 1,97 x 10 ⁻⁵ | 24,6 |
| ZnSO ₄ (aq) | 6,60 x 10 ⁻⁶ | 8,20 |
| Total | 8,01 x 10⁻⁵ | 99 |

Selon les résultats obtenus, il est possible de remarquer que le Ba précipite en totalité (98%) sous forme de BaSO_4 (barytine). Pour le Cu, il précipite également et il se retrouve principalement sous forme de $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ (Atacamite) qui représente 94,2% des formes de Cu présentes à $\text{pH} = 7$. Le reste du Cu est présent sous forme ionique Cu^{2+} (5,8%) ou sous forme complexée CuSO_4 (2,3%) et CuCl^+ (1,7%). À $\text{pH} = 7$, le Pb se trouve sous forme de précipité solide PbMoO_4 (Wulfénite) (25,4%), alors que le reste se retrouve sous forme de chlorocomplexes solubles tels que PbCl_2 (34,1%), PbCl_3^- (20,5%), PbCl_4^{2-} (14,1%) et PbCl^+ (5,1%). Les concentrations molaires en Pb solubles sont très faibles puisque des rendements de précipitation élevés (99,7%) ont été obtenus à $\text{pH} = 7$. Quant à Sn, il se trouve à plus de 99,9% sous forme de sel insoluble SnSO_4 . Finalement pour le Zn, aucune forme de précipité n'est mise en évidence par le logiciel MINEQL+, en milieu neutre. Les formes ioniques présentes dans le surnageant sont ZnCl_3^- (29,5%), ZnCl_2 (24,6%), ZnCl_4^{2-} (22,3%) et dans des proportions moins importantes sous formes de ZnCl^+ (10,3%), ZnSO_4 (8,2%), Zn^{2+} (2,7%) et ZnOHCl (1,4%).

4.5.2.2 Traitement des effluents par précipitation des métaux en présence de NaOH

Le [Tableau 4-30](#) présente les concentrations résiduelles en Ba, en Cu, en Pb, en Sn et en Zn mesurées dans les surnageants avant et après précipitation en présence d'une solution de NaOH. À $\text{pH} = 7$, les concentrations des différents métaux sont inférieures aux normes de rejet dans le réseau d'égout de la Ville de Québec et de Montréal. Les rendements d'enlèvement du Ba, du Cu et du Zn suite à l'utilisation de NaOH sont meilleurs que ceux obtenus en utilisant les effluents basiques (85,2 versus 68,8% pour le Ba; 98,6 versus 98% pour le Cu et 99,6 versus 97,8% pour le Zn). Alors que les taux de précipitation du Pb à $\text{pH} = 7$ en utilisant NaOH et l'effluent basique sont égaux et de l'ordre de 99,6%, ce qui a permis d'obtenir la même concentration résiduelle de 0,9 mg Pb/L. Concernant Sn, des taux d'enlèvement de 100% ont été obtenus pour le traitement par précipitation à l'aide de NaOH (0,45 M) et pour le traitement à l'aide de l'effluent basique (obtenue suite à la lixiviation basique du sol avec NaOH à 0,45 M).

Tableau 4-30 Concentrations résiduelles en métaux (mg/L) avant et après précipitation à pH = 7 et pourcentages d'enlèvement (%) associés obtenus suite au traitement de l'effluent acide généré lors de la décontamination de la fraction < 125 µm par ajout d'une solution de NaOH (0,45 M)

| Métaux | Concentration (mg/L) | | Enlèvement (%) | Normes de rejet de la Ville de Québec (mg/L) | |
|--------|----------------------|----------------|----------------|--|-------------|
| | Avant (pH = 0,33) | Après (pH = 7) | | Réseaux d'égout | Cours d'eau |
| Ba | 0,27 | 0,04 | 85,2 | - | 1 |
| Cu | 72,6 | 0,99 | 98,6 | 5 | 1 |
| Pb | 269 | 0,97 | 99,6 | 2 | 0,1 |
| Sn | 28,7 | 0,00 | 100 | 5 | 1 |
| Zn | 323 | 1,37 | 99,6 | 10 | 1 |

Le [Tableau 4-31](#) présente les formes chimiques et les répartitions molaires des différents métaux présents (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) dans le surnageant de précipitation à pH = 7 à l'aide du logiciel MINEQL+ (Version 4.6). En comparant ces résultats avec ceux présentés au [Tableau 4-29](#) (précipitation des métaux en présence du lixiviat basique), nous pouvons remarquer que les résultats obtenus après le traitement des effluents acides à l'aide de NaOH (0,45 M) sont similaires aux résultats du traitement par l'effluent basique. En effet, les métaux présents en solution en d'infimes quantités, se retrouvent sous les mêmes formes, à savoir sous forme de sulfates pour le Ba, le Cu et Sn et sous forme de chlorures pour le Pb et le Zn.

Tableau 4-31 Formes chimiques des différents métaux (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) présents dans le surnageant de précipitation à pH = 7 obtenus à l'aide du logiciel MINEQL+ (Version 4.6)

| Métaux | Concentration (mol/L) | Distribution% |
|---|--------------------------|---------------|
| Baryum | | |
| Ba ²⁺ | 7,35 x 10 ⁻⁹ | 2,50 |
| BaSO ₄ (Barytine) | 2,84 x 10 ⁻⁷ | 97,5 |
| Total | 2,91 x 10 ⁻⁷ | 100 |
| Cuivre | | |
| CuCl ⁺ | 2,96 x 10 ⁻⁷ | 1,9 |
| CuSO ₄ (aq) | 4,30 x 10 ⁻⁷ | 2,8 |
| Cu ²⁺ | 1,05 x 10 ⁻⁶ | 2,4 |
| Cu ₂ Cl(OH) ₃ (Atacamite) | 7,28 x 10 ⁻⁶ | 93,3 |
| Total | 0,90 x 10 ⁻⁵ | 100 |
| Plomb | | |
| PbCl ₂ (aq) | 1,18 x 10 ⁻⁶ | 25,3 |
| PbCl ⁺ | 1,86 x 10 ⁻⁷ | 4,00 |
| PbCl ₃ ⁻ | 6,68 x 10 ⁻⁷ | 14,3 |
| PbCl ₄ ²⁻ | 4,33 x 10 ⁻⁷ | 9,3 |
| Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl (pyromorphite) | 1,40 x 10 ⁻⁶ | 29,9 |
| PbMoO ₄ (Wulfénite) | 7,69 x 10 ⁻⁷ | 16,5 |
| Total | 4,60 x 10 ⁻⁶ | 99,3 |
| Étain | | |
| SnSO ₄ | 1,00 x 10 ⁻¹⁸ | 100 |
| Total | 1,00 x 10 ⁻¹⁸ | 100 |
| Zinc | | |
| Zn ²⁺ | 6,56 x 10 ⁻⁷ | 3,10 |
| ZnOHCl (aq) | 3,08 x 10 ⁻⁷ | 1,50 |
| ZnCl ₃ ⁻ | 5,93 x 10 ⁻⁶ | 28,2 |
| ZnCl ⁺ | 2,34 x 10 ⁻⁶ | 11,1 |
| ZnCl ₄ ²⁻ | 4,21 x 10 ⁻⁶ | 20,0 |
| ZnCl ₂ (aq) | 5,26 x 10 ⁻⁶ | 25,0 |
| Zn(SO ₄) ₂ ²⁻ | 2,54 x 10 ⁻⁷ | 1,2 |
| ZnSO ₄ (aq) | 2,04 x 10 ⁻⁶ | 9,7 |
| Total | 2,10 x 10 ⁻⁵ | 99,8 |

4.5.2.3 Production des boues métalliques lors du traitement par précipitation

Une fois le traitement des effluents réalisé, les boues métalliques générées ont été récupérées après une nuit de décantation. Le volume final de l'effluent après le traitement par précipitation en présence du lixiviat basique est de 1 160 mL et après décantation, près de 520 mL de boues métalliques humides (taux d'humidité moyen de 89,8%) ont été récoltées. La quantité de boues sèches produites suite au traitement d'une tonne de la fraction < 125 µm du sol par le procédé développé (combinaison entre traitement basique et acide) est estimée à près de 290 kg. Étant donné que la fraction < 125 µm du sol CMR28 représente seulement 8,9% du sol CMR, la décontamination d'une tonne de sol par lixiviation acide de la fraction fine et traitement des lixiviats acides entraîne la production de 26 kg de boues sèches.

Étant donné que le couplage entre la lixiviation basique et acide n'apporte pas d'amélioration sur la solubilisation des métaux contaminants et que le traitement des effluents acides par ajout du lixiviat basique entraîne la production importante de boues (290 kg/t de fraction < 125 µm du sol CMR28), des essais supplémentaires de précipitation des lixiviats acides par ajout de soude seulement ($[NaOH] = 0,45 M$) ont été testés. Après une nuit de décantation, les volumes de boues métalliques obtenus varient entre 400 et 430 mL dont le taux d'humidité est de 88,7%. La quantité de boues sèches produites suite au traitement d'une tonne de fraction < 125 µm du sol CMR28 par lixiviation acide et traitement des effluents par précipitation en présence d'une solution de NaOH est estimée à 240 kg. Étant donné que la fraction < 125 µm du sol CMR28 représente seulement 8,9% du sol CMR, la décontamination d'une tonne de sol par lixiviation acide de la fraction fine et traitement des lixiviats acides entraîne la production de 22 kg de boues sèches. Le traitement des effluents acides produits lors du procédé de décontamination en présence d'une solution de NaOH n'entraîne pas d'augmentation de la quantité de boues produites lors du traitement des effluents acides issus de la lixiviation acide par précipitation.

5 CONCLUSION

Les cendres d'incinération ont contribué, à cause de leur mauvaise gestion par la Ville de Québec tout au long d'une quarantaine d'années (entre 1934 et 1970), à la contamination par des métaux lourds d'un nombre important de sites de la ville. La recherche de modes de traitement alternatif à l'enfouissement est très encouragée de nos jours par les autorités gouvernementales dans le cadre du développement durable, ceci afin d'assurer l'enlèvement de ces contaminants dangereux pour l'environnement et la santé humaine.

La réalisation de ce projet a permis d'évaluer la performance de procédés de traitements physiques et chimiques sur la fraction fine ($< 125 \mu\text{m}$) du sol CMR28 contaminé par des cendres d'incinération (sol à remblais hétérogène contenant plus de 50% de résidus d'incinération) afin de réduire les teneurs de l'ensemble des métaux problématiques (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn) sous le seuil du critère C du MDDELCC.

Une caractérisation granulométrique et physico-chimique du sol CMR28 a été réalisée au début de l'étude permettant de définir la nature des contaminants inorganiques présents et de déterminer leurs teneurs en fonction des différentes fractions granulométriques. En se basant sur la méthodologie des plans d'expériences, différents essais de lixiviation chimique en milieu acide et basique ont été réalisés à l'échelle laboratoire (20 g de sol dans 200 mL de solution de lixiviation) sur la fraction $< 125 \mu\text{m}$ du sol CMR28, afin de choisir les conditions opératoires optimales assurant les meilleurs taux d'enlèvement des métaux (Ba, Cu, Pb, Sn et Zn). La lixiviation acide s'est avérée être la plus efficace pour la solubilisation du Ba, du Cu, du Pb et du Zn, à température ambiante, en présence d'acide sulfurique ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,45 \text{ M}$) et de chlorure de sodium ($[\text{NaCl}] = 3 \text{ M}$) pour une densité de pulpe (PD) fixée à 10% et un temps de lixiviation fixé à 4 h. Cependant, ces conditions de lixiviation n'ont pas permis d'atteindre le critère désiré (critère inférieur à C) pour le Sn, ce qui a conduit à réaliser des essais complémentaires.

L'étude de la cinétique de la lixiviation acide en fonction de la température (25, 50 et 75°C) en présence d'une part de H_2SO_4 (0,45 M) et NaCl (3 M) et, d'autre part, de HCl (2,8 M – pH $< 0,5$) a permis de comparer les rendements de solubilisation des métaux obtenus afin de

sélectionner le réactif de lixiviation, ainsi que la durée et la température qui assurent la meilleure solubilisation des métaux incluant Sn. Les rendements d'enlèvement atteints sont de 98,6% pour le Ba, de 69,2% pour le Cu, de 71,5% pour le Pb et de 74,2% pour le Zn en présence de H₂SO₄ (0,45 M) et NaCl (3 M) pour une durée de lixiviation de 4 h, à température ambiante. Alors que la solubilisation de Sn ne s'est avérée efficace qu'en présence d'une solution de HCl (pH < 0,5) à 75°C, permettant d'obtenir des rendements d'enlèvement variant entre 75 et 81%. Cependant, ce traitement en présence d'acide chlorhydrique et à température élevée s'avère très coûteux, contredisant les objectifs de cette étude, à savoir de développer un mode de traitement efficace et à moindres coûts.

Suite aux observations réalisées par microscope électronique à balayage (MEB) et les recherches sur les sources potentielles de contamination en Sb dans les cendres d'incinération, il a été mis en évidence que Sn est présent principalement sous forme liée au Fe (fer-blanc provenant principalement des déchets des boîtes de conserve). Cette observation a amené à appliquer la séparation magnétique pour favoriser l'enlèvement de Sn fixé au Fe. Cette méthode n'a permis d'extraire que 37,8% de Sn présent initialement dans la fraction fine du sol; les teneurs résiduelles en Sn se situant toujours au-dessus du critère C. Ces faibles rendements d'enlèvement de Sn peuvent être expliqués par le fait que les procédés physiques, en général et la séparation magnétique, en particulier, sont peu performants sur les particules fines des sols contaminés. De plus, la combinaison entre la séparation magnétique et la lixiviation acide n'a pas permis d'améliorer significativement l'enlèvement de cet élément métallique problématique.

La combinaison entre la lixiviation basique et la lixiviation acide a été évaluée à une échelle plus importante (200 g de sol dans 2 L de solution de lixiviation) dans le but, d'une part, d'améliorer les performances de solubilisation de Sn et d'autre part, d'utiliser les effluents basiques pour le traitement des effluents acides produits lors du procédé de décontamination (par combinaison lixiviation basique suivie par lixiviation acide).

La combinaison de la lixiviation basique ($[\text{NaOH}] = 0,45 \text{ M}$, $t = 4 \text{ h}$ et $T = 25^\circ\text{C}$) suivie par la lixiviation acide ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,45 \text{ M}$ et $[\text{NaCl}] = 3 \text{ M}$, $t = 4 \text{ h}$ et $T = 25^\circ\text{C}$) s'est avérée efficace avec des rendements de solubilisation de 98,7% pour Ba, de 70,4% pour Cu, de 71,9% pour Pb, de 20,9% pour Sn et de 67% pour Zn.

Des essais de traitement des effluents ont également été menés par précipitation des métaux présents dans l'effluent acide ($\text{pH} = 0,55$) sous formes d'hydroxydes à l'aide de l'effluent basique ($\text{pH} = 13,4$). Les résultats de précipitation ont montré que la totalité des métaux sont éliminés par précipitation à $\text{pH} = 7$ avec des pourcentages d'enlèvement qui ont atteint 81,2% pour le Ba, 98,4% pour le Cu, 99,7% pour Pb, 100% pour le Sn et 98,4% pour Zn. De plus, le traitement des effluents acides à l'aide d'une solution de NaOH (0,45 M) donne des taux de précipitation similaires et même meilleurs que le traitement par précipitation à l'aide de l'effluent basique issu du procédé de décontamination.

