

Université du Québec
INRS-ETE

**Utilisation des écailles de cacao pour adsorber les métaux solubilisés
lors de la lixiviation chimique de sols contaminés**

par
Nathalie Meunier
M.Sc. Sciences de l'Eau
B.Sc. Biochimie

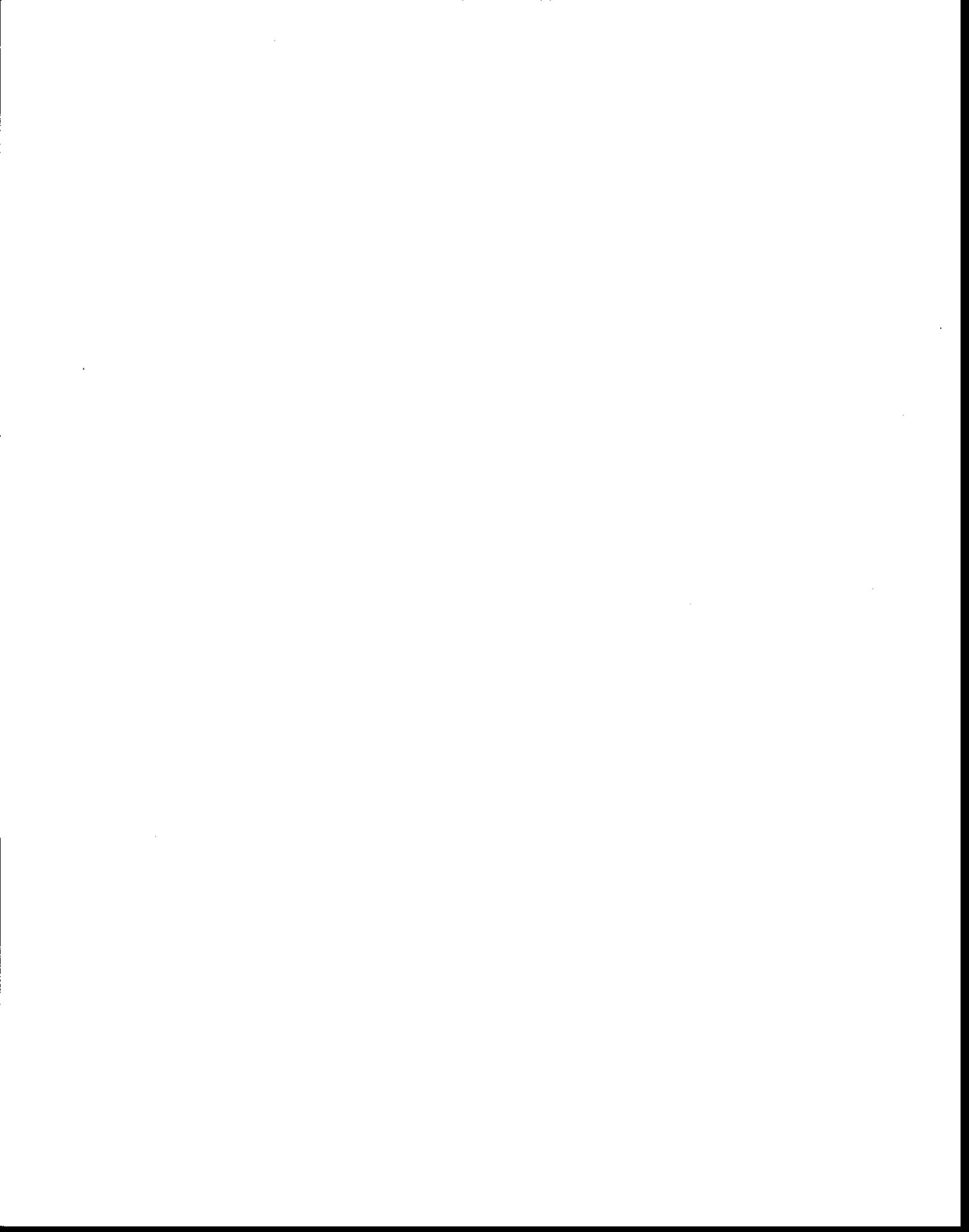
Thèse présentée
pour l'obtention du grade de philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

Examineur externe	Professeur Peter G. Jones Département de génie chimique Université de Sherbrooke
Examineur externe	Professeur Robert Hausler Département de chimie Université du Québec à Montréal
Examineur interne	Professeur invité Bruno Côté INRS-ETE COREM
Examineur interne	Professeur Guy Mercier INRS-ETE Université du Québec
Directeur de recherche	Professeur Rajeshwar Dayal Tyagi INRS-ETE Université du Québec

Thèse soutenue le 14 mai 2003

© Droits réservés de Nathalie Meunier



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier spécialement le professeur R.D. Tyagi, mon directeur de thèse, pour sa disponibilité de tout instant et l'encouragement qu'il m'a apporté durant mes travaux. Je remercie également les professeurs Peter G. Jones (Université de Sherbrooke), Robert Hausler (Université du Québec à Montréal), Guy Mercier (INRS-ETE),) et le docteur Bruno Côté (COREM) pour leur appui et leurs conseils, ainsi que pour avoir accepté d'évaluer cette thèse. Je remercie particulièrement mes précieux stagiaires, soit Messieurs Jérôme Laroulandie et Michaël Haberman, pour l'aide qu'ils m'ont apporté dans la réalisation de ces travaux et leur souhaitent beaucoup de succès dans la poursuite de leur carrière. Je voudrais également témoigner de ma gratitude envers mes collègues étudiants pour leur précieux encouragement et leur excellent esprit d'équipe. Je dois également une grande reconnaissance au personnel de l'INRS-ETE, car le dévouement à leur travail leur fait honneur. Également, je remercie le fond FCAR et l'INRS-ETE pour leur soutien financier. Enfin, j'aimerais aussi remercier tout particulièrement mon mari, Jean-François, pour le soutien moral et l'aide qu'il m'a apporté durant mes études. Cette thèse est spécialement dédiée à mes inspirations de tous les jours, ma fille Mijanou et mon fils Jérémie.



PRÉFACE

Cette recherche a été réalisée dans le but de développer de nouvelles connaissances théoriques et appliquées pouvant contribuer à la mise au point de nouvelles technologies visant à résoudre le problème croissant de la contamination des sols pollués par les métaux. Une bonne partie des connaissances acquises dans le cadre de cette thèse ont d'ailleurs fait l'objet de diverses publications dans des revues scientifiques internationales :

Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2002) Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination. *Hydrometallurgy*, **67**:19-30.

Meunier N., Michael Haberman, J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003) Utilisation et régénération des écaïlles de cacao pour la récupération du plomb dans les effluents acides. *J. Env. Eng. Sci.*, **2** : 9-16.

Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003) Sélectivité des écaïlles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols. *J. Env. Eng. Sci.*, **2** : 1-8.

Meunier N., J. Laroulandie, J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003) Lead removal from acidic solutions by sorption on cocoa shells : effect of some parameters. *J. Env. Eng. Div. ASCE.*, **129** : 8(1).

Meunier N., J. Laroulandie, J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003) Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresource Technol.* (article accepté le 8 mai 2003).

Meunier N., Michael Haberman, J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003) Récupération du plomb extrait de sol contaminé par adsorption sur des colonnes d'écaïlles de cacao. *Wat. Qual. Res. J. Can.* (soumis le 10 septembre 2002).

Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003) Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a counter-current sorption process *Hydrometallurgy*. (soumis le 6 mars 2003).



RÉSUMÉ

Ce projet de recherche fait partie intégrante des travaux conduits depuis plusieurs années par les chercheurs de l'INRS-Eau, Terre et Environnement afin de développer des technologies de décontamination, de récupération et de recyclage de métaux toxiques de divers rejets urbains et industriels. De fait, l'objectif général de ce projet de recherche était de mettre à jour les connaissances théoriques et pratiques visant le développement et l'optimisation d'un procédé économique de décontamination des sols qui combinerait la lixiviation chimique et l'adsorption des métaux toxiques sur un adsorbant naturel.

Dans le cadre de ce projet, les travaux ont d'abord porté sur la comparaison de la performance de divers adsorbants naturels pour la récupération des métaux à partir de solutions acides synthétiques et des effluents issus de procédés de lixiviation chimique des sols, ainsi que sur l'étude de leur sélectivité envers les cations métalliques.

Des essais d'adsorption ont été effectués dans des fioles d'erlenmeyers agitées en présence d'écailles de cacao, d'écorces de cèdre, d'écorces de pin, d'écorces de pruche, de vermiculite ou de pierres volcaniques. Les écailles de cacao se sont avérées l'adsorbant le plus efficace avec une capacité maximale de fixation (q_{max}) de 2,60 mg Pb/g pour des essais conduits avec un lixiviat très acide de sol ($pH_i = 1,59$ et $[Pb]_i = 45,4$ mg/L). Les écorces de cèdre ont aussi montré une bonne capacité de fixation des métaux de ces solutions très acides, mais à un degré moindre que les écailles de cacao. D'autres travaux ont porté sur l'efficacité des écailles de cacao à enlever les métaux de solutions acides ($pH = 2$) de différentes compositions. Les tests d'adsorption ont été conduits dans des fioles d'erlenmeyers agitées contenant des solutions synthétiques comportant un seul cation métallique à la fois (0,25 mM Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn), ou une solution multi-métallique (comprenant 0,25 mM de chacun des cations ci-dessus) ou un lixiviat provenant de la lixiviation chimique d'un sol en présence de différentes quantités d'écailles de cacao (5 à 40 g/L). Les résultats des essais effectués avec les solutions mono-métalliques ont permis de montrer que la fixation des métaux par les écailles de cacao suit un ordre spécifique : $Pb > Cr > Cd = Cu = Fe > Zn = Co > Mn = Ni = Al$.