La recherche d'une méthode efficace et économique de décontamination de la fraction fine ($< 125 \mu\text{m}$) du sol CMR28 permettant d'atteindre le critère C s'est avérée être infructueuse en raison de la persistance de Sn dans le sol. Cependant, la méthode de traitement par lixiviation acide ou la combinaison de la lixiviation basique et de la lixiviation acide a permis d'obtenir une diminution importante des concentrations en métaux étudiés ($<$ critère A pour le Ba, plage B - C pour le Cu et le Zn et critère C pour le Pb). Seule la lixiviation en présence d'HCl (2,8 M) à 75°C pendant une durée comprise entre 30 min et 2 h s'est avérée performante pour l'enlèvement de Sn, mais les coûts correspondants sont élevés étant donné le coût élevé de l'acide chlorhydrique (630 \$ par tonne de 100% de HCl). La lixiviation acide en présence d'acide chlorhydrique coûte environ 103 \$ pour traiter une tonne de fraction fine de sol auxquels il faut ajouter les coûts supplémentaires correspondants à l'augmentation de température et au traitement des effluents. Comparés aux coûts d'enfouissement des sols (dont les contaminants inorganiques sont de concentrations dans la plage C - D) qui atteignent environ 100 \$/t, cette méthode de traitement est considérée non économique.

En conclusion, la lixiviation acide ($[H_2SO_4] = 0,45 \text{ M}$ et $[NaCl] = 3 \text{ M}$, $t = 4 \text{ h}$ et $T = 25 \text{ °C}$) est la méthode la plus performante et la plus économique de traitement de la fraction $< 125 \mu\text{m}$ du sol CMR28 comparativement à la lixiviation en présence d'acide chlorhydrique (35 \$/t de sol en utilisant $H_2SO_4 + 8,75 \text{ \$/t}$ pour NaCl versus 103 \$/t pour HCl auxquels il faut ajouter les coûts supplémentaires liés à l'augmentation de température). Le traitement de la fraction fine du sol se produit en une seule étape. Même si ce mode de traitement ne permet pas de répondre au défi important voire impossible de réduire les teneurs de la totalité des métaux en-dessous du critère C (Pb et Sn) dans cette fraction à $125 \mu\text{m}$, il permet de diminuer de manière importante les concentrations résiduelles en Ba, en Cu, en Pb, en Sn et en Zn. Après recombinaison des fractions grossières traitées par des procédés physiques (des bons résultats d'enlèvement sont obtenus dans le cadre d'un doctorat en cours de réalisation) et de la fraction fine traitée par des procédés chimiques, il ne fait aucun doute que les performances obtenues lors de la lixiviation acide sur la fraction fine du sol permettront de rencontrer le critère C pour le sol au complet. Par conséquent, ce travail de recherche apporte des réponses intéressantes à la problématique actuelle de gestion des sols contaminés par les cendres d'incinérateur et met en évidence l'importance d'adapter le mode de traitement au type de contaminant et à la fraction contaminée pour développer des technologies efficaces et rentables.

Recommandations :

- Comme l'étain est un problème difficile et peu connu, l'étude de sa spéciation via le MEB, la DRX et l'extraction sélective séquentielle est à privilégier.
- Suite à l'étude de la spéciation de l'étain, des composés chimiques efficaces pour cet élément devraient être identifiés d'un point de vue théorique.
- Il pourrait être utile d'envisager la stabilisation/solidification pour l'étain en vérifiant la possibilité en terme pratique et réglementaire.
- Suite à ces études théoriques de nouveaux essais devraient être faits en incluant le traitement partiel des effluents et leur recirculation dans le procédé.

6 RÉFÉRENCES

- Abanades S, Flamant G, Gagnepain B & Gauthier D (2002). Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Manage. Res.*, 20: 55–68.
- Abumaizar RJ & Smith EH (1999) Heavy metal contaminants removal by soil washing. *J. Hazard. Mater.* B70, 71–86.
- ACC (2012) Association Canadienne du Ciment, Réhabilitation de sites contaminés. Disponible à l'adresse suivante: <http://www.cement.ca/fr/Rehabilitation-de-sites-contamines.html> [consulté en Août 2014].
- ADEME (2006) Traitement biologique des sols pollués: recherche et innovation. ADEME, Angers, France, 92 p.
- Adriano DC (2001) *Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry bioavailability and risks of metals. Second Edition, Springer-Verlag, Berlin, Allemagne*, 883 p.
- Al-Tarazi M, Heesink ABM & Versteeg GF (2004) Precipitation of metal sulphides using gaseous hydrogen sulphide: mathematical modelling. *Chem Eng Sci*, 59(3): 567-579.
- Ali A, Flora S, Saxena G, Kolehmainen E, Mahieu B & Rao C (2006) Synthesis and characterization of Sn(IV) complexes of lower rim 1.3-diacid derivative of calixarene and their protective effects on tissue oxidative stress and essential metal concentration in lead exposed male Wistar rats. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 100(2): 206-213.
- Alves L, Henrique H, Xavier A & Cammarota M (2005) Potential treatment alternative for laboratory effluents. *Bioresour. Technol.*, 96 (15): 1650–1657.
- APHA (1999) Standards methods for examination of water and wastewaters. American Public Health Association, 20^{ième} éd. Washington, DC, États-Unis.
- Aranguren S (2008) Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers. Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique, *Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III -Paul Sabatier*, Toulouse, France, 489 p.
- ATSDR (1992) Toxicological profile for Ba. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, TP-91-03, Atlanta, USA, 231 p.
- ATSDR (2004) Toxicological profile for Copper. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, TP-91-03, Atlanta, USA, 314 p.
- ATSDR (2005) Toxicological profile for Zinc. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, TP-91-03, Atlanta, USA, 352 p.
- Bassi R, Prasher S & Simpson B (2000) Extraction of metals from a contaminated sandy soil using citric acid. *Environmental Progress*, 19: 275-282.

- Beauchesne I, Meunier N, Drogui P, Hausler R, Mercier G & Blais J (2005) Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste incinerator. *J. of Hazard. Mater.*,120(1-3): 201-211.
- Bergeron M (2005) Method of decontaminating soil, U.S. Patent (6,915,908 B2), 27 p.
- Bisone S (2012) Décontamination de sols contaminés par du Cu du Zn et des HAP provenant de déchets métallurgiques. *Thèse de doctorat en sciences de la Terre INRS, Québec, Qc, Canada*, 209 p.
- Bisone S, Blais JF, Drogui P & Mercier G (2012) Toxic Metal Removal from Polluted Soil by Acid Extraction. *Water Air Soil Poll*, 223(7): 3739-3755.
- Blais J, Djedidi Z, Ben Cheikh R, Tyagi R & Mercier G (2008) Metals Precipitation from Effluents: Review. *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.*, 12: 135-149.
- Blais J, Dufresne S & Mercier G (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau. J. of Water Sci.*, 12(4): 687-711.
- Blais J, Meunier N & Mercier G (2010) New Technologie for Toxic Metals Removal from Contaminated Sites. *Recent Patents on Engineering*, 4: 1-6.
- Bliefert C & Perraud R (2009) *Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck, Bruxelles,Belgique, 478 p.
- Bouchard S (2001) Traitement du minerai: Flottation-Méthodes physiques. Éditions Le Griffon d'argile, Qc, Canada, 373 p.
- Bradley N (2007) The response surface methodology. Thèse de doctorat, Université de South Bend, South Bend, Inde, 84 p.
- Bridle T, Côté P, Constable T & Fraser J (1987) Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Water Sci. Technol.*, 19: 1029–1036.
- Callender E (2003) Heavy Metals in the Environment-Historical Trends. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 67-105.
- Cao X, Ma L, Chen M, Hardison D & Harris W (2003) Weathering of lead bullets and their environmental effects at outdoor shooting ranges. *J. of Environ. Quality*, 32: 526-534.
- Carton B (2014) Ba, *Encyclopædia Universalis*. Disponible à l'adresse: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/Ba/>. [consulté en Août 2014].
- Cauwenberg P, Verdonckt F & Maes A (1998) Flotation as a remediation technique for heavily polluted dredged material. *Sci. Total Environ*, 209 p.
- CCME (1999) Feuillet d'information pour la qualité des sols et de l'environnement: Ba. Tableau sommaire de recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, Conseil canadien des ministres de l'environnement, Canada, Disponible à l'adresse: <http://st-ts.ccme.ca/?lang=fr&factsheet=12>. [consulté en Août 2014].

- CCME (2007) Recommandations canadiennes pour la qualité des sols: Environnement et santé humaine – Tableaux sommaires. Dans: Recommandations canadiennes pour la qualité de l'environnement, Conseil canadien des ministres de l'environnement, Winnipeg, Manitoba, Canada.
- CEAEQ (2012) Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques, méthode d'analyse: MA. 100 – Lix.com. 1.1, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Canada. 17 p.
- Charerntanyarak L (1999) Heavy metals removal by chemical coagulation and precipitation. *Water Sci Technol*, 39(10-11): 135-138.
- Chimenos J, Segarra M, Fernández M & Espiell F (1999) Characterization of the bottom ash in municipal solid waste incinerator. *J. of Hazard. Mater.*, 64(3): 211-222.
- Ciment Québec (2009) La Solidification/Stabilisation au ciment: un nouvel outil pour une gestion durable des sols contaminés. Article technique écrit par: Yves Brousseau, Jean-Sébastien Dubé, Éric Hardy. Revue Vecteur environnement de Réseau Environnement, pages 54-58.
- CMM (2000) Règlement 87 – Règlement relatif au rejet des eaux usées dans les réseaux d'égout et les cours d'eau. Communauté métropolitaine de Montréal, Qc, Canada, 23 p.
- Conseil national de recherches Canada (2008) Tableau périodique des éléments, Pb. Disponible à l'adresse: <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/pb.html>, [consulté en Août 2014].
- Coudert L (2013) Décontamination de déchets de bois traités à base de composés cuivrés en vue de leur revalorisation, Thèse de Doctorat en Sciences de l'Eau, INRS, Université du Québec, Québec, Qc, Canada, 319 p.
- Dabouineau L, Lamy Y & Collas P (2005) Phytoremédiation et phytorestoration ou l'utilisation des plantes pour la dépollution et l'épuration des eaux usées. *Le rôle d'eau*, 124: 8-15.
- Dameron C & Howe PD (1998) Copper Environmental Health criteria n°200, World Health Organization. Genève, Suisse.
- Darling CT & Thomas VG (2003) The distribution of outdoor shooting ranges in Ontario and the potential for lead pollution of soil and water. *Science of the Total Environment*, 313: 235-243.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G & Richer-Lafleche M (2008a) Metal-Contaminated Soils: Remediation Practices and Treatment Technologies. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management*, 12, 188–209.
- Dermont G, Bergeron M, Mercier G & Richer-Lafleche M (2008b) Soil washing for metal removal: A review of physical/chemical technologies and field applications. *J. Hazard. Mater.*, 152(1): 1-31.

- Dermont G, Bergeron M, Richer-Lafleche M & Mercier G (2010) Remediation of metal-contaminated urban soil using flotation technique. *Sci. Total Environ.*, 408(5): 1199-1211.
- Di Palma L & Ferrantelli P (2005) Copper leaching from a sandy soil: mechanism and parameters affecting EDTA extraction. *J. Hazard. Mater.*, 122 (1-2): 85–90.
- Di Palma L, Ferrantelli P, Merli C & Petrucci E (2003) Treatment of the solution extracted from metal contaminated soils by reverse osmosis and chemical precipitation. *Ann Chim-Rome*, 93(12): 1005-1011.
- Djedidi Z, Bouda M, Souissi MA, Ben Cheikh R, Mercier G, Tyagi RD & Blais JF (2009) Metals removal from soil, fly ash and sewage sludge leachates by precipitation and dewatering properties of the generated sludge. *J. Hazard. Mater.*, 172(2-3): 1372-1382.
- Djedidi Z, Drogui P, Cheikh R, Mercier G & Blais J (2005) Laboratory study of successive soil saline leaching and electrochemical lead recovery. *J. of Environ. Eng.-Asce* 131: 305-314.
- Doyle C (2008) La phytoremédiation: une solution à la contamination des sites de traitement du bois? Maîtrise en environnement, Université de Sherbrooke, Sherbrooke, Qc, Canada, 85 p.
- Dreulle N, Dreulle P, Vignes JL & Wojciekowski B (2014) Zinc, Encyclopædia Universalis. Disponible à l'adresse: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/zinc/>. [consulté en Août 2014].
- Duan J & Gregory J (2003) Coagulation by hydrolysing metal salts. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 100–102: 475–502.
- Duchesne S (2013) Probabilités et statistiques de base. Notes de Cours Eau 103, INRS-ETE, Université de Québec, Québec, QC, Canada.
- Edelstein D (2011) Copper. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, Disponible à l'adresse: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2011-coppe.pdf>.
- Ehsan S, Prasher S & Marshall W (2006) A washing procedure to mobilize mixed contaminants from soil. II. Heavy metals. *J. Environ. Qual.*, 35: 2084–2091.
- Encyclopédie Snyke (2014a) Cu. Disponible à l'adresse: <http://www.encyclopedie.snyke.com/articles/Cu.html> [consulté en Août 2014].
- Encyclopédie Snyke (2014b) Pb. Disponible à l'adresse: <http://www.encyclopedie.snyke.com/articles/Pb.html>, [consulté en Août 2014].
- Encyclopédie Snyke (2014c) Zinc. Disponible à l'adresse: <http://www.encyclopedie.snyke.com/articles/zinc.html> [consulté en Août 2014].
- Environnement Canada (1991) Le programme national d'essais et d'évaluation des incinérateurs: Sommaire des techniques de dépollution des gaz de combustion. Rapport SPE 3/UP2F. *Environnement Canada*, Ottawa, ON, Canada.

- Ferreira S, Bruns R, Ferreira H, Matos G, David J, Brandão G, da Silva E, Portugal L, dos Reis P, Souza A & dos Santos W (2007) Box Benhken design: An alternative for the optimisation of analytical methods: a review. *Anal. Chim. Acta*, 597: 179-186.
- Finžgar N & Lestan D (2006) Heap leaching of Pb and Zn contaminated soil using ozone/UV treatment of EDTA extractants, *Chemosphere*, 63 (10): 1736–1743.
- Fouassier C & Péreyre M (2014) Étin, Encyclopædia Universalis, Disponible à l'adresse: <http://www.universalis.fr/encyclopedie/etain/> [consulté en Août 2014].
- Futura-Sciences (2012) Métal: tout savoir sur Sn, Futura Matière, <http://www.futura-sciences.com/magazines/matiere/infos/dossiers/d/chimie-metal-tout-savoir-etain-1416/>, 18 p.
- Gaetke L & Chow C (2003) Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. *Toxicology*, 189: 147-163.
- Gérard Miquel M (2001) Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport d'information n° 261. *Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*. France, 365 p.
- Ghestem JP & Bermond A (1998) EDTA extractability of trace metals in polluted soils: A chemical-physical study. *Environmental Technology*, 19: 409-416.
- Goldhaber S (2003) Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38: 232-242.
- Gosselin A, Blackburn D & Bergeron M (1999) Assessment Protocol of the applicability of ore-processing technology to treat contaminated soils, sediments and sludges, prepared for Eco-Technology Innovation Section Technology Development and Demonstration Program, Environment Canada, Canada, 148 p.
- Guemiza K (2013) Décontamination à l'échelle pilote des particules fines de sols de buttes de tir à l'arme légère pollués en Cu, Pb, antimoine et Zn par lixiviation acide et saline. *Mémoire de maîtrise, INRS, Université du Québec, Québec, QC, Canada*, 168 p.
- Guillard D & Lewis AE (2002) Optimization of nickel hydroxycarbonate precipitation using a laboratory pellet reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41-13: 3110–3114.
- Hammarstrom JM, Seal RR, Meier AL & Kornfeld JM (2005) Secondary sulfate minerals associated with acid drainage in the eastern US: recycling of metals and acidity in surficial environments. *Chemical Geology*, 215(1-4): 407-431.
- Han F, Banin A, Su Y, Monts DL, Plodinec MJ & Ge KWT (2002) Industrial age anthropogenic inputs of heavy metals into the pedosphere. *Naturwissenschaften*, 89: 497-504.
- Havlik T, Orac D, Berwanger M & Maul A (2014) The effect of mechanical–physical pretreatment on hydrometallurgical extraction of copper and tin in residue from printed circuit boards from used consumer equipment. *Minerals Engineering* 65: 163–171.