D'autres travaux ont porté sur l'efficacité et la sélectivité des écailles de cacao pour l'adsorption des métaux présents dans les lixiviats acides de décontamination de sols. Les expériences effectuées en fioles agitées avec 15 g/L d'écailles de cacao et un lixiviat acide ($pH_i = 2,4$) dopé (ajout de 100 et 300 mg métal/L) avec un ou 10 sels de métaux ont montré que cet adsorbant naturel est efficace pour l'adsorption du Pb et, en second lieu du Cu. Une teneur maximale en Pb de 17 900 mg/kg a été adsorbée sur les écailles de cacao lors des essais réalisés avec un lixiviat de sol dopé avec une concentration de 300 mg Pb/L, pour un rendement d'enlèvement de 75 %. Ces travaux ont aussi montré que la sélectivité des écailles de cacao pour l'adsorption des métaux dans ces conditions suit de manière générale l'ordre suivant: $Pb \gg Cu \gg Fe > Al > Cr \gg Co > Zn > Mn > Cd > Ni$. L'étude de la cinétique d'adsorption des métaux sur une période de 24 h a aussi révélé que l'équilibre d'adsorption est presque atteint dans les deux premières heures de contact.

La deuxième partie de cette thèse a été consacrée à l'évaluation de l'effet des paramètres agissant sur les capacités de fixation des métaux sur l'adsorbant le plus performant, soit les écailles de cacao, ainsi que l'étude des mécanismes chimiques impliqués dans ce phénomène d'adsorption.

Des expériences d'adsorption ont d'abord été menées avec diverses fractions granulométriques d'écaillés de cacao. Ces tests ont montré que le broyage de cet adsorbant n'est pas requis et que l'utilisation de particules supérieures à 1 000 μm permet d'obtenir des rendements adéquats d'enlèvement du Pb. Des tests d'adsorption ont été réalisés en fioles agitées avec des solutions synthétiques de Pb et une concentration de 15 g/L d'écaillés de cacao. Une capacité de fixation similaire (14,5 à 16,0 mmol/kg) a été mesurée lors d'essais menés dans des solutions à pH initial compris entre 2,0 et 4,0, mais une baisse modérée (10,8 mmol/kg) a été notée à un pH initial de 1,5. Des concentrations élevées de Ca et Mg (2,35 mol/L) en solution causent également une baisse significative de l'enlèvement du Pb par les écaillés de cacao, alors que les ions K et Na n'affectent pas la prise en charge du Pb par cet adsorbant. Ces expériences témoignent donc que les protons, le Pb et les sels présents (particulièrement Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans les solutions constituent des éléments en compétition pour les sites de fixation disponibles sur les écaillés de cacao. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage et de la diffraction par rayon X ont également permis de montrer l'importante dispersion du Pb dans les écaillés de cacao souvent caractéristique des phénomènes d'adsorption et d'échange cationique. De plus, le bilan des cations fixés et relargués lors des tests d'adsorption avec les écaillés de cacao révèle que l'enlèvement des métaux s'effectue par un mécanisme d'échange d'ions avec relarguage des ions Mg, Ca et K présents initialement dans l'adsorbant. Également, le blocage chimique de groupements fonctionnels a permis d'identifier les fonctions carboxyliques et amines comme sites principaux de fixation du Pb sur les écaillés de cacao.

Finalement, la troisième partie de la thèse a consisté à étudier diverses variantes d'utilisation de cet adsorbant dans la perspective de l'élaboration d'un système à grande échelle combinant la lixiviation de sols et l'adsorption des métaux.

Tout d'abord, des tests d'élution menés avec différentes concentrations d'acide chlorhydrique ont montré qu'une proportion élevée du Pb fixé sur les écaillés de cacao peut être éluee en utilisant un court temps de contact, de l'ordre de 10 min, dans une solution d'acide diluée (0,5-1,0 M). L'utilisation d'une solution d'acide plus concentrée entraîne une minéralisation significative de l'adsorbant et ne permet pas d'améliorer le rendement d'élution. Des essais de cycles répétés d'adsorption et d'élution ont montré que les écaillés de cacao peuvent être réutilisés à plusieurs reprises. Cependant, leur capacité d'adsorption du Pb diminue progressivement avec le nombre de cycles, soit de 19,3 mg Pb/g au premier cycle jusqu'à 4,8 mg Pb/g au dixième cycle. Finalement, l'utilisation de cycles successifs d'adsorption et d'élution du Pb ne s'avère intéressante d'un point de vue économique que dans la mesure où la solution d'acide est utilisée pour plusieurs étapes d'élution.

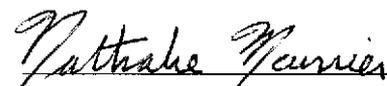
D'autre part, l'étude de la lixiviation et de l'adsorption simultanée en utilisant différentes variantes de réacteurs à membranes n'a pas produit de résultats concluants quant au potentiel véritable de cette variante technologique. Ainsi, les fines particules de sol et les matières colloïdales des écaillés de cacao ont causé un problème sérieux de colmatage des membranes de 10 μm de porosité utilisées lors de la présente étude. L'utilisation d'une nouvelle configuration de réacteur, qui permettrait d'éviter ce problème de colmatage des membranes, semble toutefois nécessaire avant de rejeter définitivement cette option.

Dans le cadre de ce projet, un procédé d'adsorption à contre-courant (PACC) a été élaboré et testé pour le traitement d'effluent acide de décontamination de sol. L'effluent acide ($\text{pH}_i = 2,0$) utilisé

dans cette étude était initialement contaminé en Pb ($27,1 \pm 2,9$ mg/L), Cu ($2,93 \pm 0,27$ mg/L) et Zn ($17,1 \pm 0,9$ mg/L). Trois à cinq courtes étapes d'adsorption (temps de contact = 1 h) en utilisant 10 g d'écaillés de cacao par litre d'effluent permet de réduire, par un facteur 2 à 4, la quantité d'écaillés de cacao nécessaires pour le traitement des effluents en comparaison à un procédé conventionnel d'adsorption en une seule étape. Les résultats ont aussi montré que la concentration de Pb adsorbée augmente de 1 060 mg/kg pour le procédé à une étape, jusqu'à une valeur moyenne de $2 730 \pm 220$ mg/kg pour le procédé à cinq étapes. Du point de vue environnemental, cette variante permettrait d'obtenir une quantité résiduelle de Pb en solution plus faible sans avoir à ajouter plus d'adsorbants pour le traitement d'un lixiviat acide de sol.

Enfin, l'utilisation de colonne offre un support efficace aux écaillés de cacao qui faciliterait les opérations reliées au changement du matériel adsorbant dans la perspective d'une application à grande échelle. Aussi, la régénération des écaillés de cacao serait facilitée par l'utilisation d'un système en colonne de même que le recyclage de la solution d'élution. À cet égard, l'utilisation d'un système en colonnes combinant la régénération des écaillés de cacao, une rotation de celles-ci afin de créer un mode d'opération à contre-courant et une recirculation partielle des lixiviats et des solutions d'élution semble une voie très prometteuse à explorer dans de futurs travaux de recherche. Les essais menés avec un ensemble de huit colonnes d'adsorption remplies de 50 g d'écaillés de cacao et opérées à différentes charges hydrauliques ont montré qu'un temps de contact minimal de l'ordre de 30 min est nécessaire pour le traitement de 100 mL d'un lixiviat acide ($C_i = 36$ mg Pb/L et $pH_i = 2,0$) par gramme d'écaillés de cacao. Des essais réalisés avec un système de quatre colonnes disposées en série et contenant chacune 80 g d'écaillés ont également démontré que le Pb fixé peut être aisément élué par une solution d'acide diluée (HCl 1 N) et que les écaillés de cacao peuvent être réutilisés pour plusieurs cycles d'adsorption-élution sans perdre de manière importante leur capacité de fixation du Pb.

En conclusion, l'adsorption chimique des métaux par les écaillés de cacao apparaît être une option intéressante puisque ce matériel est peu coûteux, aisément disponible et qu'il est capable de fixer les métaux à partir de solutions métalliques très acides ($pH < 3$). Il semble donc possible d'utiliser cet adsorbant pour traiter des effluents provenant de la décontamination des sols, sédiments, boues, et plusieurs autres types d'industrie (comme le drainage minier acide) qui sont multi-métalliques et très acides. Il est donc recommandé d'explorer plus en profondeur ces avenues dans de futurs travaux de recherche.