- Havlik T, Orac D, Petranikova M, Miskufova A, Kukurugya F & Takacova Z (2010) Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *J. Hazard. Mater.*, 183(1-3): 866-873.
- Hayes P, Gray P, Algie S, Biswas A, Kleeman J & Whitmore R (1985) Process selection in extractive metallurgy. Hayes Publishing Co, Brisbane, Australie, 406 p.
- Hjelmar O (1996) Disposal strategy for municipal solid waste incineration residues. *J. Hazard. Mater.*, 47: 345–368.
- INRS-Géoressources et CRM (1997) Protocole d'évaluation de la trabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques. Fiche Technique d'Environnement Canada, Institut National de la Recherche Scientifique, Centre de Recherche Minérales, Québec, Qc, Canada.
- IRSN (2002) Ba, Fiche Radionucléide-Ba 133 et environnement. Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN). Direction de l'environnement et de l'intervention-Service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes, France, 13 p.
- Iskandar IK (2001) Environmental restoration of metals-contaminated soils. *Lewis Publishers-CRC Press LLC, Boca Raton, Floride, USA, 304 p.*
- Iskandar IK (2001) Environmental restoration of metals-contaminated soils. *Lewis Publishers-CRC Press LLC, Boca Raton, Floride, USA, 304 p.*
- Islamoglu S, Yilmaz L & Ozbelge H (2006) Development of a precipitation-based separation scheme for selective removal and recovery of heavy metals from cadmium rich electroplating industry effluents. *Sep. Sci. Technol.*, 41(15): 3367–3385.
- Isoyama M & Wada SI (2007) Remediation of Pb-contaminated soils by washing with hydrochloric acid and subsequent immobilization with calcite and allophanic soil. *J. Hazard. Mater.*, 143: 636–642.
- ITRC (1997) Technical and Regulatory Guidelines for Soil Washing, Metals in Soils Work Team, Interstate Technology and Regulatory Council, Washington, DC, USA.
- ITRI (2013) Tin Research Institute, Unit 3, Curo Park, Frogmore, St Albans, Hertfordshire, AL2 2DD Royaume Uni.
- Janin A, Riche P, Blais JF, Mercier G, Cooper P & Morris P (2012) Counter-current acid leaching process for copper azole treated wood waste. *Environmental Technology*, 33: 2111-2118.
- Janin A, Zaviska F, Drogui P, Blais JF & Mercier G (2009) Selective recovery of metals in leachate from chromated copper arsenate treated wastes using electrochemical technology and chemical precipitation. *Hydrometallurgy*, 96(4): 318-326.
- Jha MK, Choubey PK, Jha AK, Kumari A, Lee JC, Kumar V & Jeong J (2012) Leaching studies for tin recovery from waste e-scrap. *Waste Manage.*, 32(10): 1919-1925.
- Johnson CA, Moench H, Wersin P, Kugler P & Wenger C (2005) Solubility of antimony and other elements in samples taken from shooting ranges. *J. of Env. Quality*, 34(1): 248-254.

- Kabata-Pendias A & Pendias H (2001) *Trace elements in soils and plants*. CRC Press, Boca Raton, Floride, USA, 413 p.
- Khan M, Baloch M, Ashfaq M & Stoter G (2006) In vivo toxicological effects and spectral studies of new triorganotin(IV)-N-maleoyltrexamates. *J. of Organometallic Chemistry*, 691(11): 2554-2562.
- Khan M, Kaleem Baloch M & Ashfaq M (2004) Biological aspects of new organotin(IV) compounds of 3-maleimidopropionic acid. *J. of Organometallic Chemistry*, 689(21): 3370-3378.
- Kim B, Gaines W, Szafranski M, Bernath E & Miles A (2002) Removal of heavy metals from automotive wastewater by sulfide precipitation. *J. Environ. Eng.*, 128(7): 612–623.
- Klassen C (2008) Casarett and Doull's toxicology: the basic science of poisons. 7th edition, New York, McGraw Hill, New-York, USA, 1497 p.
- Ko I, Chang Y, Lee C & Kim K (2005) Assessment of pilot-scale acid washing of soil contaminated with As, Zn and Ni using theBCRthree-step sequential extraction. *J. Hazard. Mater.*, 127: 1–13.
- Kosson D, Van der Sloot H & Eighmy T (1996) An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Hazard. Mater.*, 47: 43–75.
- Kumar A, Prasad B & Mishra I (2008) Optimisation of process parameters for acrylonitrile removal by a low cost adsorbent using a Box Benhken design. *J. Hazard. Mater.*, 150: 174-182.
- Kuo S, Lai M & Lin C (2006) Influence of solution acidity and CaCl₂ concentration on the removal of heavy metals from metal-contaminated rice soils, *Environ. Pollut.* 144: 918–925.
- Lafond S (2012) Développement d'un procédé de traitement des sols d'une butte d'arrêt de tir à l'arme légère contaminés à l'antimoine, au Cu, au Pb et au zinc. *Thèse en sciences de l'eau, INRS, Université du Québec, Québec, Qc, Canada*, 293 p.
- Landry B (1997) Génie et environnement. *Le Griffon d'argile*, Sainte-Foy, Québec, Canada, 540 p.
- LANO (2014) Laboratoire Agronomique de Normandie. Capacité d'échange cationique/ CEC, Disponible à l'adresse: http://www.lano.asso.fr/web/capacite_dechange_cationique.html, [consulté en Novembre 2014].
- Laporte-Saumure M, Martel R & Mercier G (2010) Evaluation of Physicochemical Methods for Treatment of Cu, Pb, Sb, and Zn in Canadian Small Arm Firing Ranges Backstop Soils. *Water Air Soil Poll*, 213(1-4): 171-189.
- Lecomte P (1998) Les sites pollués: Traitement des sols et des eaux souterraines. Lavoisier, New York, USA, 204 p.

- Lenntech (2014a) Ba-Ba, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement, Disponible à l'adresse: <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/ba.htm> [consulté en Août 2014].
- Lenntech (2014b) Cuivre-Cu, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. Disponible à l'adresse: <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/cu.htm> [consulté en Août 2014].
- Lenntech (2014c) Étain-Sn, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. Disponible à l'adresse: <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/sn.htm>, [Consulté en Décembre 2014].
- Lenntech (2014d) Plomb-Pb, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. Disponible à l'adresse: <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/pb.htm> [consulté en Août 2014].
- Lenntech (2014e) Zinc-Zn, propriétés chimiques, effets sur la santé et l'environnement. Disponible à l'adresse: <http://www.lenntech.fr/periodique/elements/zn.htm> [consulté en Août 2014].
- Levasseur B, Blais J & Mercier G (2005) Study of the metal precipitation from decontamination leachates of municipal wastes fly ash incinerators. *Environmental Technology*, 26: 421-431.
- Levasseur B, Chartier M, Blais JF & Mercier G (2006) Metals removal from municipal waste incinerator fly ashes and reuse of treated leachates. *J. of Environ. Eng.Asce*, 132: 497-505.
- Levasseur B, Blais JF & Mercier G (2003) Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux. *J. of Env.Eng. & Sci.*, 2: 355-368.
- Li F, Bade R, Oh S & Shin W (2012) Immobilization of heavy metals in a contaminated soil using organic sludge char and other binders. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29: 1362-1372.
- Lim T, Chui P & Goh K (2005) Process evaluation for optimization of EDTA use and recovery for heavy metal removal from a contaminated soil, *Chemosphere*, 58: 1031–1040.
- Lim T, Tay J & Wang J (2004) Chelating-agent-enhanced heavy metal extraction from a contaminated acidic soil, *J. Environ. Eng.*, 130: 59–66.
- Lin H, Man X & Walsh D (2001) Lead removal via soil washing and leaching. *Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society*, 53: 22-25.
- Lu SG & Bai SQ (2008) Magnetic characterization and magnetic mineralogy of the Hangzhou urban soils and its environmental implications. *Chinese J Geophys-Ch*, 51(3): 762-769

- Ma L, Hardison D, Harris W, Cao X & Zhou Q (2007) Effects of soil property and soil amendment on weathering of abraded metallic Pb in shooting ranges. *Water Air and Soil Pollution*, 178: 297-307.
- Marchioretto mm, Bruning H & Rulkens W (2005) Heavy metals precipitation in sewage sludge. *Separ. Sci. Technol.*, 40(16): 3393-3405.
- Marino M, Brica R & Neale C (1997) Heavy metal soil remediation: The effects of attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. *Environ. Prog.*, 16(3): 208-214.
- Martin W, Larson S, Nestler C, Fabian G, O'Connor G & Felt D (2012) Hydrated lime for metals immobilization and explosives transformation: Treatability study. *J.of Hazard. Mater.*,215: 280-286.
- Masscheleyn P, Tack F & Verloo M (1999) A model for evaluating the feasibility of an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water Air and Soil Pollution*, 113: 63-76.
- Mavropoulos E, Rossi A, Costa A, Perez C, Moreira J & Saldanha M (2002) Studies on the mechanisms of lead immobilization by hydroxyapatite. *Environ. Sci. Technol.* 36(7): 1625–1629.
- McLaughlin MJ, Zarcinas BA, Stevens DP & Cook N (2000) Soil testing for heavy metals. *Commun. Soil Sci. Plan.*, 31(11-14): 1661-1700.
- McLean JE & Bledsoe BE (1992) Behavior of metals in soils. United States, Environmental Protection Agency. Technology Innovation Office Superfund Technology Support Center for Ground Water, EPA/540/S-92/018, USA, 25 p.
- MDDEFP (2002a) Politique de protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés. Ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs. Disponible à l'adresse: <http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/chapitres1-2-3.htm> [consulté en Aout 2014].
- MDDEFP (2002b) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annexe 2: Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines. Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Disponible à l'adresse: http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2.htm [consulté en Août 2014].
- MDDEFP (2003) Loi sur la qualité de l'environnement. Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. Éditeur officiel du Québec, Québec, QC, Canada. Disponible à l'adresse: http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm [consulté en Août 2014].
- MDDEFP (2013) Bilan sur la gestion des terrains contaminés (au 31 Décembre 2010). Ministère du Développement Durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs., Québec, Canada.

- MDDELCC (2014a) Règlement sur les matières dangereuses. Loi sur la qualité de l'environnement. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Disponible à l'adresse: http://www2.publicationsduquebec.gouv.qc.ca/dynamicSearch/telecharge.php?type=3&file=/Q_2/Q2R32.HTM, [Consulté en Décembre 2014].
- MDDELCC (2014b) Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Annex 2: Les critères génériques pour les sols et pour les eaux souterraines. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques. Disponible à l'adresse: http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/annexe_2_tableau_1.htm [consulté en Août 2014].
- Mercier G (2000) Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques, *Thèse de Doctorat*, Université Laval (Québec, QC, Canada)- INSA (Toulouse, France), 273 p.
- Mercier G, Blais JF & Chartier M (2007) Pilot-scale decontamination of soils polluted with toxic metals by mineral processing technology and chemical leaching. *J. Environ. Eng. Sci.*, 6(1): 53-64.
- Mercier G, Chartier M & Couillard D (1996) Strategies to maximize the microbial leaching of lead from metal-contaminated aquatic sediments. *Water Research*, 30: 2452-2464.
- Mercier G, Duchesne J & Carles-Gibergues A (2002a) A new in vitro test to simulate gastric absorption of copper, lead, tin and Zn from polluted soils. *Environmental Technology*, 23: 121-133.
- Mercier G, Duchesne J & Blackburn D (2001) Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J Environ Eng-Asce*, 127(4): 348-358.
- Mercier G, Duchesne J & Blackburn D (2002b) Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Water Air Soil Poll.*, 135(1-4): 105-130.
- Meunier N, Blais JF & Tyagi R (2004) Removal of heavy metals from acids oil leachate using cocoa shells in a batch counter-current sorption process. *Hydrometallurgy*, 73 (3-4): 225-235.
- Meunier N, Drogui P, Mercier G & Blais JF (2009) Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation. *Sep. Purif. Technol.*, 67(1): 110-116.
- Meunier N, Drogui P, Montane C, Hausler R, Blais JF & Mercier G (2006a) Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation. *J. Environ. Eng.-Asce*, 132(5): 545-554.
- Meunier N, Drogui P, Montane C, Hausler R, Mercier G & Blais JF (2006b) Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *J. Hazard. Mater.*, 137(1): 581-590.

- Mouton J, Mercier G & Blais JF (2010) Laboratory-Scale Flotation Process for Treatment of Soils Contaminated with Both PAH and Lead. *J. of Env. Eng.-Asce*, 136: 1063-1074.
- Mouton J, Mercier G & Blais JF (2009) Amphoteric Surfactants for PAH and Lead Polluted-Soil Treatment Using Flotation. *Water Air Soil Poll.*, 197(1-4): 381-393.
- Moutsatsou A, Gregou M, Matsas D & Protonotarios V (2006) Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities. *Chemosphere*, 63: 1632-1640.
- Mulligan C, Yong R & Gibbs B (1999) On the use of biosurfactants for the removal of heavy metals from oil-contaminated soil, *Environ. Prog.*, 18: 50–54.
- Mulligan C, Yong R & Gibbs B (2001a) Heavy metal removal from sediments by biosurfactants. *J. of Hazard. Mater.*, 85: 111-125.
- Mulligan C, Yong R & Gibbs B (2001b) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering Geology*, 60(1-4): 193-207.
- Mulligan C, Yong R & Gibbs B (2001c) Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Eng. Geol.*, 60(1-4): 371-380.
- Naeem A, Mustafa S, Dilara B, Rehana N & Murtaza S (2003) Effect of precipitation on the sorption of metal cations by AlPO₄. *J. Chem. Soc. Pakistan*, 25(2): 98–103.
- Navarro R, Wada S & Tatsumi K (2005) Heavy metal precipitation by polycation–polyanion complex of PEI and its phosphonomethylated derivative. *J. Hazard. Mater.*, 123: 203–209.
- Nedwed T & Clifford DA (2000) Feasibility of extracting lead from lead battery recycling site soil using high-concentration chloride solutions. *Environmental Progress*, 19: 197-206.
- Newman M (2003) Fundamentals of ecotoxicology, 1. Lewis publishers, New York, 458 p.
- Nriagu JO (1996) A History of Global metal Pollution. *Science*, 272 no. 5259, 223 p.
- Ortega LM, Lebrun R, Blais JF, Hausler R & Droqui P (2008) Effectiveness of soil washing, nanofiltration and electrochemical treatment for the recovery of metal ions coming from a contaminated soil. *Water Res.*, 42(8-9): 1943-1952.
- Patterson JW (1989) Industrial-Wastes Reduction - Last of a 5-Part Series. *Environ. Sci. Technol.*, 23(9): 1032-1038.
- Pawlik-Skowronska B, Kaczorowska R & Skowronski T (1997) The impact of inorganic tin on the planktonic cyanobacterium *Synechocystis aquatilis*: The effect of pH and humic acid. *Environmental Pollution*, 97(1-2): 65-69.
- Perron V & Hébert M (2007) Caractérisation des boues d'épuration municipales – Partie II: Éléments traces métalliques. *Vecteur Environnement*, 40: 42-46.
- Peters R (1999) Chelant extraction of heavy metals from contaminated soils, *J. Hazard. Mater.*, 66: 151–210.