Nathalie Meunier
(étudiante)



Rajeshwar D. Tyagi
(directeur de recherche)



TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	III
PRÉFACE.....	V
RÉSUMÉ.....	VII
TABLE DES MATIÈRES.....	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XVII
LISTE DES FIGURES.....	XXI
LISTE DES ÉQUATIONS.....	XXIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	XXV
INTRODUCTION.....	1
1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
1,1 PROBLÉMATIQUE DE LA CONTAMINATION DES SOLS.....	3
1,1,1 <i>Étendu de la contamination des sols dans le monde.....</i>	<i>4</i>
1,1,2 <i>Types de contaminants retrouvés dans les sols pollués.....</i>	<i>6</i>
1,1,3 <i>Réglementations concernant les métaux dans les sols.....</i>	<i>8</i>
1,1,4 <i>Perspectives sur la restauration des sols contaminés en métaux lourds.....</i>	<i>15</i>
1,2 RESTAURATION DES SOLS CONTAMINÉS PAR DES MÉTAUX TOXIQUES.....	16
1,2,1 <i>Traitabilité des sols.....</i>	<i>16</i>
1,2,2 <i>Isolation et confinement.....</i>	<i>18</i>
1,2,3 <i>Solidification et stabilisation.....</i>	<i>19</i>
1,2,4 <i>Vitrification.....</i>	<i>20</i>
1,2,5 <i>Électrorestauration ou traitement électro-acoustique.....</i>	<i>21</i>
1,2,6 <i>Phytoremédiation.....</i>	<i>22</i>
1,2,7 <i>Séparation physico-chimique.....</i>	<i>23</i>
1,2,8 <i>Séparation hydrométallurgique.....</i>	<i>26</i>
1,2,9 <i>Inventaire des technologies de restauration des sols contaminés en métaux lourds.....</i>	<i>37</i>

1,3	TRAITEMENT DES EFFLUENTS CHARGÉS EN MÉTAUX TOXIQUES	46
1,3,1	<i>Problématique des effluents chargés en métaux</i>	47
1,3,2	<i>Précipitation et coprécipitation</i>	49
1,3,3	<i>Électrodéposition et électrocoagulation</i>	54
1,3,4	<i>Cémentation</i>	55
1,3,5	<i>Séparation par membranes</i>	57
1,3,6	<i>Extraction par solvant</i>	58
1,3,7	<i>Échange d'ions</i>	60
1,3,8	<i>Adsorption</i>	62
1,3,9	<i>Biosorption</i>	87
2	OBJECTIF ET DÉMARCHE DE LA RECHERCHE	91
2,1	HYPOTHÈSE DE RECHERCHE	91
2,2	OBJECTIFS SPÉCIFIQUES	93
2,3	DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE	94
2,3,1	<i>Efficacité de divers matériaux naturels pour la récupération des métaux toxiques et performance d'adsorption de l'adsorbant le plus efficace</i>	94
2,3,2	<i>Caractéristiques et mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus d'adsorption des métaux sur le matériel naturel sélectionné</i>	95
2,3,3	<i>Optimisation d'un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel et la régénération de celui-ci</i>	96
2,3,4	<i>Optimisation d'un procédé incluant simultanément l'enlèvement des métaux toxiques des sols par lixiviation chimique et leur récupération par adsorption sur un matériel naturel</i>	96
2,3,5	<i>Optimisation d'un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel selon un procédé d'enrichissement à contre-courant</i>	97
2,3,6	<i>Optimisation d'un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel selon un procédé en colonnes</i>	98
3	MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE	99
3,1	DESCRIPTION DU SOL PAL	99
3,2	CARACTÉRISTIQUES ET TRAITEMENTS DES ADSORBANTS NATURELS	104

3,3	DESCRIPTION DES ESSAIS EXPÉRIMENTAUX.....	107
3,3,1	<i>Sélection d'un adsorbant naturel apte à récupérer les métaux toxiques dans les effluents acides de décontamination des sols.....</i>	107
3,3,2	<i>Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux contenus dans des solutions synthétiques et des lixiviats de sols.....</i>	107
3,3,3	<i>Sélectivité des écailles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols.....</i>	108
3,3,4	<i>Effet de la taille des particules d'écailles de cacao.....</i>	109
3,3,5	<i>Effet de la charge en Pb.....</i>	110
3,3,6	<i>Effet du pH.....</i>	110
3,3,7	<i>Effet de la charge en sels.....</i>	111
3,3,8	<i>Capacité d'échange cationique des écailles de cacao.....</i>	111
3,3,9	<i>Effet du blocage de groupements fonctionnels.....</i>	112
3,3,10	<i>Analyse par microscopie électronique à balayage.....</i>	114
3,3,11	<i>Diffraction par rayons X.....</i>	114
3,3,12	<i>Simulations sur MINEQL⁺.....</i>	114
3,3,13	<i>Utilisation et régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les effluents acides.....</i>	115
3,3,14	<i>Système de lixiviation-adsorption simultané.....</i>	116
3,3,15	<i>Système à contre-courant.....</i>	120
3,3,16	<i>Récupération du plomb extrait de sol contaminé par adsorption sur des colonnes d'écailles de cacao.....</i>	120
3,4	MESURES ANALYTIQUES.....	123
3,5	FORMULES MATHÉMATIQUES.....	126
4	PERFORMANCE DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA RÉCUPÉRATION DE MÉTAUX TOXIQUES EN SOLUTION.....	127
4,1	SÉLECTION D'UN ADSORBANT NATUREL APTE À RÉCUPÉRER LES MÉTAUX TOXIQUES DANS LES EFFLUENTS ACIDES DE DÉCONTAMINATION DES SOLS.....	127
4,2	SÉLECTIVITÉ DES ÉCAILLES DE CACAO ENVERS LES MÉTAUX CONTENUS DANS DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES ET DES LIXIVIATS DE SOLS.....	132

4,2,1	<i>Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux présents dans des solutions acides contenant un seul métal (SSM)</i>	132
4,2,2	<i>Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux présents dans des solutions acides contenant plusieurs métaux (SMM)</i>	139
4,2,3	<i>Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux présents un lixiviat de sol (LAS)</i>	144
4,2,4	<i>Isotherme de Langmuir décrivant l'enlèvement du Pb par les écailles de cacao</i>	146
4,3	SÉLECTIVITÉ DES ÉCAILLES DE CACAO POUR L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DES EFFLUENTS DE DÉCONTAMINATION DE SOIS	148
4,3,1	<i>Test d'adsorption sans dopage du LAS</i>	148
4,3,2	<i>Essais d'adsorption avec dopage multi-métallique</i>	149
4,3,3	<i>Essais d'adsorption avec dopage mono-métallique</i>	152
5	INFLUENCE DE CERTAINS PARAMÈTRES ET RECHERCHE DES MÉCANISMES IMPLIQUÉS LORS DE L'ENLÈVEMENT DU PB PAR LES ÉCAILLES DE CACAO	157
5,1	EFFET DE LA TAILLE DES PARTICULES D'ÉCAILLES DE CACAO.....	157
5,2	EFFET DE LA CHARGE EN PB.....	159
5,3	EFFET DU PH.....	162
5,4	EFFET DE LA CHARGE EN SELS.....	164
5,5	CAPACITÉ D'ÉCHANGE CATIONIQUE DES ÉCAILLES DE CACAO.....	165
5,6	EFFET DU BLOCAGE DE GROUPEMENTS FONCTIONNELS.....	167
5,7	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE.....	169
5,8	ANALYSE PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X.....	177
5,9	SIMULATION SUR MINEQL ⁺	179
6	UTILISATION DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA RÉCUPÉRATION DU PLOMB EN SOLUTION SELON DIVERSES CHÂÎNES DE TRAITEMENT	185
6,1	UTILISATION ET RÉGÉNÉRATION DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA RÉCUPÉRATION DU PLOMB DANS LES EFFLUENTS ACIDES.....	185
6,1,1	<i>Optimisation des conditions d'éluion du plomb</i>	185
6,1,2	<i>Cycles successifs d'adsorption et d'éluion</i>	188
6,1,3	<i>Économique du procédé</i>	196

6,2	PROCÉDÉ DE LIXIVIATION ET RÉCUPÉRATION SIMULTANÉE.....	198
6,3	PROCÉDÉ À CONTRE-COURANT.....	206
6,4	RÉCUPÉRATION DU PLOMB EXTRAIT DE SOL CONTAMINÉ PAR ADSORPTION SUR DES COLONNES D'ÉCAILLES DE CACAO.....	220
6,4,1	<i>Effet de la charge hydraulique.....</i>	220
6,4,2	<i>Essais successifs des cycles d'adsorption et d'éluion.....</i>	226
6,4,3	<i>Coût des produits chimiques.....</i>	231
7	CONCLUSION.....	233
	BIBLIOGRAPHIE.....	235



LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1	COÛT DES DIVERSES TECHNIQUES DE RESTAURATION DE SOLS CONTAMINÉS SELON CARRERA ET ROBERTIELLO (1993)	5
TABLEAU 2	GRILLE DES CRITÈRES GÉNÉRIQUES POUR LES MÉTAUX ET AUTRES COMPOSÉS INORGANIQUES ÉTABLIE POUR LES SOLS PAR LE MEFQ	9
TABLEAU 3	CRITÈRES GÉNÉRIQUES EN VIGUEUR AU ROYAUME-UNI SELON LE ICRCCL (ANON, 1987).....	12
TABLEAU 4	COMPARAISON DES CRITÈRES ÉTABLIS POUR QUELQUES PAYS, PROVINCES OU ÉTATS	14
TABLEAU 5	PROTOCOLE D'ÉVALUATION DE LA TRAITABILITÉ DES SOLS, DES SÉDIMENTS ET DES BOUES PAR DES TECHNOLOGIES MINÉRALURGIQUES (ENVIRONNEMENT CANADA, 1998).....	18
TABLEAU 6	PROCÉDÉS DE SÉPARATION PHYSICO-CHIMIQUE POUR LA DÉCONTAMINATION DES SOLS (ENVIRONNEMENT CANADA, 1998)	25
TABLEAU 7	AUTRES DOMAINES D'APPLICATION DE LA BIOLIXIVIATION DES SULFURES MÉTALLIQUES	36
TABLEAU 8	TECHNOLOGIE D'EXTRACTION ACIDE DE ALEX SOL INC.	40
TABLEAU 9	TRAITEMENT PAR EXTRACTION ACIDE DE CONCURRENT TECHNOLOGIES CORPORATION	42
TABLEAU 10	TECHNOLOGIE D'ENLÈVEMENT ET DE RECYCLAGE DES MÉTAUX DE ENVIRONMENTAL TECHNOLOGIES INTERNATIONAL	43
TABLEAU 11	TECHNOLOGIE D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX LOURDS TERRAMET®	44
TABLEAU 12	TECHNOLOGIE DE LAVAGE DES SOLS BERGMANN DE BERGMANN USA	45
TABLEAU 13	TECHNOLOGIE VITROKELE™ DE LAVAGE DES SOLS DE TALLON METAL TECHNOLOGIES INC.....	46
TABLEAU 14	EXEMPLES DE TENEURS EN MÉTAUX LOURDS DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS	47
TABLEAU 15	PRINCIPALES TECHNOLOGIES APPLICABLES À L'ENLÈVEMENT ET/OU À LA RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS	48
TABLEAU 16	EXEMPLES D'APPLICATIONS DES PROCÉDÉS DE PRÉCIPITATION ET COPRÉCIPITATION	50
TABLEAU 17	POTENTIEL ÉLECTRIQUE DES COUPLES MÉTALLIQUES (25°C, SOLUTION À 1 N) (BLAIS <i>ET AL.</i> , 1999).....	57
TABLEAU 18	CRITÈRES DISTINCTIFS ENTRE L'ADSORPTION PHYSIQUE ET CHIMIQUE SELON FAUST ET ALY (1999).....	64
TABLEAU 19	CLASSIFICATION DES IONS MÉTALLIQUES	65
TABLEAU 20	GROUPES FONCTIONNELS IMPLIQUÉS DANS L'ADSORPTION DES IONS MÉTALLIQUES	66
TABLEAU 21	ÉTUDES PORTANT SUR L'ADSORPTION DES MÉTAUX EN SOLUTION SUR DES ÉCORCES DE BOIS	71
TABLEAU 22	ÉTUDES PORTANT SUR L'ADSORPTION DES MÉTAUX EN SOLUTION SUR DES SCIURES DE BOIS	74
TABLEAU 23	TRAVAUX DE RECHERCHE PORTANT SUR LA CAPACITÉ DE LA MOUSSE DE TOURBE POUR ENLEVER ET/OU RÉCUPÉRER LES MÉTAUX LOURDS DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS (BROWN <i>ET AL.</i> , 2000).....	76
TABLEAU 24	RENDEMENTS MAXIMAUX (%) D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DU LIXIVIAT SYNTHÉTIQUE MULTI-MÉTALLIQUES (BLAIS <i>ET AL.</i> , 2002A)	83
TABLEAU 25	COMPOSITION DES ÉCAILLES DE CACAO (GREENWOOD-BARTON, 1965).....	85

TABIEAU 26	SYNTIÈSE DE QUELQUES ÉTUDES PORTANT SUR L'ADSORPTION DES MÉTAUX PAR DES DÉCHETS AGROALIMENTAIRES.....	86
TABIEAU 27	CAPACITÉ MAXIMALE D'ADSORPTION DES MÉTAUX DE DIFFÉRENTS BIOSORBANTS.....	89
TABIEAU 28	ANALYSE GRANULOMÉTRIQUE EFFECTUÉE PAR LE COREM SUR LES SOLS DE POINTE-AUX-LIÈVRES POUR LA FRACTION SUPÉRIEURE À 20 µM (PAL).....	101
TABIEAU 29	ANALYSE GRANULO-CHIMIQUE SUR LES SOLS DE POINTE-AUX-LIÈVRES POUR LA FRACTION SUPÉRIEURE À 20 µM (PAL).....	102
TABIEAU 30	ANALYSE CHIMIQUE (MG/KG) SUR LES SOLS DE POINTE-AUX-LIÈVRES POUR LA FRACTION SUPÉRIEURE À 20 µM (PAL).....	103
TABIEAU 31	INFORMATIONS RECUEILLIES AUPRÈS DES DISTRIBUTEURS SUR LES ADSORBANTS SÉLECTIONNÉS.....	105
TABIEAU 32	ANALYSE CHIMIQUE (MG/KG) DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA FRACTION SUPÉRIEURE À 1 000 µM.....	106
TABIEAU 33	CONTRÔLE DE QUALITÉ OBTENU LORS DES ANALYSES SUR ICP-AES ET SPECTRA AA DES ÉCHANTILLONS LIQUIDES CERTIFIÉS.....	124
TABIEAU 34	CONTRÔLE DE QUALITÉ OBTENU LORS DES ANALYSES SUR ICP-AES DES ÉCHANTILLONS SOLIDES CERTIFIÉS (MG/KG).....	125
TABIEAU 35	CONCENTRATION DES MÉTAUX EN SOLUTION DANS LE LIXIVIAT DE SOL (LAS) APRÈS 24 H D'ADSORPTION AVEC 20 G/L D'ADSORBANTS NATURELS.....	129
TABIEAU 36	CONCENTRATION EN MÉTAL DANS LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE MONO-MÉTALLIQUE (SSM) APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC DIFFÉRENTES QUANTITÉS D'ÉCAILLES DE CACAO.....	134
TABIEAU 37	BILAN MASSIQUE ENTRE LES CATIONS FIXÉS ET LIBÉRÉS PAR LES ÉCAILLES DE CACAO DANS LA SOLUTION ACIDE CONTRÔLE (SAC).....	136
TABIEAU 38	BILAN MASSIQUE ENTRE LES CATIONS FIXÉS ET LIBÉRÉS PAR LES ÉCAILLES DE CACAO DANS LA SOLUTION MONOMÉTALLIQUE DE Pb (SSL).....	137
TABIEAU 39	CONCENTRATION EN MÉTAUX DANS LA SOLUTION MULTI-MÉTALLIQUE (SMM) APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC DIFFÉRENTES QUANTITÉS D'ÉCAILLES DE CACAO.....	141
TABIEAU 40	CONCENTRATION EN MÉTAUX DANS LE LIXIVIAT ACIDE DE SOL (LAS) APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC DIFFÉRENTES QUANTITÉS D'ÉCAILLES DE CACAO.....	145
TABIEAU 41	PARAMÈTRES DE L'ISOTHERME DE LANGMUIR DÉCRIVANT L'ENLÈVEMENT DU Pb PAR LES ÉCAILLES DE CACAO LORS DE DIFFÉRENTS TESTS D'ADSORPTION AVEC DIFFÉRENTES SOLUTIONS MÉTALLIQUES AVEC DES CONCENTRATIONS D'ADSORBANT ENTRE 5 ET 20 G/L.....	148
TABIEAU 42	RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX ET ÉLÉMENTS DANS LE LIXIVIAT DE SOL NON-DOPÉ APRÈS 24 H D'ADSORPTION EN PRÉSENCE DE 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO (EC) (PH _i = 2,40 ET PH _f = 3,48).....	149
TABIEAU 43	RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX ET ÉLÉMENTS DANS LE LIXIVIAT DE SOL DOPÉ MM-100 APRÈS 24 H D'ADSORPTION EN PRÉSENCE DE 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO (EC) (PH _i = 2,25 ET PH _f = 2,83).....	151