- Pichard A, Bisson M, Diderich R, Hulot C, Houeix N, Lacroix G, Lefevre J, Leveque S, H M & A M (2005a) Zn et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, Verneuil-en-Halatte, France, 69 p.
- Pichard A, Bisson M, Houeix N, Gay G, Lacroix G, Lefevre J, Magaud H, Migne V, A M & S T (2005b) Cu et ses dérivés, INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, Verneuil-en-Halatte, France, 66 p.
- Pichard A, Bisson M, Hulot C, Lacroix G, Lefèvre J, Magaud H, Oberson-Geneste D, Morin A & Pépin G (2003) Pb et ses dérivés. INERIS - Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, INERIS, France, 90 p.
- Pinzani M, Somogyi A, Simionovici A, Ansell S, Steenari B & Lindqvist O (2002) Direct determination of cadmium speciation in municipal solidwaste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3165–3169.
- Plumlee GS & Ziegler TL (2003) The medical geochemistry of dust, soils and other earth materials. In: B.S. Lollar (Ed.), *Environmental Geochemistry. Treatise on Geochemistry*. Elsevier-Pergamon, Oxford, 264-310.
- Pociecha M & Lestan D (2012) Washing of metal contaminated soil with EDTA and process water recycling. *J. of Hazard. Mater.*, 235-236: 384-387.
- Reddy KR & Chinthamreddy S (2000) Comparison of extractants for removing heavy metals from contaminated clayey soils. *Soil & Sediment Contamination*, 9: 449-462.
- Reynier N (2012) Décontamination des sols pollués par des métaux, du pentachlorophénol et des dioxines et furanes. Thèse de Doctorat en Sciences de la terre, Université du Québec, Québec, Qc, Canada, 283 p.
- Rikers R, Rem P & Dalmijn W (1998) Improved method for prediction of heavy metal recoveries from soil using high intensity magnetic separation (HIMS), *Int. J. Miner. Process.*, 54: 165–182.
- Riveiro-Huguet M & Marshall WD (2011) Scaling up a treatment to simultaneously remove persistent organic pollutants and heavy metals from contaminated soils. *Chemosphere*, 83: 668-673.
- Rose A, Hawkes H & Webb J (1979) *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press, New York, USA, 657 p.
- Rufino R, Luna J, Campos-Takaki G, Ferreira S & Sarubbo L (2012) Application of the Biosurfactant produced by *Candida lipolytica* in the Remediation of Heavy Metals, *Chemical Engineering Transactions*. 27:61-66.
- Sabbas T, Poletini A, Pomi R, Astrup T, Hjelm O, Mostbauer P, Cappai G, Magel G, Salhofer S, Speiser C, Heuss-Assbichler S, Klein R & Lechner P (2003) Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manage.*, 23: 61–88.

- Sakkas V, Islam M, Stalikas C & Albanis T (2010) Photocatalytic degradation using design of experiments: A review and example of the Congo red degradation. *J. Hazard. Mater.*, 175(1-3): 33-44.
- Santé Canada (1990) Le Ba. Site de Santé de l'environnement et du milieu de travail: Qualité de l'eau - Rapports et publications. Disponible à l'adresse: http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/alt_formats/hecs-sesc/pdf/pubs/water-eau/barium-Ba/barium-Ba-fra.pdf. [consulté en Août 2014].
- Santé Canada (1992) Le Cu. Disponible à l'adresse: <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/copper-cuivre/index-fra.php#Besoins> [consulté en Août 2014].
- SCF (2013a) Étain, Société Chimique de France. Disponible à l'adresse: <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/metaux/sn/cadsn.htm>, [Consulté en Décembre 2014].
- SCF (2013b) Fer-blanc, Société Chimique de France. Disponible à l'adresse: http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/donnees/mater/febl/textfebl.htm#Fer_b_lanc, [consulté Novembre 2014].
- Semerjian L & Ayoub GM (2003) High-pH-magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. *Adv. Environ. Res.*, 7 (2): 389–403.
- Spuller C, Weigand H & Marb C (2007) Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. *J. Hazard. Mater.*, 141: 378-387.
- Strazisar J & Seselj A (1999) Attrition as a process of comminution and separation. *Powder Technol.*, 105(1-3): 205-209.
- Stumm W & Morgan JJ (1996) Aquatic chemistry: Chemical equilibria and rates in natural waters. Wiley Interscience, New York, USA.
- Sun J & Huang JC (2002) Co-removal of hexavalent chromium during copper precipitation. *Water Sci. Technol.*, 46(4-5): 413–419.
- Tampouris S, Papassiopi N & Paspaliaris I (2001) Removal of contaminant metals from fine grained soils, using agglomeration, chloride solutions and pile leaching techniques, *J. Hazard. Mater.*, 84: 297–319.
- Tejowulan RS & Hendershot WH (1998) Removal of trace metals from contaminated soils using EDTA incorporating resin trapping techniques, *Environ. Pollut.*, 103: 135–142.
- USDA (2002) Field Book for Describing and Sampling Soils, version 2. National Soil Survey Center Natural Resources Conservation Service U.S. Department of Agriculture, USA, 300 p.
- USEPA (1992) Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311. United States Environmental Protection Agency, USA, 35 p.
- USEPA (1994) A Literature Review Summary of metals extraction processes used to remove lead from soils, Project Summary, EPA/600/SR-94/006, O US. Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 70 p.

- USEPA (1995) Contaminants and Remedial Options at Selected Metal-Contaminated Sites, Office of Research and Development, EPA/540/R-95/512, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 268 p.
- USEPA (1997) Technology Alternatives for the Remediation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg, and Pb, Engineering Bulletin, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA/540/S-97/500, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 21 p.
- USEPA (2000) Solidification/Stabilization Use at Superfund Sites, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-R- 00-010, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 23 p.
- USEPA (2004) Treatment Technologies for Site Clean up: Annual Status Report, 11th Ed, Office of Solid Waste and Emergency Response, EPA 542-R-03-009, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 49 p.
- USEPA (2007) Treatment Technologies for Site Cleanup: Annual Status Report, 12th Ed. Dans: Solid Waste and Emergency Response, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 66 p.
- Vaxevanidou K, Papassiopi N & Paspaliaris L (2008) Removal of heavy metals and arsenic from contaminated soils using bioremediation and chelant extraction techniques. *Chemosphere*, 70: 1329-1337.
- Viadero R, Wei X & Buzby K (2006) Characterization and dewatering evaluation of acid mine drainage sludge from ammonia neutralization. *Environ. Eng. Sci.*, 23 (4): 734–743.
- Ville de Québec (2010) Rapport final, Mise à jour environnementale en vue de l'application de la stabilisation/solidification des sols au 30, rue du Cardinal-Maurice-Roy à Québec, Québec, Qc, Canada, 397 p.
- Ville de Québec (2004) Règlement sur la quantité et la qualité des eaux usées. Service des affaires juridiques. Ville de Québec, Qc, Canada, 22 p.
- Wantala K, Khongkasem E, Khlongkarpanich N & Sthiannopkao S (2012) Optimization of As(V) adsorption on Fe-RH-MCM-41-immobilized GAC using Box–Behnken Design: Effects of pH, loadings, and initial concentrations. *Appl. Geochem.*, 27: 1027–1034.
- Wasay, Barrington S & Tokunaga S (1998) Remediation of soils polluted by heavy metals using salts of organic acids and chelating agents. *Environmental Technology*, 19: 369-379.
- Wasay, Parker W & Van Geel P (2001) Contamination of a calcareous soil by battery industry wastes. II. Treatment, *Can. J. Civil Eng.*, 28: 349–354.
- Wikhydro (2014) Wikigeotech: Coefficient d'uniformité, Ministère de l'écologie, du développement durable et de l'énergie, République Française, Disponible à l'adresse: http://wikhydro.developpement-durable.gouv.fr/index.php/Wikigeotech:Coefficient_d'uniformit%C3%A9. [consulté en Décembre 2014].

- Williford C, Li Z, Wang Z & Bricka R (1999) Vertical column hydroclassification of metal-contaminated soils. *J. Hazard. Mater.*, 66(1-2): 15-30.
- Williford CW & Bricka RM (2000) Physical separation of metal-contaminated soils, dans: I.K. Iskandar (Ed.), *Environmental Restoration of Metals- Contaminated Soils*, 1st ed., CRC Press LLC, Boca Raton, Floride, USA, 121–165.
- Yaron B, Calvet R & Prost R (1996) *Soil pollution: processes and dynamics*. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne, 313 p.

ANNEXE 1

Teneurs en métaux (mg/kg) mesurées dans les différentes fractions granulométriques du sol CMR28

| Fraction (μm) | Concentrations initiales des métaux (mg/kg) | | | | | | | | | |
|----------------------------|---|-------------|-------------|------------|------------|------------|----------|-------------|------------|-------------|
| | As | Ba | Cd | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Sn | Zn |
| > 4 000 | 41,2 ± 3,5 | 606 ± 37 | 1,60 ± 0,10 | 97,2 ± 3,4 | 1 744 ± 63 | 964 ± 28 | 107 ± 1 | 1 432 ± 125 | 747 ± 134 | 1 439 ± 54 |
| 4 000 - 1 000 | 41,9 ± 1,3 | 1 120 ± 93 | 2,50 ± 0,40 | 170 ± 1,5 | 971 ± 35 | 1 248 ± 21 | 166 ± 7 | 2 525 ± 99 | 791 ± 64 | 1 875 ± 41 |
| 1 000 - 250 | 32,1 ± 3,6 | 1 517 ± 63 | 3,40 ± 0,20 | 235 ± 6,6 | 923 ± 95 | 1 208 ± 63 | 128 ± 8 | 2 849 ± 120 | 1 085 ± 62 | 2 369 ± 161 |
| 250 – 125 | 35,1 ± 2,9 | 2 077 ± 57 | 4,60 ± 0,20 | 456 ± 9 | 931 ± 4 | 1 556 ± 70 | 144 ± 4 | 2 990 ± 71 | 1 084 ± 35 | 3 179 ± 65 |
| < 125 | 43,1 ± 3,3 | 2 926 ± 160 | 5,90 ± 1,10 | 755 ± 36 | 1 143 ± 75 | 1 880 ± 95 | 188 ± 10 | 3 660 ± 95 | 1 074 ± 76 | 4 500 ± 213 |
| Critère A | 6 | 200 | 1,5 | 85 | 40 | 770 | 50 | 50 | 5 | 110 |
| Critère B | 30 | 500 | 5 | 250 | 100 | 1 000 | 100 | 500 | 50 | 500 |
| Critère C | 50 | 2000 | 20 | 800 | 500 | 2 200 | 500 | 1 000 | 300 | 1 500 |
| Critère D | 250 | 10 000 | 100 | 4 000 | 2 500 | 11 000 | 2 500 | 5 000 | 1 500 | 7 500 |
| | | Plage B-C | | | | | | | | |
| | | Plage C-D | | | | | | | | |

ANNEXE 2

Concentrations en métaux présents dans la fraction < 125 µm de sol CMR28 avant et après lixiviation acide ([H₂SO₄] = 0,45 M, [NaCl] = 3 M, ST = 10%, T = 25°C, t = 4 h, 1 étape de lixiviation suivie de 1 étape de rinçage de 15 Min)

| | Concentrations des métaux les moins problématiques | | | | | Concentrations des métaux les plus problématiques | | | | |
|--|---|-------------|------------|------------|------------|--|------------|------------|-------------|-------------|
| | As | Cd | Cr | Mn | Ni | Ba | Cu | Pb | Sn | Zn |
| Concentration initiale (mg/kg) | 43,1 ± 3,3 | 5,90 ± 1,10 | 755 ± 36 | 1 880 ± 95 | 188 ± 10 | 2 926 ± 160 | 1 143 ± 75 | 3 660 ± 95 | 1 074 ± 76 | 4 500 ± 213 |
| Concentration résiduelle après lixiviation acide (mg/kg) | 36,3 ± 1,6 | 1,20 ± 0,20 | 332 ± 33 | 364 ± 20 | 86,1 ± 6,7 | 41,1 ± 22,0 | 352 ± 29 | 1 044 ± 68 | 546 ± 174 | 1 160 ± 15 |
| Pourcentage d'enlèvement (%) | 15,9 ± 3,6 | 80,2 ± 3,8 | 56,1 ± 4,5 | 80,6 ± 1,0 | 54,2 ± 3,6 | 98,6 ± 0,8 | 69,2 ± 2,6 | 71,5 ± 1,9 | 49,2 ± 16,2 | 74,2 ± 0,3 |
| Critère A | 6 | 1,5 | 85 | 770 | 50 | 200 | 40 | 50 | 5 | 110 |
| Critère B | 30 | 5 | 250 | 1 000 | 100 | 500 | 100 | 500 | 50 | 500 |
| Critère C | 50 | 20 | 800 | 2 200 | 500 | 2 000 | 500 | 1 000 | 300 | 1 500 |
| Critère D | 250 | 100 | 4 000 | 11 000 | 2 500 | 10 000 | 2 500 | 5 000 | 1500 | 7 500 |
| | Plage B-C | | | | | | | | | |
| | Plage C-D | | | | | | | | | |

ANNEXE 3

ANOVA du modèle établi par le logiciel Expert Design 8.0 obtenu d'après les résultats d'enlèvement des métaux (couleur gris effet significatif)

| | | Somme des carrés | Carré moyen | Valeur de F | Prob > F(p) |
|----|-----------------------------------|------------------|-------------|-------------|-------------|
| Ba | Modèle | 24 601 | 2 733 | 74,6 | < 0,0001 |
| | A: H ₂ SO ₄ | 16 127 | 16 127 | 440 | 0,0001 |
| | B: NaCl | 25,07 | 25,07 | 0,68 | 0,44 |
| | C: ST | 54,88 | 54,88 | 1,5 | 0,26 |
| | Résidu | 256,4 | 36,62 | - | - |
| | Manque d'ajustement | 254,4 | 84,79 | 170 | 0,00 |
| | Erreur pure | 1,99 | 0,5 | - | - |
| Cu | Modèle | 11 746 | 1 958 | 7,47 | 0,00 |
| | A: H ₂ SO ₄ | 5997 | 5 997 | 22,9 | 0,00 |
| | B: NaCl | 30,42 | 30,42 | 0,12 | 0,74 |
| | C: ST | 4 037 | 4 037 | 15,4 | 0,00 |
| | Résidu | 2 622 | 262,2 | - | - |
| | Manque d'ajustement | 2 539 | 423,2 | 20,5 | 0,01 |
| | Erreur pure | 82,71 | 20,68 | - | - |
| Pb | Modèle | 9 859 | 1 643 | 41,7 | < 0,0001 |
| | A: H ₂ SO ₄ | 3 343 | 3 343 | 84,9 | < 0,0001 |
| | B: NaCl | 2 436 | 2 436 | 61,9 | < 0,0001 |
| | C: ST | 867,7 | 867,7 | 22 | 0,00 |
| | Résidu | 393,8 | 39,38 | - | - |
| | Manque d'ajustement | 278,4 | 46,39 | 1,61 | 0,34 |
| | Erreur pure | 115,4 | 28,85 | - | - |
| Sn | Modèle | 4 059 | 676,5 | 3,26 | 0,05 |
| | A: H ₂ SO ₄ | 1 744 | 1 744 | 8,41 | 0,02 |
| | B: NaCl | 328,1 | 328,1 | 1,58 | 0,24 |
| | C: ST | 237,8 | 237,8 | 1,15 | 0,31 |
| | Résidu | 2 074 | 207,4 | - | - |
| | Manque d'ajustement | 651,9 | 108,7 | 0,31 | 0,91 |
| | Erreur pure | 1 422 | 355,5 | - | - |
| Zn | Modèle | 11 222 | 3 740 | 19,1 | < 0,0001 |
| | A: H ₂ SO ₄ | 8 415 | 8 415 | 42,9 | < 0,0001 |
| | B: NaCl | 37,68 | 37,68 | 0,19 | 0,67 |
| | C: ST | 2 769 | 2 769 | 14,1 | 0,00 |
| | Résidu | 2 553 | 196,4 | - | - |
| | Manque d'ajustement | 2 343 | 260,3 | 4,96 | 0,07 |
| | Erreur pure | 209,8 | 52,45 | - | - |