TABLEAU 44	RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX ET ÉLÉMENTS DANS LE LIXIVIAT DE SOL DOPÉ MM-300 APRÈS 24 H D'ADSORPTION EN PRÉSENCE DE 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO (EC) ($\text{pH}_i = 2,15$ ET $\text{pH}_f = 2,40$).....	152
TABLEAU 45	RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX ET ÉLÉMENTS DANS LES LIXIVIATS DE SOL DOPÉS (SM-100) APRÈS 24 H D'ADSORPTION EN PRÉSENCE DE 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO (EC).....	154
TABLEAU 46	RENDEMENTS D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX ET ÉLÉMENTS DANS LES LIXIVIATS DE SOL DOPÉS (SM-300) APRÈS 24 H D'ADSORPTION EN PRÉSENCE DE 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO (EC).....	155
TABLEAU 47	ENLÈVEMENT DU Pb DU LIXIVIAT DE SOL PAL APRÈS 24 H D'ADSORPTION AVEC 10 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO BROYÉES OU NON DE DIFFÉRENTES TAILLES.....	159
TABLEAU 48	ENLÈVEMENT DU Pb À PARTIR DE SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES MONO-MÉTALLIQUES CONTENANT DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS DE Pb APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO.....	161
TABLEAU 49	ENLÈVEMENT DU Pb À PARTIR DE SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES MONO-MÉTALLIQUES DE pH DIFFÉRENTS APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO.....	164
TABLEAU 50	ENLÈVEMENT DU Pb À PARTIR DE SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES MONO-MÉTALLIQUES ($[\text{Pb}]_i \approx 50$ MG/L, $\text{pH}_i = 2,0$) CONTENANT 2,35 M DE DIFFÉRENTS SELS APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO.....	165
TABLEAU 51	ENLÈVEMENT DU Pb À PARTIR DE SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES MONO-MÉTALLIQUES ($[\text{Pb}]_i = 0,25$ MM, $\text{pH}_i = 2,0$) APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC 15 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO MODIFIÉES.....	167
TABLEAU 52	COMPOSITION DE LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE DE Pb ET DU LIXIVIAT ACIDE DE SOL EN MM AVANT ET APRÈS CONTACT AVEC LES ÉCAILLES DE CACAO DURANT 24 H.....	180
TABLEAU 53	COMPLEXES DOMINANTS RETROUVÉS DANS LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE DE Pb ET DANS LE LIXIVIAT ACIDE DE SOL AVANT ET APRÈS CONTACT AVEC LES ÉCAILLES DE CACAO DURANT 24 H.....	183
TABLEAU 54	TESTS D'ÉLUTION AVEC L'ACIDE CHLORHYDRIQUE DU PLOMB ADSORBÉ SUR LES EC.....	186
TABLEAU 55	CONCENTRATIONS EN Pb (MG/L) DANS LES SOLUTIONS UTILISÉES LORS DES CYCLES SUCCESSIFS D'ADSORPTION ET D'ÉLUTION DU PLOMB SUR LES EC.....	189
TABLEAU 56	MESURES DE pH DES SOLUTIONS UTILISÉES LORS DES CYCLES SUCCESSIFS D'ADSORPTION ET D'ÉLUTION DU PLOMB SUR LES EC.....	195
TABLEAU 57	DONNÉES ÉCONOMIQUES DE L'UTILISATION DES EC POUR LA RÉCUPÉRATION DU PLOMB DANS LES EFFLUENTS ACIDES.....	196
TABLEAU 58	COMPOSITION DU SOL PAL, DES ÉCAILLES DE CACAO ET DES LIXIVIATS LORS DES ESSAIS A-C EN MG TOTAL.....	201
TABLEAU 59	COMPOSITION DU SOL PAL, DES ÉCAILLES DE CACAO ET DES LIXIVIATS LORS DES ESSAIS D-G EN MG TOTAL.....	204
TABLEAU 60	RÉPARTITION DU Pb (%) DANS LE RÉACTEUR À MEMBRANNE APRÈS LES ESSAIS DE LIXIVIATION ET D'ADSORPTION SIMULTANÉS.....	205

TABLEAU 61	MATRICE DES ADSORBANTS UTILISÉS DURANT LES DIVERSES ÉTAPES DU SYSTÈME À CONTRE-COURANT.....	208
TABLEAU 62	CONCENTRATION EN Pb (MG/L) DANS LE LAS À LA FIN DE CHACUNE DES ÉTAPES D'ADSORPTION	209
TABLEAU 63	CONCENTRATION EN Cu (MG/L) DANS LE LAS À LA FIN DE CHACUNE DES ÉTAPES D'ADSORPTION	210
TABLEAU 64	CONCENTRATION EN Zn (MG/L) DANS LE LAS À LA FIN DE CHACUNE DES ÉTAPES D'ADSORPTION	210
TABLEAU 65	MESURES DU PH DES LAS AU COURS DE L'UTILISATION DU SYSTÈME À CONTRE-COURANT	212
TABLEAU 66	MASSE ET CONCENTRATION EN Pb FIXÉ SUR LES ÉCAILLES DE CACAO LORS DU PROCÉDÉ À CONTRE-COURANT.....	213
TABLEAU 67	PARAMÈTRES D'OPÉRATION DES COLONNES ET BILAN D'ENLÈVEMENT DU PLOMB LORS DES ESSAIS D'ADSORPTION EN COLONNES AVEC DIFFÉRENTES CHARGES HYDRAULIQUES	220
TABLEAU 68	BILAN DE PLOMB ADSORBÉ ET DÉSORBÉ LORS DES CYCLES DE TRAITEMENT AVEC LES COLONNES DE CACAO OPÉRÉES EN SÉRIE.....	230

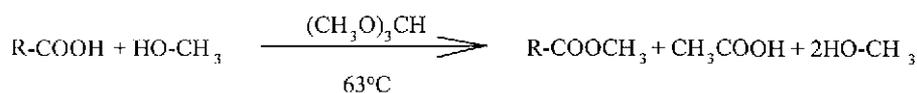
LISTE DES FIGURES

FIGURE 1	SCHÉMA DU PROCÉDÉ DE DÉCONTAMINATION DE ALEX SOL INC.....	41
FIGURE 2	SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX PAR PRÉCIPITATION.....	51
FIGURE 3	SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX PAR CÉMENTATION.....	56
FIGURE 4	SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX PAR EXTRACTION PAR SOLVANT.....	59
FIGURE 5	SCHÉMA DE PRINCIPE DE L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX PAR ÉCHANGE D'IONS.....	61
FIGURE 6	SCHÉMA DU DOUBLE RÉACTEUR À MEMBRANE.....	118
FIGURE 7	ENLÈVEMENT DU PLOMB LORS DE L'ÉTUDE DES PERFORMANCES DES DIVERS ADSORBANTS.....	131
FIGURE 8	ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES MONO-MÉTALLIQUES PAR LES ÉCAILLES DE CACAO.....	135
FIGURE 9	VARIATION DU PH LORSQUE DIFFÉRENTES SOLUTIONS ACIDES SONT EN CONTACT AVEC DIFFÉRENTES QUANTITÉS D'ÉCAILLES DE CACAO.....	138
FIGURE 10	ENLÈVEMENT MÉTALLIQUE DANS LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE MULTI-MÉTALLIQUE APRÈS 24 H DE CONTACT AVEC DIFFÉRENTES QUANTITÉS D'ÉCAILLES DE CACAO.....	142
FIGURE 11	CINÉTIQUE D'ENLÈVEMENT DES CATIONS MÉTALLIQUES DANS LA SOLUTION SYNTHÉTIQUE MULTI-MÉTALLIQUE AVEC 20 G/L D'ÉCAILLES DE CACAO.....	143
FIGURE 12	CONCENTRATION À L'ÉQUILIBRE DU PLOMB EN SOLUTION EN FONCTION DE LA QUANTITÉ DE PLOMB ADSORBÉ PAR QUANTITÉ D'ÉCAILLES DE CACAO (ISOTHERME DE LANGMUIR) LORS DE DIFFÉRENTS TESTS D'ADSORPTION AVEC DIFFÉRENTES SOLUTIONS MÉTALLIQUES AVEC DES CONCENTRATIONS D'ADSORBANT ENTRE 5 ET 20 G/L.....	146
FIGURE 13	ISOTHERME LINÉARISÉE DE LANGMUIR DÉCRIVANT L'ENLÈVEMENT DU Pb PAR LES ÉCAILLES DE CACAO LORS DE DIFFÉRENTS TESTS D'ADSORPTION AVEC DIFFÉRENTES SOLUTIONS MÉTALLIQUES AVEC DES CONCENTRATIONS D'ADSORBANT ENTRE 5 ET 20 G/L.....	147
FIGURE 14	ISOTHERME D'ADSORPTION EN TRIPLICAT DU Pb PAR LES ÉCAILLES DE CACAO À PH _{INITIAL} DE 2,0.....	162
FIGURE 15	PARTICULE TYPE D'ÉCAILLES DE CACAO (AGRANDISSEMENT 100 X).....	170
FIGURE 16	ZONE CREVASSÉE D'UNE PARTICULE D'ÉCAILLES DE CACAO (AGRANDISSEMENT 250 X).....	171
FIGURE 17	SPECTRE DE L'ANALYSE AUX RAYONS X PAR EDS D'UNE ZONE CREVASSÉE (FIGURE 14) D'UNE PARTICULE D'ÉCAILLES DE CACAO.....	172
FIGURE 18	PARTICULE DISCRÈTE DE Pb _x O _x RETROUVÉE PRÈS D'UNE PARTICULES D'ÉCAILLES DE CACAO (AGRANDISSEMENT 200 X).....	173
FIGURE 19	SPECTRE DE L'ANALYSE AUX RAYONS X PAR EDS D'UNE PARTICULE D'OXYDE DE Pb RETROUVÉE PRÈS D'UNE PARTICULE D'ÉCAILLES DE CACAO (FIGURE 16).....	174
FIGURE 20	ZONE D'UNE PARTICULE D'ÉCAILLES DE CACAO (AGRANDISSEMENT 400 X).....	175

FIGURE 21	SPECTRE DE L'ANALYSE AUX RAYONS X PAR EDS D'UNE ZONE CONTENANT DU Pb DIFFUS PRÈS D'UNE PARTICULE D'ÉCAILLES DE CACAO (FIGURE 18)	176
FIGURE 22	STRUCTURES HÉLICOÏDALES RETROUVÉES SUR LES PARTICULES D'ÉCAILLES DE CACAO (AGRANDISSEMENT 1 400 X)	177
FIGURE 23	ANALYSE PAR DIFFRACTION AUX RAYONS X D'UN ÉCHANTILLON D'ÉCAILLES DE CACAO	178
FIGURE 24	PERTE DE MASSE DES EC CUMULATIVE ET À CHAQUE CYCLE D'ADSORPTION-ÉLUTION	191
FIGURE 25	QUANTITÉ DE PLOMB ADSORBÉ ET ÉLUÉ À CHAQUE CYCLE D'ADSORPTION-ÉLUTION PAR RAPPORT À LA MASSE RÉSIDUELLE D'EC	192
FIGURE 26	TENEURS CALCULÉES DE PLOMB PRÉSENTES SUR LES EC APRÈS CHAQUE ÉTAPE D'ADSORPTION ET D'ÉLUTION	193
FIGURE 27	SCHÉMA DE BASE D'UN SYSTÈME À CONTRE-COURANT POUR LE TRAITEMENT DES LAS	207
FIGURE 28	ADSORPTION CUMULATIVE DU Pb SUR LES ÉCAILLES DE CACAO DURANT L'APPLICATION DU PROCÉDÉ À CONTRE-COURANT	215
FIGURE 29	ADSORPTION CUMULATIVE DU Cu SUR LES ÉCAILLES DE CACAO DURANT L'APPLICATION DU PROCÉDÉ À CONTRE-COURANT	216
FIGURE 30	ADSORPTION CUMULATIVE DU Zn SUR LES ÉCAILLES DE CACAO DURANT L'APPLICATION DU PROCÉDÉ À CONTRE-COURANT	217
FIGURE 31	RÉSULTATS COMBINÉS DE TOUS LES EXPÉRIENCES EFFECTUÉES AVEC LE PROCÉDÉ À CONTRE-COURANT ENTRE L'ADSORPTION CUMULATIVE DU Pb SUR LES ÉCAILLES DE CACAO ET LES CONCENTRATIONS FINALES EN Pb	218
FIGURE 32	EFFICACITÉ GLOBALE DU PROCÉDÉ À CONTRE-COURANT EN TERME D'ADSORPTION DU Pb VERSUS LA CONCENTRATION FINALE EN Pb ($Pb_f = 27.0 \pm 2.8$ mg/L, $pH_f = 2.20 \pm 0.03$, $[EC] = 10$ g/L)	219
FIGURE 33	ÉVOLUTION POUR DIFFÉRENTES CHARGES HYDRAULIQUES DE LA CONCENTRATION DE PLOMB DANS LE LIXIVIAT TRAITÉ EN FONCTION DU VOLUME CUMULATIF DE LIXIVIAT TRAITÉ	222
FIGURE 34	ÉVOLUTION POUR DIFFÉRENTES CHARGES HYDRAULIQUES DU RENDEMENT D'ENLÈVEMENT DU PLOMB EN FONCTION DU VOLUME CUMULATIF DE LIXIVIAT TRAITÉ	223
FIGURE 35	MODÉLISATION DE L'ENLÈVEMENT DU PLOMB DANS LE LIXIVIAT EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT SUR LES ÉCAILLES DE CACAO	224
FIGURE 36	MODÉLISATION DE LA QUANTITÉ DE PLOMB ADSORBÉ EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT SUR LES ÉCAILLES DE CACAO	225
FIGURE 37	ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE PLOMB DANS LE LIXIVIAT EN FONCTION DU VOLUME CUMULATIF DE LIXIVIAT TRAITÉ POUR LE SYSTÈME DE QUATRE COLONNES DE CACAO EN SÉRIE	227
FIGURE 38	ÉVOLUTION DU RENDEMENT D'ENLÈVEMENT DU PLOMB EN FONCTION DU VOLUME CUMULATIF DE LIXIVIAT TRAITÉ POUR LE SYSTÈME DE QUATRE COLONNES DE CACAO EN SÉRIE	228
FIGURE 39	ÉVOLUTION DE LA QUANTITÉ DE PLOMB ADSORBÉ SUR LES ÉCAILLES DE CACAO EN FONCTION DU VOLUME CUMULATIF DE LIXIVIAT TRAITÉ POUR LE SYSTÈME DE QUATRE COLONNES DE CACAO EN SÉRIE	229

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1	ANODE : $2 \text{H}_2\text{O} - 4 \text{e}^- \Rightarrow \text{O}_2 \uparrow + 4 \text{H}^+$	21
ÉQUATION 2	CATHODE : $4 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \Rightarrow 2\text{H}_2 \uparrow + 4 \text{OH}^-$	21
ÉQUATION 3	$2 \text{Cr}^{3+} + 3 \text{HClO} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 3 \text{Cl}^- + 11 \text{H}^+$	31
ÉQUATION 4	$2 \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{ClO}^- + 4 \text{OH}^- = 2 \text{CrO}_4^{2-} + 3 \text{Cl}^- + 5 \text{H}_2\text{O}$	31
ÉQUATION 5	$\text{MS} + 2 \text{O}_2 \Rightarrow \text{M}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	32
ÉQUATION 6	$2 \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ \Rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Fe}^{3+}$	33
ÉQUATION 7	$\text{MS} + 2 \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{S}^0 + \text{M}^{2+} + 2 \text{Fe}^{2+}$	33
ÉQUATION 8	$\text{S}^0 + 1,5 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$	33
ÉQUATION 9	$\text{MO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	33
ÉQUATION 10	$\text{MCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{MSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	33
ÉQUATION 11	$\text{M}^{\text{N}+} + \text{N}^{\text{E}} \Rightarrow \text{M}$	55
ÉQUATION 12	$E = E^0 - (\text{RT}/\text{NF}) \times \text{LN} (\text{A}_\text{M}/\text{A}_\text{M}^{\text{N}+})$	55
ÉQUATION 13	$E = E^0 + 2,303 \times (\text{RT}/\text{NF}) \times \text{LOG} (\text{A}_\text{M}^{\text{N}+})$	55
ÉQUATION 14	$\text{S} + \text{M} \rightarrow \text{SM}$	67
ÉQUATION 15	$[\text{SM}] / [\text{S}] [\text{M}] = \text{B} = \text{EXP} (-\Delta\text{G} / \text{RT})$	67
ÉQUATION 16	$\text{S}_\text{T} = \text{S} + \text{SM}$	68
ÉQUATION 17	$\text{SM} = \text{B S}_\text{T} [\text{M}] / (1 + \text{B} [\text{M}])$	68
ÉQUATION 18	$Q = [\text{S}] / \text{MASSE D'ADSORBANT}$	68
ÉQUATION 19	$Q_{\text{MAX}} = [\text{S}_\text{T}] / \text{MASSE D'ADSORBANT}$	68
ÉQUATION 20	$Q = Q_{\text{MAX}} \text{B} [\text{M}] / (1 + \text{B} [\text{M}])$	68
ÉQUATION 21	$1/Q = 1 / Q_{\text{MAX}} + 1 / (\text{B} Q_{\text{MAX}} [\text{M}])$	68
ÉQUATION 22	$Q = \text{M} [\text{M}]^{\text{N}}$	68
ÉQUATION 23	$\text{C}_x\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_x\text{OH})^- + \text{OH}^-$	80
ÉQUATION 24	$\text{C}_x\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{C}_x\text{OH})^-$	80
ÉQUATION 25	$\text{C}_x\text{O} + \text{ME}(\text{H}_2\text{O})_{\text{N}}^{\text{Y}+} \rightarrow (\text{C}_x\text{OME}(\text{H}_2\text{O})_{\text{N-M}})^{\text{Y}+} + \text{MH}_2\text{O}$	80
ÉQUATION 26		

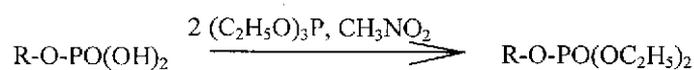


		112
ÉQUATION 27		



		113
--	--	-----

ÉQUATION 28



	113
ÉQUATION 29	% D'ADSORPTION = $((C_r - C_f)/C_i) * 100$	126
ÉQUATION 30	$Q = ((C_r - C_f)/C_f) * (V/M)$	126
ÉQUATION 31	$1/Q = 1/Q_{MAX} + 1/(B Q_{MAX}[C_e])$	126
ÉQUATION 32	$\text{R-XCA(MG)} + \text{PB}^{2+} \Leftrightarrow \text{R-XPB} + \text{CA}^{2+} (\text{MG}^{2+})$	165
ÉQUATION 33	$\text{PM} (\%) = 29,087 C^{-1,0606}$	190
ÉQUATION 34	$\text{PC} (\%) = 11,752 \text{ LN } C + 34,956$	190
ÉQUATION 35	$\text{R-XCA (MG)} (2 \text{ K}) + \text{PB}^{2+} \Leftrightarrow \text{R-XPB} + \text{CA}^{2+} (\text{MG}^{2+}) (2 \text{ K}^+)$	194
ÉQUATION 36	$\text{R-XCA (MG)} (2 \text{ K}) + 2 \text{ H}^+ \Leftrightarrow \text{R-XH}_2 + \text{CA}^{2+} (\text{MG}^{2+}) (2 \text{ K}^+)$	194
ÉQUATION 37	$R_F = R_{MAX} T_c / (A + T_c)$	224
ÉQUATION 38	$Q_F = Q_{MAX} T_c / (A + T_c)$	225

LISTE DES ABRÉVIATIONS

CEC	Capacité d'échange cationique (meq/100 g d'adsorbant sec)
C_f	Concentration finale de métal en solution (mg/L)
C_i	Concentration initiale de métal en solution (mg/L)
CRM	Centre de Recherches Minérales (maintenant COREM : Consortium de Recherches Minérales)
EC	Écailles de cacao
INRS-ETE	Institut National de la Recherche Scientifique : Eau, Terre et Environnement
LAS	Lixiviat acide issus de la décontamination d'un sol
MEFQ	Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec
MENVIQ	Ministère de l'Environnement du Québec
PACC	Procédé d'adsorption à contre-courant
PAL	Pointe-aux-Lièvres
POR	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
q_c	Concentration calculée de métal adsorbé sur l'adsorbant (mg/kg)
q_f	Concentration finale de métal adsorbé sur l'adsorbant (mg/kg)
q_m	Concentration mesurée de métal adsorbé sur l'adsorbant (mg/kg)
q_{max}	Capacité maximale de fixation d'un métal (mg/g)
R_c	Rendement cumulatif d'enlèvement (%)
R_f	Rendement final d'enlèvement (%)
R_{max}	Rendement maximum d'enlèvement (%)
USEPA	United States Environmental Protection Agency
t_c	Temps de contact (min)
V_c	Volume cumulaif de lixiviat traité (L)