ANNEXE 4

Surfaces de réponses du rendement d'enlèvement de Ba présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 contaminé par les cendres d'incinération suite à la lixiviation acide en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et de la concentration en NaCl (B) puis en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et des solides totaux (C)

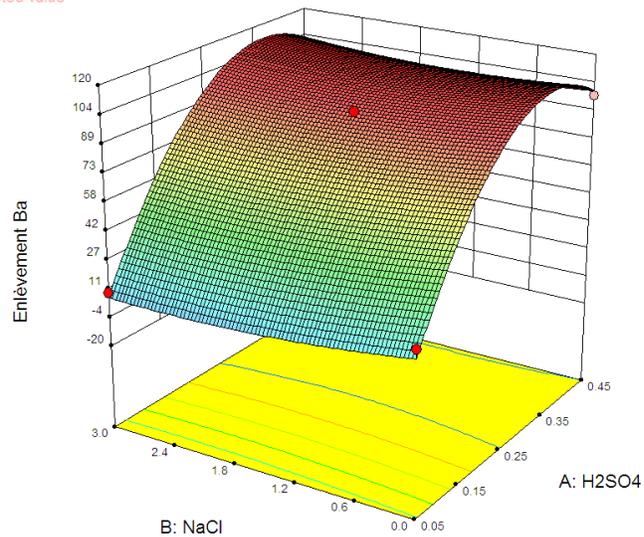
Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Enlèvement Ba

● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value

98
-13

X1 = A: H2SO4
X2 = B: NaCl

Actual Factor
C: ST = 15.00



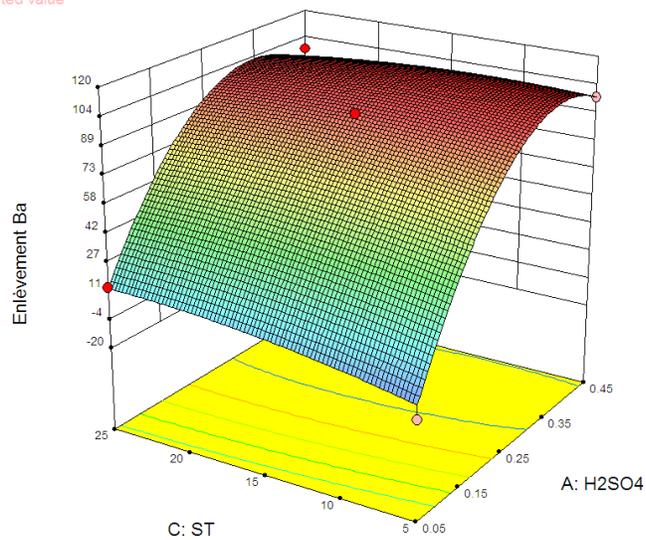
Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Enlèvement Ba

● Design points above predicted value
○ Design points below predicted value

98
-13

X1 = A: H2SO4
X2 = C: ST

Actual Factor
B: NaCl = 1.50



ANNEXE 5

Surfaces de réponses du rendement d'enlèvement de Cu présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 contaminé par les cendres d'incinération suite à la lixiviation acide en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et de la concentration en NaCl (B) puis en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et des solides totaux (C)

Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Enlèvement Cu

● Design points above predicted value

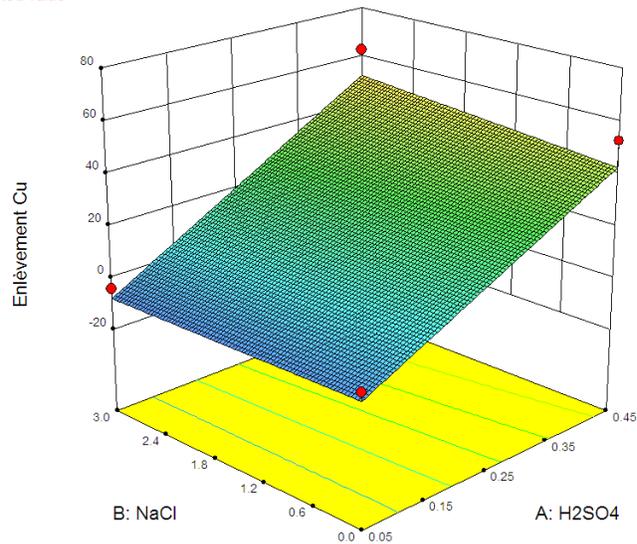
○ Design points below predicted value

71.7373

-16.6299

X1 = A: H2SO4
X2 = B: NaCl

Actual Factor
C: ST = 15.00



Design-Expert® Software
Factor Coding: Actual
Enlèvement Cu

● Design points above predicted value

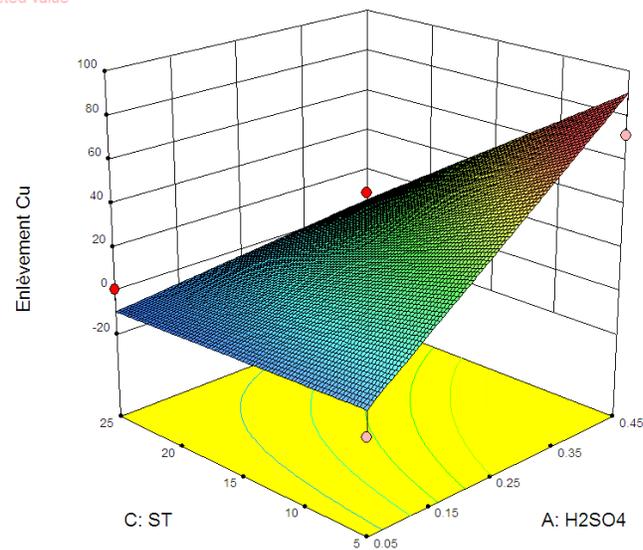
○ Design points below predicted value

71.7373

-16.6299

X1 = A: H2SO4
X2 = C: ST

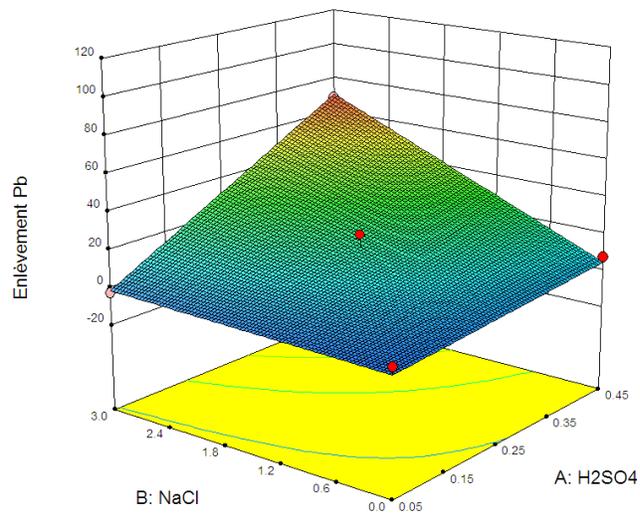
Actual Factor
B: NaCl = 1.50



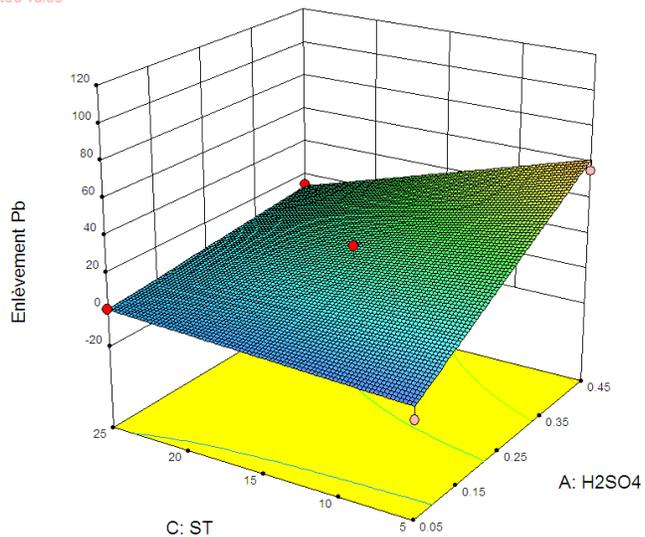
ANNEXE 6

Surfaces de réponses du rendement d'enlèvement de Pb présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 contaminé par les cendres d'incinération suite à la lixiviation acide en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et de la concentration en NaCl (B) puis en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et des solides totaux (C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Enlèvement Pb
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 74.4494
 -13.7672
 X1 = A: H2SO4
 X2 = B: NaCl
 Actual Factor
 C: ST = 15.00



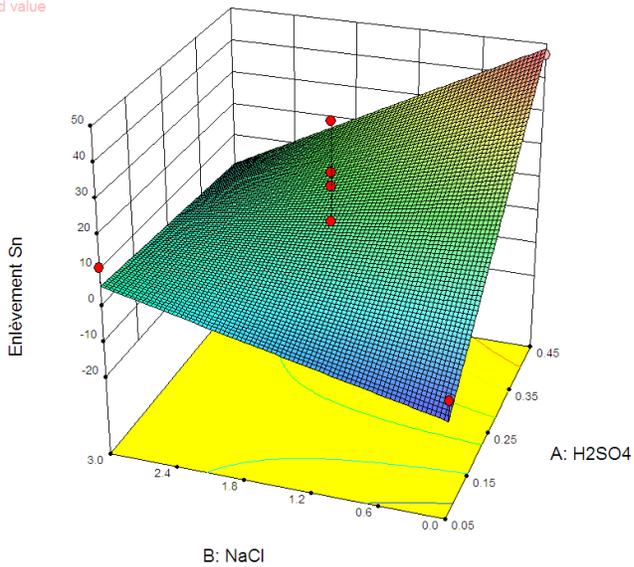
Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Enlèvement Pb
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 74.4494
 -13.7672
 X1 = A: H2SO4
 X2 = C: ST
 Actual Factor
 B: NaCl = 1.50



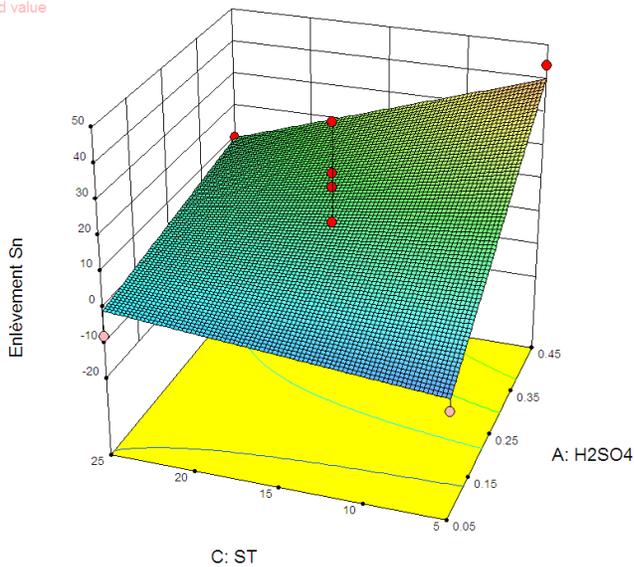
ANNEXE 7

Surfaces de réponses du rendement d'enlèvement de Sn présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 contaminé par les cendres d'incinération suite à la lixiviation acide en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et de la concentration en NaCl (B) puis en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et des solides totaux (C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Enlèvement Sn
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 46.9917
 -15.0019
 X1 = A: H2SO4
 X2 = B: NaCl
 Actual Factor
 C: ST = 15.00



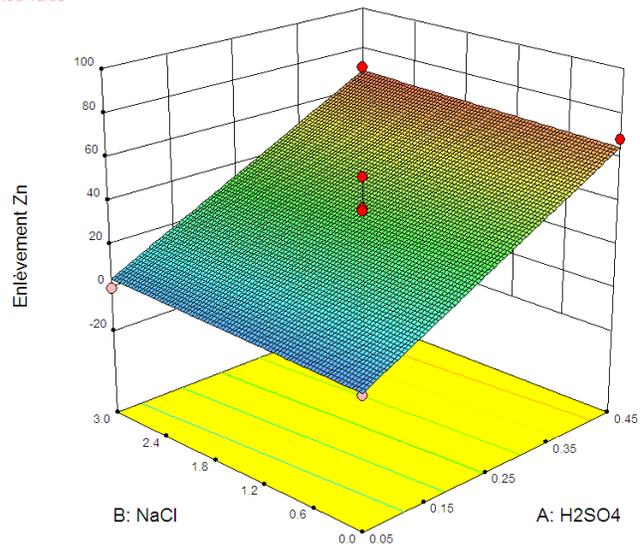
Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Enlèvement Sn
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 46.9917
 -15.0019
 X1 = A: H2SO4
 X2 = C: ST
 Actual Factor
 B: NaCl = 1.50



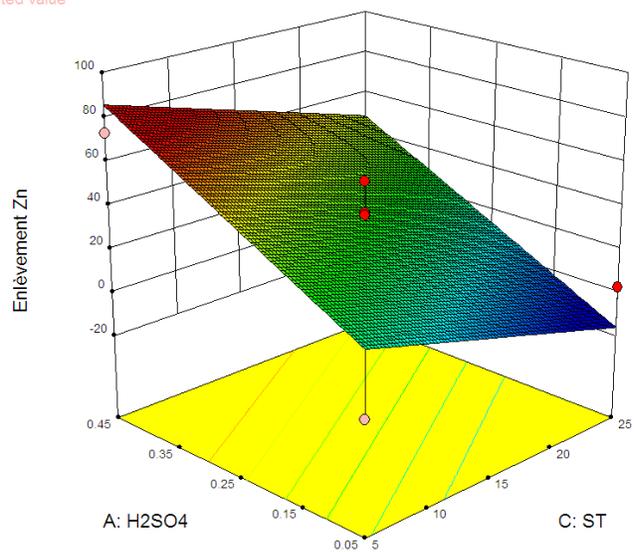
ANNEXE 8

Surfaces de réponses du rendement d'enlèvement de Zn présent dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 contaminé par les cendres d'incinération suite à la lixiviation acide en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et de la concentration en NaCl (B) puis en fonction de la concentration en H₂SO₄ (A) et des solides totaux (C)

Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Enlèvement Zn
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 73.3669
 -8.67254
 X1 = A: H2SO4
 X2 = B: NaCl
 Actual Factor
 C: ST = 15.00