INTRODUCTION

La contamination de l'environnement par les métaux toxiques menace d'une façon réelle et croissante la qualité de vie de notre société. Pour résoudre ce problème, les chercheurs de l'INRS-ETE ont mis au point des procédés innovateurs et efficaces pour décontaminer divers types de rejets industriels et urbains. Ainsi, divers procédés chimiques et biologiques ont été conçus pour l'enlèvement des métaux toxiques (Cd, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn, etc.) présents dans les boues d'épuration municipales (procédés METIX) (Blais *et al.*, 1992, 1993, 1995; Couillard *et al.*, 1995; Tyagi *et al.*, 1995), les sols et les sédiments (procédé Alex-Sol) (Chartier *et al.*, 1997; Blais et Mercier, 1998; Chartier *et al.*, 2001), ainsi que les cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux (procédé Alex-Cendre) (Painchaud *et al.*, 1995; Chartier *et al.*, 1997; Marcotte *et al.*, 1999; Mercier *et al.*, 1999).

Les travaux actuels s'intéressent tout particulièrement à la décontamination des sols qui représente un marché immense. Ainsi en 1996, le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ) a répertorié sur le territoire québécois 1 870 sites contaminés. De plus, en mai 1996 il y avait encore 54% des dossiers (1 012 sites) dont les travaux de restauration n'étaient pas complétés (MEFQ, 2000). Aux États-Unis, près d'un demi-million de sites potentiellement contaminés ont été dénombrés depuis le début des années quatre-vingts et près de 217 000 de ceux-ci requièrent encore une intervention afin de les nettoyer (USEPA, 1997). Enfin, plus de 31 000 de ces sites industriels seraient contaminés par des métaux lourds uniquement (Moore et Luoma, 1990). D'autre part, la décontamination des sites pollués constitue aussi un vaste marché en Europe où environ 600 000 sites industriels pollués ont été identifiés dans plusieurs pays.

L'enlèvement et la récupération des métaux s'avèrent donc essentiel sur le plan environnemental et il est maintenant impératif de développer des technologies performantes en termes de coûts/efficacité pour effectuer la décontamination des sites pollués. L'étude présentée dans cette thèse vise à développer de nouvelles connaissances pouvant être exploitées pour concevoir de nouvelles technologies de décontamination des sols pollués par les métaux toxiques qui soient à la fois performantes et économiques. Plus spécifiquement, la recherche effectuée portait sur le développement de variantes technologiques combinant la solubilisation des métaux par lixiviation chimique et leur récupération subséquente par adsorption sur des matériaux naturels.

Le premier chapitre porte sur la revue bibliographique effectuée sur les diverses connaissances scientifiques reliées à la présence de métaux lourds dans les sols et les effluents. De fait, la première section de ce chapitre présente la problématique associée à la contamination des sols par des métaux toxiques. La seconde section trace un profil succinct des connaissances technologiques et scientifiques actuelles en matière de décontamination des sols. La troisième section se veut une revue des technologies utilisées pour la récupération des métaux en solution. Les hypothèses technologiques, ainsi que les objectifs associés à la présente recherche sont présentés au deuxième chapitre. La démarche méthodologique utilisée fait l'objet du troisième chapitre. Le quatrième chapitre est consacré à la sélectivité des écailles de cacao envers les métaux susceptibles d'être retrouvées dans les lixiviats de sols contaminés. Le cinquième chapitre porte sur les paramètres et les mécanismes régissant le phénomène d'enlèvement du plomb par les écailles de cacao. Le septième chapitre propose quatre variantes technologiques pouvant mener à l'élaboration de filières de décontamination des sols combinant l'adsorption des métaux lixiviés. Enfin, les conclusions et les recommandations font suite aux chapitres de résultats alors que le relevé bibliographique des documents cités vient compléter cette thèse.

1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

La revue bibliographique a été divisées en trois sections distinctes portant sur des aspects bien précis des connaissances scientifiques acquises sur la présence de métaux lourds dans les sols et les effluents. Ainsi, la première section de ce chapitre porte sur la problématique associée à la contamination des sols par des métaux toxiques. La seconde section dresse un profil succinct des connaissances technologiques et scientifiques actuelles en matière de décontamination des sols. La troisième section résume les technologies utilisées pour la récupération des métaux en solution.

1,1 Problématique de la contamination des sols

La contamination de l'environnement est une conséquence du développement technologique et industriel de l'humanité (Nriagu et Pacyna, 1988; Dudka *et al.*, 1996; Nriagu, 1996; Ulmanu *et al.*, 1996). Ainsi, plusieurs sites industriels sont contaminés par des composés inorganiques comme les métaux lourds et/ou des composés organiques comme les hydrocarbures. Le principal problème associé à cette contamination anthropogénique est la toxicité de ces contaminants pour les organismes vivants dont tout particulièrement l'être humain. Il est donc important d'enlever ou de réduire la présence de ces contaminants organiques et inorganiques afin de diminuer les dangers de prise en charge par les plantes et l'accumulation éventuelle dans la chaîne alimentaire, et aussi pour empêcher ces contaminants de se dissoudre et de se disperser via les eaux souterraines et de surface (Gomez et Bosecker, 1999; McLaughlin *et al.*, 2000).

D'une façon plus spécifique, plusieurs documents majeurs sur les risques associés à la pollution des sols par les métaux lourds ont fait l'objet de publications au cours des récentes années (Allen, 2002; Ferguson, 1991; Adriano, 1992; Salomons *et al.*, 1995). À titre d'exemple, la population mondiale a été alertée plus particulièrement par le cas de rizières irriguées par du drainage minier (mine de zinc) où des quantités importantes de Cd se sont retrouvées dans le riz. Ce dernier a ensuite été consommé par les fermiers et les populations locales causant ainsi des dommages importants pour leur santé (maladie connue sous le nom de itaï-itaï) (Kobayashi, 1978). Des études ont aussi montré que le plomb affecte le système nerveux humain, les vaisseaux sanguins et le foie et causerait également le cancer (Lin *et al.*, 1996; Marino *et al.*, 1997). Il produit également des effets néfastes sur le développement physique et mental des bébés et des enfants et ce, même à des taux

d'exposition très bas (Lin *et al.*, 1996). De fait, durant les années quatre-vingt, les risques pour les jeunes enfants de souffrir d'effets neuropsychologiques en raison de l'ingestion excessive de plomb sont apparus comme étant beaucoup plus sérieux que précédemment estimés (Needleman *et al.*, 1979, 1990). Conséquemment, le niveau acceptable maximum de plomb sanguin chez les enfants a été réduit de 40 ug/dL (la limite pour protéger contre l'anémie induite par le plomb) à 10 ug/dL afin de protéger ceux-ci contre le développement de désordres physiques et intellectuels (Chaney et Ryan, 1994). Des documents complets sur ce sujet peuvent être consultés dans Needleman et Landrigan (1981) et dans Needleman et Bellinger (1992). D'autre part, le mercure et ses dérivés constituent des toxines qui s'accumulent lentement et qui sont très dangereuses pour la plupart des formes de vie (Humenick et Schnoor, 1974) alors que le cuivre peut causer des dommages à l'estomac, aux intestins, au foie et aux reins et conduire à l'anémie (Gardea-Torresdey *et al.*, 1996). Enfin, le cadmium peut aussi provoquer des dommages importants aux reins (Viessman et Hammer, 1993).

1,1,1 Étendu de la contamination des sols dans le monde

La contamination des eaux souterraines et des sols représente donc un défi environnemental très complexe auquel plusieurs pays sont confrontés (NATO/CCMS, 1998). Ainsi, au cours des prochaines décennies, les gouvernements de plusieurs pays et les industries privées devront déboursier des milliards de dollars sur une base annuelle afin de nettoyer les nombreux sites contaminés par des déchets dangereux et des produits pétroliers (USEPA, 1997). De fait, Carrera et Robertiello (1993) estiment que le traitement des sols par des techniques *in situ* coûte entre 5 à 80 \$/m³, alors que pour les techniques *ex situ*, ce montant peut atteindre 500 \$/m³ (ou plus dans le cas de la vitrification) (Tableau 1).