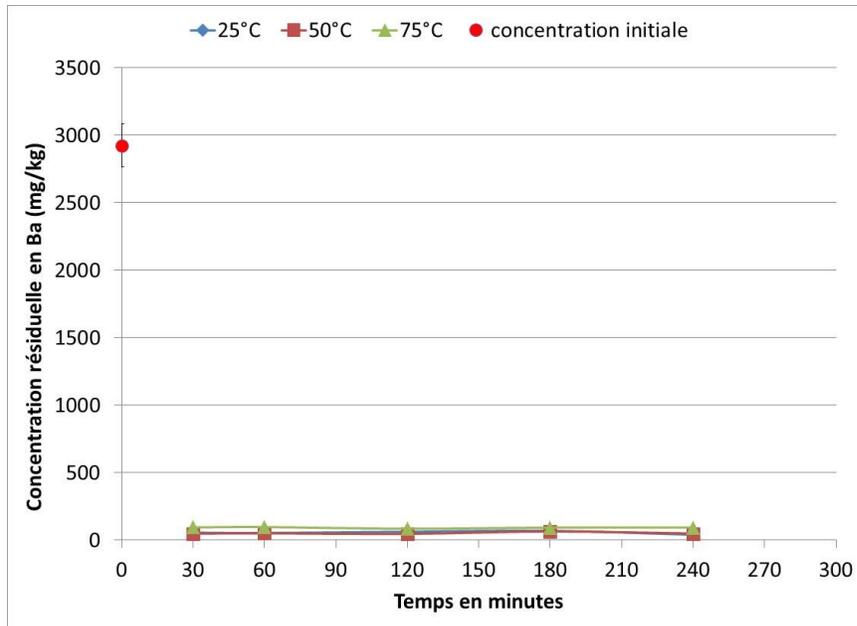


Design-Expert® Software
 Factor Coding: Actual
 Enlèvement Zn
 ● Design points above predicted value
 ○ Design points below predicted value
 73.3669
 -8.67254
 X1 = C: ST
 X2 = A: H2SO4
 Actual Factor
 B: NaCl = 1.50

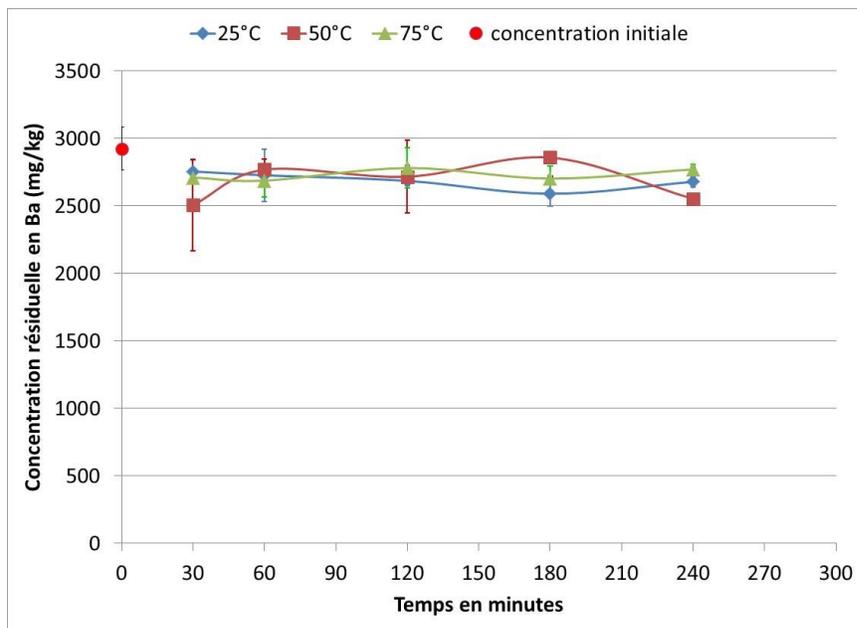


ANNEXE 9

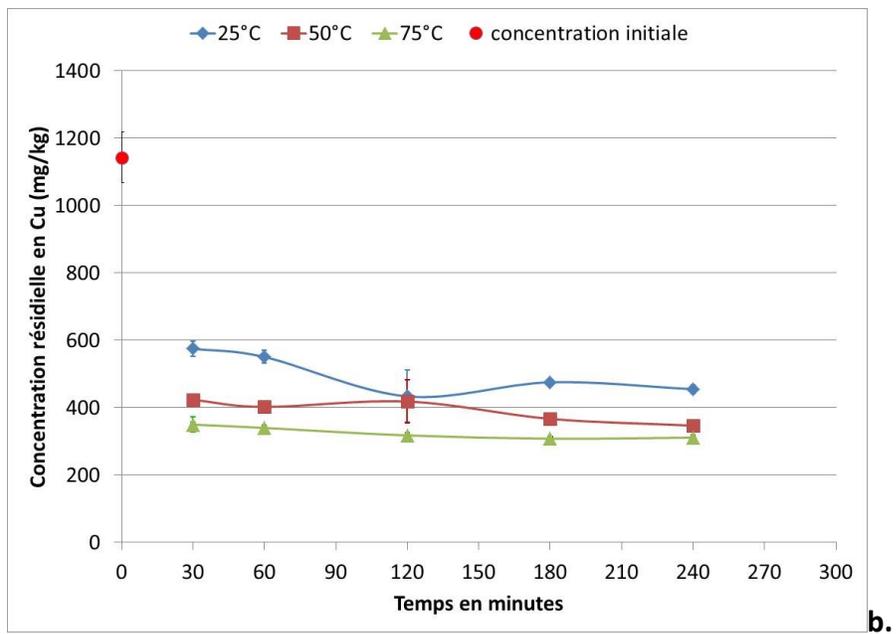
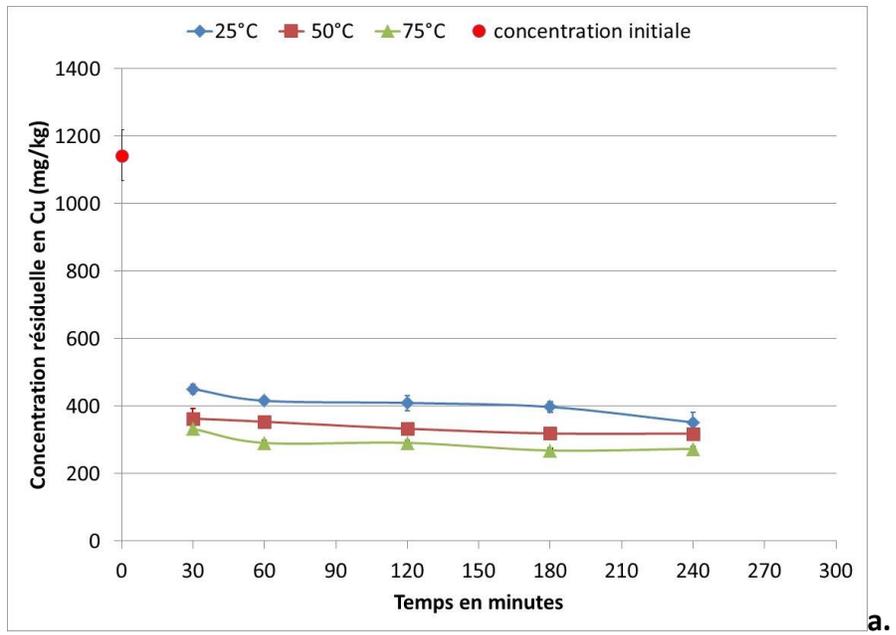
Teneurs résiduelles en Ba, Cu, Pb et Zn mesurées dans le sol après lixiviation en fonction de la température, du temps de réaction et de l'agent de lixiviation utilisé [H_2SO_4] = 0,45 M + [NaCl] = 3 M (Figure a.) ou [HCl] = 2,8 M (Figure b.) (DP = 10%, t = 4 h, fraction < 125 μm , 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage de 15 Min)

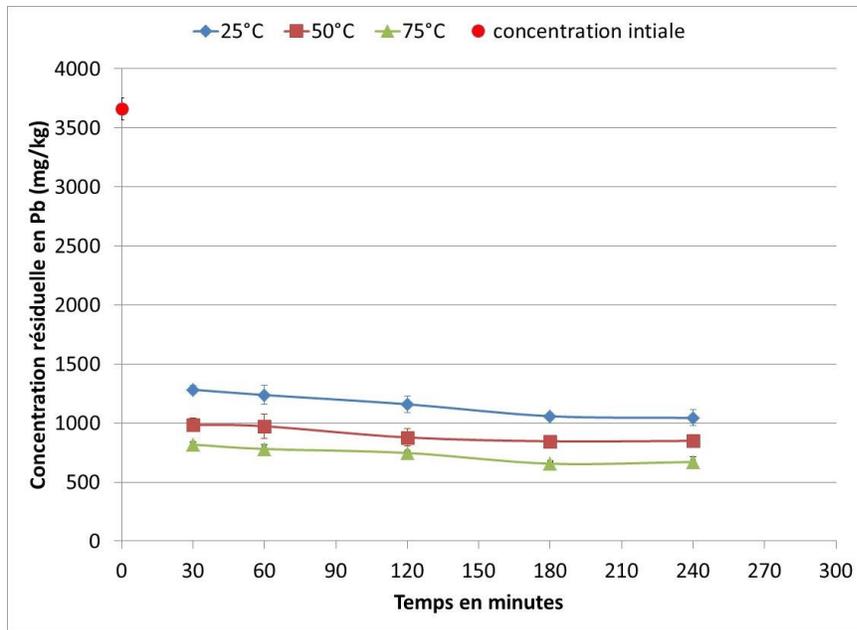


a.

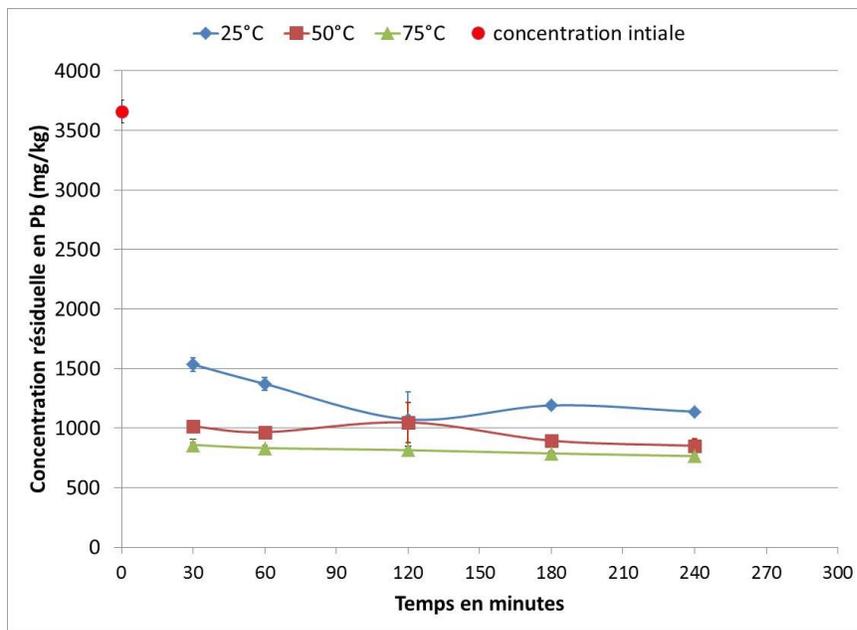


b.

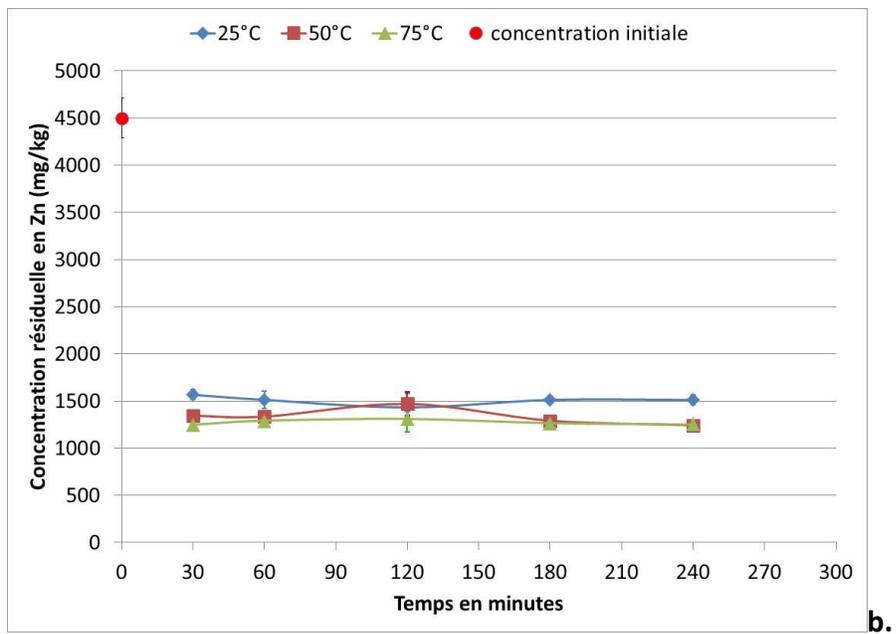
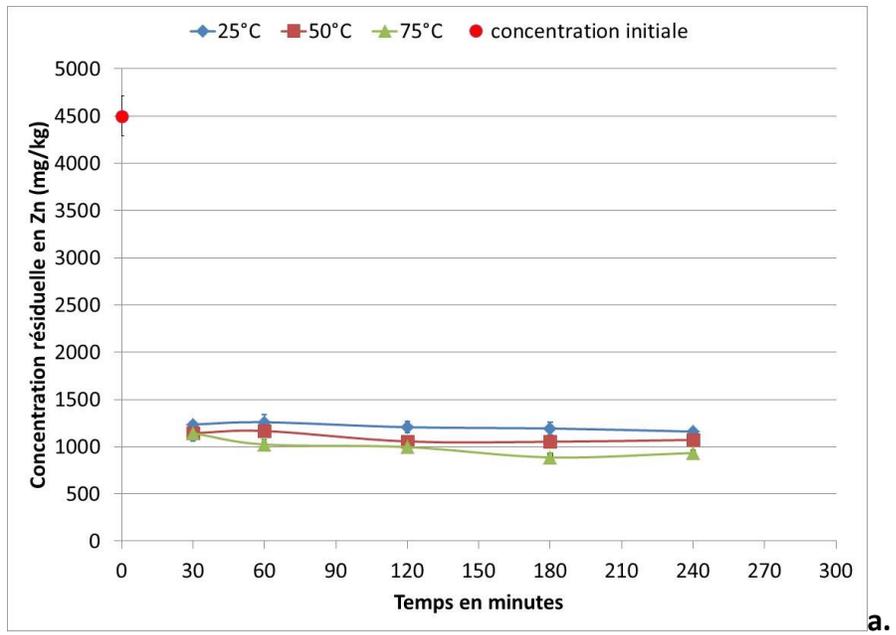




a.



b.



ANNEXE 10

Table de la loi de Student – Test t

| d.f. | 0.40 | 0.25 | 0.10 | 0.05 | 0.04 | 0.025 | 0.02 | 0.01 | 0.005 | 0.0025 | 0.001 | 0.0005 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|
| 1 | 0.325 | 1.000 | 3.078 | 6.314 | 7.916 | 12.706 | 15.894 | 31.821 | 63.656 | 127.321 | 318.289 | 636.578 |
| 2 | 0.289 | 0.816 | 1.886 | 2.920 | 3.320 | 4.303 | 4.849 | 6.965 | 9.925 | 14.089 | 22.328 | 31.600 |
| 3 | 0.277 | 0.765 | 1.638 | 2.353 | 2.605 | 3.182 | 3.482 | 4.541 | 5.841 | 7.453 | 10.214 | 12.924 |
| 4 | 0.271 | 0.741 | 1.533 | 2.132 | 2.333 | 2.776 | 2.999 | 3.747 | 4.604 | 5.598 | 7.173 | 8.610 |
| 5 | 0.267 | 0.727 | 1.476 | 2.015 | 2.191 | 2.571 | 2.757 | 3.365 | 4.032 | 4.773 | 5.894 | 6.869 |
| 6 | 0.265 | 0.718 | 1.440 | 1.943 | 2.104 | 2.447 | 2.612 | 3.143 | 3.707 | 4.317 | 5.208 | 5.959 |
| 7 | 0.263 | 0.711 | 1.415 | 1.895 | 2.046 | 2.365 | 2.517 | 2.998 | 3.499 | 4.029 | 4.785 | 5.408 |
| 8 | 0.262 | 0.706 | 1.397 | 1.860 | 2.004 | 2.306 | 2.449 | 2.896 | 3.355 | 3.833 | 4.501 | 5.041 |
| 9 | 0.261 | 0.703 | 1.383 | 1.833 | 1.973 | 2.262 | 2.398 | 2.821 | 3.250 | 3.690 | 4.297 | 4.761 |
| 10 | 0.260 | 0.700 | 1.372 | 1.812 | 1.948 | 2.228 | 2.359 | 2.764 | 3.169 | 3.581 | 4.144 | 4.587 |
| 11 | 0.260 | 0.697 | 1.363 | 1.796 | 1.928 | 2.201 | 2.328 | 2.718 | 3.106 | 3.497 | 4.025 | 4.437 |
| 12 | 0.259 | 0.695 | 1.356 | 1.782 | 1.912 | 2.179 | 2.303 | 2.681 | 3.055 | 3.428 | 3.930 | 4.318 |
| 13 | 0.259 | 0.694 | 1.350 | 1.771 | 1.899 | 2.160 | 2.282 | 2.650 | 3.012 | 3.372 | 3.852 | 4.221 |
| 14 | 0.258 | 0.692 | 1.345 | 1.761 | 1.887 | 2.145 | 2.264 | 2.624 | 2.977 | 3.326 | 3.787 | 4.140 |
| 15 | 0.258 | 0.691 | 1.341 | 1.753 | 1.878 | 2.131 | 2.249 | 2.602 | 2.947 | 3.286 | 3.733 | 4.073 |
| 16 | 0.258 | 0.690 | 1.337 | 1.746 | 1.869 | 2.120 | 2.235 | 2.583 | 2.921 | 3.252 | 3.686 | 4.015 |
| 17 | 0.257 | 0.689 | 1.333 | 1.740 | 1.862 | 2.110 | 2.224 | 2.567 | 2.898 | 3.222 | 3.646 | 3.965 |
| 18 | 0.257 | 0.688 | 1.330 | 1.734 | 1.855 | 2.101 | 2.214 | 2.552 | 2.878 | 3.197 | 3.610 | 3.922 |
| 19 | 0.257 | 0.688 | 1.328 | 1.729 | 1.850 | 2.093 | 2.205 | 2.539 | 2.861 | 3.174 | 3.579 | 3.883 |
| 20 | 0.257 | 0.687 | 1.325 | 1.725 | 1.844 | 2.086 | 2.197 | 2.528 | 2.845 | 3.153 | 3.552 | 3.850 |
| 21 | 0.257 | 0.686 | 1.323 | 1.721 | 1.840 | 2.080 | 2.189 | 2.518 | 2.831 | 3.135 | 3.527 | 3.819 |
| 22 | 0.256 | 0.686 | 1.321 | 1.717 | 1.835 | 2.074 | 2.183 | 2.508 | 2.819 | 3.119 | 3.505 | 3.792 |
| 23 | 0.256 | 0.685 | 1.319 | 1.714 | 1.832 | 2.069 | 2.177 | 2.500 | 2.807 | 3.104 | 3.485 | 3.768 |
| 24 | 0.256 | 0.685 | 1.318 | 1.711 | 1.828 | 2.064 | 2.172 | 2.492 | 2.797 | 3.091 | 3.467 | 3.745 |
| 25 | 0.256 | 0.684 | 1.316 | 1.708 | 1.825 | 2.060 | 2.167 | 2.485 | 2.787 | 3.078 | 3.450 | 3.725 |
| 26 | 0.256 | 0.684 | 1.315 | 1.706 | 1.822 | 2.056 | 2.162 | 2.479 | 2.779 | 3.067 | 3.435 | 3.707 |
| 27 | 0.256 | 0.684 | 1.314 | 1.703 | 1.819 | 2.052 | 2.158 | 2.473 | 2.771 | 3.057 | 3.421 | 3.689 |
| 28 | 0.256 | 0.683 | 1.313 | 1.701 | 1.817 | 2.048 | 2.154 | 2.467 | 2.763 | 3.047 | 3.408 | 3.674 |
| 29 | 0.256 | 0.683 | 1.311 | 1.699 | 1.814 | 2.045 | 2.150 | 2.462 | 2.756 | 3.038 | 3.396 | 3.660 |
| 30 | 0.256 | 0.683 | 1.310 | 1.697 | 1.812 | 2.042 | 2.147 | 2.457 | 2.750 | 3.030 | 3.385 | 3.646 |
| 31 | 0.256 | 0.682 | 1.309 | 1.696 | 1.810 | 2.040 | 2.144 | 2.453 | 2.744 | 3.022 | 3.375 | 3.633 |
| 32 | 0.255 | 0.682 | 1.309 | 1.694 | 1.808 | 2.037 | 2.141 | 2.449 | 2.738 | 3.015 | 3.365 | 3.622 |
| 33 | 0.255 | 0.682 | 1.308 | 1.692 | 1.806 | 2.035 | 2.138 | 2.445 | 2.733 | 3.008 | 3.356 | 3.611 |
| 34 | 0.255 | 0.682 | 1.307 | 1.691 | 1.805 | 2.032 | 2.136 | 2.441 | 2.728 | 3.002 | 3.348 | 3.601 |
| 35 | 0.255 | 0.682 | 1.306 | 1.690 | 1.803 | 2.030 | 2.133 | 2.438 | 2.724 | 2.996 | 3.340 | 3.591 |
| 36 | 0.255 | 0.681 | 1.306 | 1.688 | 1.802 | 2.028 | 2.131 | 2.434 | 2.719 | 2.990 | 3.333 | 3.582 |
| 37 | 0.255 | 0.681 | 1.305 | 1.687 | 1.800 | 2.026 | 2.129 | 2.431 | 2.715 | 2.985 | 3.326 | 3.574 |
| 38 | 0.255 | 0.681 | 1.304 | 1.686 | 1.799 | 2.024 | 2.127 | 2.429 | 2.712 | 2.980 | 3.319 | 3.566 |
| 39 | 0.255 | 0.681 | 1.304 | 1.685 | 1.798 | 2.023 | 2.125 | 2.426 | 2.708 | 2.976 | 3.313 | 3.558 |
| 40 | 0.255 | 0.681 | 1.303 | 1.684 | 1.796 | 2.021 | 2.123 | 2.423 | 2.704 | 2.971 | 3.307 | 3.551 |
| 60 | 0.254 | 0.679 | 1.296 | 1.671 | 1.781 | 2.000 | 2.099 | 2.390 | 2.660 | 2.915 | 3.232 | 3.460 |
| 80 | 0.254 | 0.678 | 1.292 | 1.664 | 1.773 | 1.990 | 2.088 | 2.374 | 2.639 | 2.887 | 3.195 | 3.416 |
| 100 | 0.254 | 0.677 | 1.290 | 1.660 | 1.769 | 1.984 | 2.081 | 2.364 | 2.626 | 2.871 | 3.174 | 3.390 |
| 120 | 0.254 | 0.677 | 1.289 | 1.658 | 1.766 | 1.980 | 2.076 | 2.358 | 2.617 | 2.860 | 3.160 | 3.373 |
| 140 | 0.254 | 0.676 | 1.288 | 1.656 | 1.763 | 1.977 | 2.073 | 2.353 | 2.611 | 2.852 | 3.149 | 3.361 |
| 160 | 0.254 | 0.676 | 1.287 | 1.654 | 1.762 | 1.975 | 2.071 | 2.350 | 2.607 | 2.847 | 3.142 | 3.352 |
| 180 | 0.254 | 0.676 | 1.286 | 1.653 | 1.761 | 1.973 | 2.069 | 2.347 | 2.603 | 2.842 | 3.136 | 3.345 |
| 200 | 0.254 | 0.676 | 1.286 | 1.653 | 1.760 | 1.972 | 2.067 | 2.345 | 2.601 | 2.838 | 3.131 | 3.340 |
| 250 | 0.254 | 0.675 | 1.285 | 1.651 | 1.758 | 1.969 | 2.065 | 2.341 | 2.596 | 2.832 | 3.123 | 3.330 |
| inf | 0.253 | 0.674 | 1.282 | 1.645 | 1.751 | 1.960 | 2.054 | 2.326 | 2.576 | 2.807 | 3.090 | 3.290 |

ANNEXE 11

Valeurs de t Student calculées pour la comparaison des rendements d'enlèvement du Ba, du Cu, du Pb et du Zn obtenus après 30 et 240 min ou après 120 et 240 min en fonction de l'agent de lixiviation utilisé (H₂SO₄ (0,45 M) + NaCl (3 M) ou HCl (2,8 M)) (DP= 10%, T = 25°C, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage, fraction < 125 µm)

| | Réactif H ₂ SO ₄ (0,45 M) + NaCl (3 M) | | | | | HCl | | | | | | | | | | | |
|--|--|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------------|-------|-------|-------|--------|--------|-------|
| | Temps (min) | Ba | Cu | Pb | Zn | Temps (min) | Ba | Cu | Pb | Zn | Temps (min) | Ba | Cu | Pb | Zn | | |
| Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | 30 | 98,6 | 59,2 | 66,5 | 73,1 | 120 | 98,2 | 62,2 | 66,3 | 72,0 | 30 | 8,4 | 51,9 | 59,8 | 66,4 | | |
| | | 98,0 | 60,4 | 64,5 | 72,0 | | | 97,7 | 66,2 | 70,0 | | 74,7 | | 6,5 | 48,7 | 57,0 | 64,1 |
| | | 97,7 | 61,8 | 65,7 | 72,7 | | | 97,6 | 64,1 | 68,7 | | 72,8 | | 2,4 | 48,4 | 57,5 | 65,1 |
| Moyenne | | 98,07 | 60,45 | 65,59 | 72,61 | | | 97,84 | 64,16 | 68,32 | | 73,19 | | 5,78 | 49,67 | 58,09 | 65,21 |
| Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | 240 | 97,9 | 66,3 | 73,1 | 74,4 | 240 | 97,9 | 66,3 | 73,1 | 74,4 | 240 | 6,8 | 59,4 | 68,4 | 65,1 | | |
| | | 98,9 | 71,1 | 71,4 | 73,9 | | | 98,9 | 71,1 | 71,4 | | 73,9 | | 9,4 | 61,5 | 69,4 | 67,0 |
| | | 98,9 | 70,2 | 70,0 | 74,2 | | | 98,9 | 70,2 | 70,0 | | 74,2 | | 9,1 | 59,9 | 68,9 | 67,1 |
| Moyenne | | 98,59 | 69,20 | 71,47 | 74,18 | | | 98,59 | 69,20 | 71,47 | | 74,18 | | 8,40 | 60,24 | 68,89 | 66,40 |
| Calcul de t Student | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| $(Y_{i,z} - \bar{Y}_i)^2$ | 30 | 0,26 | 1,54 | 0,92 | 0,24 | 120 | 0,14 | 3,79 | 4,25 | 1,36 | 30 | 7,07 | 4,82 | 3,04 | 1,49 | | |
| | | 0,01 | 0,01 | 1,13 | 0,38 | | | 0,01 | 4,04 | 2,67 | | 2,33 | | 0,55 | 0,85 | 1,2511 | 1,18 |
| | | 0,17 | 1,72 | 0,01 | 0,02 | | | 0,07 | 0,003 | 0,18 | | 0,13 | | 11,58 | 1,6280 | 0,39 | 0,02 |
| | 240 | 0,44 | 8,34 | 2,53 | 0,06 | 240 | 0,44 | 8,34 | 2,53 | 0,06 | 240 | 2,69 | 0,74 | 0,22 | 1,69 | | |
| | | 0,12 | 3,63 | 0,01 | 0,08 | | | 0,12 | 3,63 | 0,007 | | 0,08 | | 0,91 | 1,55 | 0,26 | 0,35 |
| | | 0,10 | 0,97 | 2,27 | 0,001 | | | 0,10 | 0,97 | 2,27 | | 0,001 | | 0,47 | 0,15 | 0,001 | 0,51 |
| Sp ² | | 0,274 | 4,050 | 1,715 | 0,195 | | 0,221 | 5,190 | 2,978 | 0,989 | | 5,817 | 2,433 | 1,292 | 1,307 | | |
| Sp | | 0,523 | 2,012 | 1,310 | 0,441 | | 0,471 | 2,278 | 1,726 | 0,994 | | 2,412 | 1,560 | 1,137 | 1,143 | | |
| T | | 1,22 | 5,32 | 5,50 | 4,38 | | 1,96 | 2,71 | 2,24 | 1,22 | | 1,33 | 8,30 | 11,63 | 1,28 | | |

ANNEXE 12

Valeurs de t Student calculées pour la comparaison des rendements d'enlèvement du Ba, du Cu, du Pb et du Zn obtenus à 25°C ou à 75°C en fonction de l'agent de lixiviation utilisé (H₂SO₄ (0,45 M) + NaCl (3 M) ou HCl (2,8 M)) (DP= 10%, t = 4 h, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage, fraction < 125 µm)

| Réactif | | H ₂ SO ₄ + NaCl | | | | HCl | | | | |
|---------------------|--|---------------------------------------|-------|-------|-------|--|-------|-------|--------|-------|
| | | Ba | Cu | Pb | Zn | Ba | Cu | Pb | Zn | |
| Température | Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | 97,9 | 66,3 | 73,1 | 74,4 | Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | 6,8 | 59,4 | 68,4 | 65,1 |
| | | 98,9 | 71,1 | 71,4 | 73,9 | | 9,4 | 61,5 | 69,4 | 67,0 |
| | | 98,9 | 70,2 | 70,0 | 74,2 | | 9,1 | 59,9 | 68,9 | 67,1 |
| | Moyenne | 98,59 | 69,20 | 71,47 | 74,18 | Moyenne | 8,40 | 60,24 | 68,89 | 66,40 |
| 75°C | Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | 97,0 | 76,1 | 80,3 | 79,7 | Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | 11,2 | 72,7 | 79,3 | 72,0 |
| | | 96,9 | 76,2 | 82,4 | 79,6 | | 13,5 | 72,7 | 79,1 | 72,1 |
| | | 96,3 | 75,8 | 82,3 | 78,4 | | 13,4 | 72,9 | 78,9 | 72,4 |
| | Moyenne | 96,76 | 76,05 | 81,67 | 79,25 | Moyenne | 12,71 | 72,75 | 79,10 | 72,19 |
| Calcul de t Student | | | | | | | | | | |
| 25°C | $(Y_{i,z} - \bar{Y}_i)^2$ | 0,44 | 8,34 | 2,53 | 0,06 | | 2,69 | 0,74 | 0,22 | 1,69 |
| | | 0,12 | 3,63 | 0,007 | 0,08 | | 0,91 | 1,55 | 0,26 | 0,35 |
| | | 0,10 | 0,97 | 2,27 | 0,001 | | 0,47 | 0,15 | 0,001 | 0,51 |
| 75°C | | 0,08 | 0,007 | 1,90 | 0,18 | | 2,19 | 0,003 | 0,02 | 0,03 |
| | | 0,02 | 0,04 | 0,54 | 0,14 | | 0,68 | 0,005 | 0,0008 | 0,001 |
| | | 0,17 | 0,07 | 0,42 | 0,64 | | 0,43 | 0,014 | 0,03 | 0,05 |
| | | Ba | Cu | Pb | Zn | Ba | Cu | Pb | Zn | |
| Sp ² | | 0,23 | 3,262 | 1,95 | 0,27 | | 1,84 | 0,62 | 0,13 | 0,66 |
| Sp | | 0,48 | 1,806 | 1,38 | 0,52 | | 1,36 | 0,79 | 0,37 | 0,81 |
| T | | 4,68 | 4,65 | 9,02 | 11,86 | | 3,89 | 19,52 | 34,22 | 8,74 |

ANNEXE 13

Concentrations résiduelles en étain (Sn) mesurées dans la fraction < 125 µm du sol CMR28 après lixiviation acide en présence de différents agents de lixiviation (H₂SO₄ à 0,45 M+ NaCl à 3 M ou HCl) et pour différentes températures (DP = 10%, 1 étape de lixiviation et 1 étape de rinçage)

| Température | Réactif | Temps de lixiviation (min) | Concentration résiduelle (mg/Kg) |
|-------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| 25°C | H ₂ SO ₄ + NaCl | 30 | 637,8 ± 153,7 |
| | | 60 | 832,0 ± 94,7 |
| | | 120 | 840,4 ± 75,3 |
| | | 180 | 945,7 ± 31,0 |
| | | 240 | 546,5 ± 173,7 |
| 50°C | H ₂ SO ₄ + NaCl | 30 | 945,4 ± 84,4 |
| | | 60 | 1 028 ± 18 |
| | | 120 | 620,6 ± 293,7 |
| | | 180 | 1 052 ± 139 |
| | | 240 | 905,2 ± 291,9 |
| 75°C | H ₂ SO ₄ + NaCl | 30 | 1 036 ± 379 |
| | | 60 | 1 036 ± 168 |
| | | 120 | 1 237 ± 81 |
| | | 180 | 962,4 ± 373,2 |
| | | 240 | 1 187 ± 77 |
| 25°C | HCl | 30 | 914,2 ± 246,0 |
| | | 60 | 1 446 ± 30 |
| | | 120 | 1 363 ± 234 |
| | | 180 | 728,2 ± 166,5 |
| | | 240 | 1 311 ± 31 |
| 50°C | HCl | 30 | 866,2 ± 379,4 |
| | | 60 | 1 003 ± 533 |
| | | 120 | 1 454 ± 51 |
| | | 180 | 1 320 ± 5 |
| | | 240 | 993,3 ± 150,2 |
| 75°C | HCl | 30 | 203,4 ± 45,8 |
| | | 60 | 272,3 ± 78,9 |
| | | 120 | 160,4 ± 35,5 |
| | | 180 | 268,0 ± 58,7 |
| | | 240 | 1 439 ± 306 |

ANNEXE 14

Concentrations en métaux (mg/kg) présents dans la fraction magnétique et dans la fraction non magnétique obtenues après séparation magnétique en fonction de l'intensité de courant (I) appliquées

| [Métaux] (mg/kg) | Intensité (A) Sol initial | 0,1 | | 0,2 | | 0,3 | | 0,4 | |
|---------------------|------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | FNM* | FM** | FNM | FM | FNM | FM | FNM | FM |
| As | 43,1 ± 3,3 | 34,0 ± 1,2 | 57,7 ± 1,8 | 32,3 ± 1,7 | 53,5 ± 1,5 | 36,4 ± 4,9 | 44,7 ± 11,3 | 30,9 ± 1,6 | 50,0 ± 1,5 |
| Cd | 5,90 ± 1,10 | 5,60 ± 0,10 | 6,10 ± 0,20 | 5,50 ± 0,10 | 6,30 ± 0,30 | 5,60 ± 0,40 | 6,20 ± 0,60 | 5,50 ± 0,20 | 6,50 ± 0,10 |
| Cr | 755 ± 36 | 815 ± 13 | 726 ± 7 | 806 ± 19 | 755 ± 6 | 773 ± 15 | 811 ± 37 | 819 ± 21 | 813 ± 23 |
| Mn | 1 880 ± 95 | 1 910 ± 39 | 2271 ± 22 | 1 895 ± 18 | 2 258 ± 37 | 2 022 ± 252 | 2 179 ± 242 | 1 864 ± 42 | 2369 ± 53 |
| Ni | 188 ± 10 | 178 ± 9 | 255 ± 1 | 169 ± 3 | 233 ± 1 | 195 ± 50 | 225 ± 38 | 172 ± 4 | 249 ± 8 |
| Ba | 2 930 ± 160 | 1 838 ± 333 | 1 749 ± 233 | 1 675 ± 199 | 1 461 ± 143 | 1 490 ± 198 | 1 695 ± 280 | 1 735 ± 250 | 1 650 ± 467 |
| Cu | 1 140 ± 75 | 1 202 ± 15 | 1 218 ± 18 | 1 187 ± 27 | 1 239 ± 5 | 1 207 ± 43 | 1 277 ± 49 | 1 252 ± 54 | 1 302 ± 11 |
| Pb | 3 600 ± 95 | 3 651 ± 80 | 4 099 ± 84 | 3 642 ± 33 | 4 073 ± 32 | 3 776 ± 266 | 4 039 ± 329 | 3 644 ± 39 | 4 249 ± 71 |
| Sn | 1 075 ± 76 | 668 ± 82 | 2307 ± 54 | 687 ± 36 | 1827 ± 81 | 770 ± 106 | 1 449 ± 608 | 744 ± 72 | 1 720 ± 270 |
| Zn | 4 500 ± 210 | 4 695 ± 72 | 4 775 ± 145 | 4 658 ± 85 | 4 932 ± 42 | 4 663 ± 200 | 5 045 ± 256 | 4 757 ± 140 | 5 095 ± 143 |

*FNM: Fraction non magnétique.

**FM: Fraction magnétique.

ANNEXE 15

Concentrations en métaux (mg/kg) présents dans la fraction magnétique et dans la fraction non magnétique obtenues suite à la combinaison de la séparation magnétique (intensité de courant de 0,1 A) avec la lixiviation acide (H₂SO₄ à 0,45 M + NaCl à 3 M, t = 4 h, T = 25°C suivie d'un rinçage)

| Méthode de traitements | | Concentrations en métaux (mg/kg) | | | | | | | | | |
|-------------------------------------|-----|----------------------------------|--------------------|--------------------|----------|------------|-----------------|-------------------|-------------|------------|-------------|
| | | As | Ba | Cd | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Sn | Zn |
| Sol initial | | 43,1 ± 3,3 | 2 926 ± 160 | 5,90 ± 1,10 | 755 ± 36 | 1 143 ± 75 | 1 880 ± 95 | 188 ± 10 | 3 600 ± 95 | 1 074 ± 76 | 4 500 ± 210 |
| SM + Lix. Acide | | | | | | | | | | | |
| SM (1 passage) | FM | 55,5 ± 0,8 | 2 427 ± 142 | 10,5 ± 3,9 | 729 ± 6 | 1227 ± 16 | 2 185 ± 15 | 249 ± 8 | 3 947 ± 52 | 2 114 ± 64 | 4 479 ± 61 |
| | FNM | 37,3 ± 2,9 | 2 486 ± 74 | 6,80 ± 1,40 | 804 ± 30 | 1195 ± 21 | 1 911 ± 30 | 174 ± 4 | 3 632 ± 124 | 795 ± 32 | 4 319 ± 94 |
| SM (1 passage) + Lix. Acide FNM | | 30,9 ± 1,3 | <u>72,1 ± 6</u> | <u>1,20 ± 0,20</u> | 354 ± 6 | 380 ± 5 | <u>285 ± 7</u> | <u>83,2 ± 4,4</u> | 1 021 ± 14 | 740 ± 32 | 1 125 ± 23 |
| SM (2 passages) | FM | 52,4 ± 3,4 | 2 172 ± 231 | 7,80 ± 1,30 | 786 ± 8 | 1274 ± 19 | 2 270 ± 55 | 246 ± 8 | 4 160 ± 52 | 1 946 ± 69 | 4 697 ± 36 |
| | FNM | 34,2 ± 1,8 | 2 114 ± 194 | 6,50 ± 0,70 | 825 ± 15 | 1218 ± 28 | 1 936 ± 43 | 171 ± 4 | 3 732 ± 57 | 752 ± 39 | 4 418 ± 117 |
| SM (2 passages) + Lix. Acide FNM | | 30,4 ± 1,0 | <u>63,7 ± 4,3</u> | <u>1,10 ± 0,10</u> | 343 ± 14 | 381 ± 8 | <u>267 ± 9</u> | <u>72,1 ± 6,6</u> | 1 149 ± 14 | 685 ± 90 | 1 116 ± 28 |
| Lix. acide + SM | | | | | | | | | | | |
| Lixiviation acide | | 36,3 ± 1,6 | <u>60,4 ± 22,6</u> | <u>1,20 ± 0,20</u> | 332 ± 33 | 368 ± 29 | <u>364 ± 20</u> | <u>86,1 ± 6,7</u> | 1 059 ± 68 | 781 ± 174 | 1 157 ± 15 |
| Lix. Acide + SM (1 passage) FNM | | 30,9 ± 1,9 | <u>59,5 ± 3,7</u> | <u>1,10 ± 0,30</u> | 347 ± 24 | 371 ± 9 | <u>266 ± 8</u> | <u>66,9 ± 5,1</u> | 963 ± 24 | 827 ± 39 | 1 001 ± 26 |
| Lix. Acide + SM (2 passages) FNM | | 30,0 ± 0,9 | <u>55,8 ± 2,2</u> | <u>0,90 ± 0,20</u> | 340 ± 16 | 365 ± 9 | <u>264 ± 11</u> | <u>65,6 ± 5,0</u> | 963 ± 34 | 811 ± 65 | 988 ± 33 |

ANNEXE 16

Valeurs de t Student calculées pour la comparaison des rendements d'enlèvement du Ba, du Cu, du Pb et du Zn obtenus après lixiviation acide (LA: [H₂SO₄] = 0,45 M et [NaCl] = 3 M), séparation magnétique (SM1: 1 passage et SM2: 2 passages)

| | Métaux | Ba | | Cu | | Pb | | Zn |
|--|-----------|---|--------------|---|-----------|---|--------------|---|
| Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | LA* | 44,83 13,03 23,73 | LA | 44,83 13,03 23,73 | SM 1** | 29,18 23,42 25,30 | SM 2*** | 25,99 33,60 30,21 |
| Moyenne | | 27,20 | | 27,20 | | 25,97 | | 29,94 |
| Rendement d'enlèvement pour 3 essais (%) | LA + SM 1 | 22,57 24,50 21,90 | LA + SM 2 | 22,82 29,75 20,87 | SM 1 + LA | 34,13 29,49 29,65 | SM 2 + LA | 29,86 44,67 34,17 |
| Moyenne | | 22,99 | | 24,48 | | 31,09 | | 36,23 |
| Calcul de t Student | | | | | | | | |
| (Y _{i,z} - \bar{Y}_t) ² | | 311,08 200,78 12,03 0,17 2,27 1,19 | | 311,08 200,78 12,03 2,74 27,75 13,04 | | 10,31 6,49 0,44 9,25 2,56 2,08 | | 15,56 13,45 0,076 40,62 71,16 4,25 |
| Sp ² | | 131,88 | | 141,86 | | 7,78 | | 36,28 |
| Sp | | 11,48 | | 11,91 | | 2,79 | | 6,02 |
| T | | 0,45 | | 0,28 | | 2,25 | | 1,28 |

*LA: Lixiviation acide **SM 1: Séparation magnétique 1 passage ***SM 2: Séparation magnétique 2 passages.

ANNEXE 17

Concentrations en métaux (mg/L) mesurées dans les effluents issus des tests à l'eau et des tests TCLP réalisés sur la fraction < 125 µm avant et après lixiviation acide (H₂SO₄ à 0,45 M + NaCl à 3 M, t = 4 h, DP = 10%, T = 25°C

| Tests | | Concentrations en métaux (mg/L) | | | | | | | | |
|--------------------------|------------|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | | As | Ba | Cr | Cu | Mn | Ni | Pb | Sn | Zn |
| Sol initial | Test à eau | 0,00 ± 0,00 | 0,22 ± 0,01 | 0,02 ± 0,00 | 0,03 ± 0,00 | 0,01 ± 0,00 | 0,00 ± 0,00 | 0,02 ± 0,00 | 0,00 ± 0,00 | 0,04 ± 0,01 |
| | TCLP | 0,00 ± 0,02 | 2,17 ± 0,04 | 0,01 ± 0,00 | 0,20 ± 0,01 | 5,25 ± 0,13 | 0,24 ± 0,01 | 0,30 ± 0,01 | - | 10,6 ± 0,2 |
| Sol traité | Test à eau | 0,08 ± 0,09 | 0,13 ± 0,01 | 0,45 ± 0,02 | 1,47 ± 0,06 | 9,88 ± 0,11 | 0,59 ± 0,03 | 3,35 ± 0,25 | - | 26,2 ± 0,1 |
| | TCLP | - | 0,16 ± 0,02 | 0,29 ± 0,01 | 0,21 ± 0,02 | 5,48 ± 0,20 | 0,46 ± 0,08 | 0,94 ± 0,15 | - | 20,6 ± 1,1 |
| Sol traité et neutralisé | Test à eau | 0,00 ± 0,00 | 0,14 ± 0,01 | 0,10 ± 0,04 | 0,79 ± 0,01 | 0,04 ± 0,01 | 0,22 ± 0,05 | 0,15 ± 0,01 | - | 0,44 ± 0,1 |
| | TCLP | - | 0,11 ± 0,00 | 0,23 ± 0,04 | 0,19 ± 0,04 | 0,34 ± 0,02 | 0,24 ± 0,03 | 0,40 ± 0,07 | - | 0,55 ± 0,07 |

ANNEXE 18

Concentrations en métaux (mg/L) mesurées dans les effluents avant et après traitement par précipitation en fonction du pH final de précipitation

| | Concentrations en métaux (mg/L) | | | | | |
|-----------------------------|---------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | pH | Ba | Cu | Pb | Sn | Zn |
| Avant précipitation | 0,55 | 0,16 ± 0,01 | 56,6 ± 0,1 | 213 ± 8 | 22,5 ± 1,32 | 247 ± 1 |
| Après précipitation | 1 | 0,20 ± 0,01 | 58,6 ± 4,3 | 204 ± 3 | 19,8 ± 1,11 | 244 ± 10 |
| | 2 | 0,17 ± 0,00 | 50,1 ± 0,2 | 174 ± 6 | 1,37 ± 0,06 | 208 ± 2 |
| | 3 | 0,16 ± 0,01 | 50,3 ± 3,6 | 166 ± 7 | 0,00 ± 0,52 | 202 ± 5 |
| | 4 | 0,15 ± 0,01 | 42,6 ± 3,3 | 138 ± 3 | 0,00 ± 0,17 | 181 ± 1 |
| | 5 | 0,13 ± 0,00 | 19,8 ± 7,0 | 55,7 ± 26,6 | 0,00 ± 0,19 | 151 ± 12 |
| | 6 | 0,11 ± 0,01 | 8,01 ± 5,05 | 9,21 ± 2,43 | 0,00 ± 0,25 | 84,0 ± 15,6 |
| | 7 | 0,05 ± 0,00 | 1,14 ± 1,10 | 0,90 ± 0,37 | 0,00 ± 0,68 | 5,24 ± 1,52 |
| | 8 | 0,02 ± 0,01 | 0,55 ± 0,16 | 0,38 ± 0,26 | 0,00 ± 0,66 | 0,50 ± 0,08 |
| | 9 | 0,00 ± 0,00 | 0,91 ± 0,22 | 0,73 ± 0,28 | 0,00 ± 0,25 | 0,15 ± 0,01 |
| | 10 | 0,01 ± 0,02 | 1,82 ± 0,61 | 1,48 ± 1,14 | 0,00 ± 0,20 | 1,02 ± 1,06 |
| | 11 | 0,00 ± 0,01 | 2,60 ± 0,63 | 0,06 ± 0,24 | 0,18 ± 0,98 | 0,37 ± 0,16 |
| Norme rejet égout Montréal* | - | - | 5 | 2 | 5 | 10 |
| Norme rejet égout Québec** | - | - | 5 | 2 | 5 | 10 |
| Norme rejet cours d'eau** | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |

* Communauté métropolitaine de Montréal (CMM, 2000).

** Ville de Québec (2004).