Tableau 1 Coût des diverses techniques de restauration de sols contaminés selon Carrera et Robertiello (1993)

Techniques de restauration	Coût (\$/m ³)
<i>In situ</i>	
Lessivage	48 – 80
Phytorestauration	48 – 80
Ventilation	5 – 50
<i>Ex situ</i>	
Excavation et transport des sols	15 – 30
Réenfouissement avec des sols propres	15
Disposition dans des lieux d'enfouissement	100 – 500
Incinération ou pyrolyse	100 – 500
Lessivage	150 – 200
Phytorestauration	150 – 500
Solidification	100 – 150
Vitrification	Plus de 250

Le marché potentiel de la décontamination des sols est immense. En fait, plusieurs sources mentionnent les tonnages estimés et mesurés pour plusieurs sites à travers le monde (USEPA, 1997; NATO/CCMS, 1998). Ainsi en 1996, le ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ) a répertorié sur le territoire québécois 1 870 sites contaminés. Une partie de ceux-ci sont des lieux de dépôts de résidus industriels (365 dossiers) alors que d'autres sont des terrains contaminés par les opérations journalières d'activités industrielles ou commerciales ou encore, des déversements accidentels (1 505 dossiers). Une répartition géographique de ces terrains contaminés montre que les régions de Montréal et de la Montérégie comptent à elles seules pour près de la moitié (45%) des cas. D'autre part, la majorité des terrains contaminés appartiennent à des intérêts privés (75%) alors qu'une très faible partie (25%) est du ressort du secteur public (MEFQ, 2000). Enfin, en mai 1996, il y avait encore 54% des dossiers (1 012 sites) dont les travaux de restauration n'étaient pas complétés.

Aux États-Unis, près d'un demi-million de sites potentiellement contaminés ont été dénombrés depuis le début des années quatre-vingts et près de 217 000 de ceux-ci requièrent encore une intervention afin de les nettoyer (USEPA, 1997). De fait, le gouvernement prévoit que

187 milliards \$É.-U. (dollars de 1996) seront nécessaires pour procéder à la restauration complète de ces sites et qu'il faudra au moins de 10 à 30 ans pour compléter les travaux. Enfin, plus de 31 000 de ces sites industriels seraient contaminés par des métaux lourds uniquement (Moore et Luoma, 1990).

D'autre part, la décontamination des sites pollués constitue aussi un vaste marché en Europe. En effet, environ 600 000 sites industriels contaminés ont été identifiés dans plusieurs pays d'Europe dont en Allemagne (240 000), en Belgique (13 000), au Danemark (15 000), en France (200 000), en Hongrie (10 000), en Suède (10 000), en Suisse (3 000), en Norvège (3 350), aux Pays-Bas (110 000) et en Tchécoslovaquie (3 000) (Tuin et Tels, 1991; NATO/CCMS, 1998). En Angleterre et au Pays de Galles, plus de 100 000 sites seraient affectés par des contaminants alors qu'il y en aurait jusqu'à 6 000 en Écosse (Davidson *et al.*, 1998). De plus, à tous ces sites européens, il faut aussi ajouter plusieurs milliers de sites oubliés ayant été utilisés à des fins militaires durant la Première guerre mondiale et la Seconde (NATO/CCMS, 1998). Carrera et Robertiello (1993) estiment les coûts de restauration de ces sites européens à plus de 130 milliards de dollars américains. (dollars de 1993).

1,1,2 Types de contaminants retrouvés dans les sols pollués

Les sols contaminés contiennent soit des composés organiques, soit des composés inorganiques ou un mélange des deux. Les polluants les plus communs retrouvés sur les terrains contaminés sont les hydrocarbures aliphatiques, aromatiques et polychlorés, les pesticides, les cyanures et les métaux lourds (USEPA, 1997).

Au Québec, la compilation des données des 1 870 dossiers du MEFQ indique que les produits pétroliers sont les contaminants les plus souvent retrouvés sur ces sites (73%). En fait, 69% de l'ensemble de ces terrains présente une contamination unique de type organique, alors que 11% comporte une contamination de type inorganique. Une proportion de 20% des terrains renferme une contamination de type mixte, soit à la fois organique et inorganique. De plus, les sites contaminés uniquement par des métaux (150 sites) représentent un volume moyen de 17 500 m³ ce qui donne un grand total de 2 625 000 m³ de sols à restaurer (MEFQ, 2000). Conséquemment certains sites s'avèrent très petits alors que d'autres sont énormes comme celui de la Pointe-Aux-Lièvres (ville de Québec) qui contient à lui seul environ 100 000 m³ de sols contaminés.

Aux États-Unis, les métaux se retrouvent dans 45 à 70% des sites contaminés (USEPA, 1997). En effet, le plomb, le cadmium, le zinc, le nickel, le chrome et l'arsenic sont sur la liste des dix contaminants les plus souvent retrouvés aux sites répertoriés par le programme Superfund et par le Département de la Défense (Evanko et Dzombak, 1997; USEPA, 1997, Mulligan *et al.*, 2001).

L'extraction minière et ses procédés connexes, le traitement des métaux, les émissions par les automobiles (Harrison *et al.*, 1981; Garcia-Miragaya, 1984; Howard et Sova, 1993), les peintures à base de plomb (Gooch, 1993), les émissions et les rejets industriels (Oyler, 1990) et le recyclage des batteries (Elliot et Brown, 1989; Tmovsky *et al.*, 1989; Papassiopi *et al.*, 1999) constituent des sources importantes de pollution métallique. On retrouve également beaucoup de sites contaminés par les métaux lourds sur les bases militaires, soit sur les champs de tir, près des usines d'armement et de plaquage métallique (Marino *et al.*, 1997). De fait, les métaux lourds représentent cinq des six contaminants les plus souvent retrouvés sur les sites militaires et les trois plus importants sont respectivement le Pb, le Cd et le Cr.

D'une façon générale, le plomb est le principal contaminant inorganique retrouvé dans les sols pollués en raison des activités agricoles, urbaines et industrielles comme l'extraction et la fonderie (USEPA, 1997; Steele et Pichtel, 1998; Mulligan *et al.*, 2001). Il a même été classé comme étant la substance la plus dangereuse en Amérique du Nord puisqu'un américain d'âge préscolaire sur 10 a un taux très élevé de plomb dans son sang ($> 30 \mu\text{g/mL}$) (Mercier *et al.*, 2002a, b). En fait, le plomb est l'un des métaux lourds le moins mobile puisqu'il se fixe à la matière organique, à l'argile et aux complexes d'oxydes/hydroxydes tout en formant des précipités (Khan et Frankland, 1983) comme les carbonates de plomb (PbCO_3 , $2\text{PbCO}_3\text{Pb(OH)}_2$, $4\text{PbCO}_3 \cdot 2\text{Pb(OH)}_2$) (Zimdahl et Skogerboe, 1977), les orthophosphates de plomb, les pyromorphites primaires et les plumbogummites (en milieu anaérobique pour ces trois derniers) (Nriagu, 1974).

La contamination en plomb provient majoritairement des sites de recyclage et d'entreposage de batteries où ce dernier se retrouve généralement sous la forme de PbCO_3 , de PbSO_4 , de PbO et de PbO_2 (Hessling *et al.*, 1990; Nedwed et Clifford, 1997). De fait, avant l'établissement d'une réglementation adéquate sur le contrôle environnemental, le recyclage des batteries s'effectuait en brisant ces dernières afin de retirer le plomb tout en laissant les acides résiduels et les boîtiers s'empiler sur le site. Le plomb était quant à lui empilé en tas avant d'être refondu sur le site même

ou dans un autre lieu. Ces méthodes de travail ont conduit à des contaminations en Pb de l'ordre de quelques milliers à plusieurs centaines de milliers de mg de Pb par kg de sol (Nedwed et Clifford, 1997). À titre d'exemple, deux sites de recyclage et d'entreposage de batteries situés dans la région de Houston (Texas) avaient des teneurs maximums en Pb de 300 000 mg/kg de sol, soit 30% de Pb. Les concentrations moyennes sur l'un de ces sites se situaient entre 60 000 et 100 000 mg de Pb/kg. D'autres rapports évaluant d'autres sites américains ont noté des teneurs similaires. Par ailleurs, il est fréquent de retrouver sur ces sites d'autres contaminants comme l'antimoine, l'arsenic, le cadmium, le cuivre, le sélénium et l'étain mais en moindre quantité. Enfin, pour la plupart des sites de recyclage de batteries, les deux mécanismes gérant la distribution du Pb sont le ruissellement des particules de plomb durant les fortes pluies et le transport par les vents de poussières de plomb.

Quant à lui, le chrome est un élément peu abondant sous sa forme native car il provient surtout de l'extraction minière du FeCr_2O_4 . Les principales sources de contamination par le Cr proviennent donc de l'exploitation des procédés d'électroplaquage et de la disposition de déchets divers (Smith *et al.*, 1995).

Le zinc est utilisé comme agent anticorrosion avec les alliages de fer et d'acier. Il est l'un des métaux lourds les plus mobiles puisqu'il est présent dans les eaux souterraines sous la forme de composés solubles à pH neutre et acide (Smith *et al.*, 1995).

Pour sa part, le cadmium provient majoritairement des émanations des fonderies de cuivre, de zinc et de plomb, des usines d'électroplaquage, des industries fabriquant des alliages à base de Cd (Cd-Ni, Cd-Ag-Cu, Cd-Au), des centrales nucléaires, des sites de fabrication et de recyclage des batteries Ni-Pb et de plusieurs autres types d'industries (Khalid *et al.*, 1998a).

1,1,3 Réglementations concernant les métaux dans les sols

Afin de déterminer le degré de contamination d'un sol, la plupart des pays industrialisés se sont dotés ou sont en voie de le faire, de lois et de normes visant à établir des critères génériques sur les contaminants dans les sols. Ces critères ne sont malheureusement pas uniformes d'un pays, voir d'un état ou d'une province, à l'autre et une attention particulière doit être apportée à la terminologie utilisée afin de bien comprendre les différentes politiques environnementales.

Au Québec, le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec (MEFQ) a préparé un document intitulé « *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* » qui permet de déterminer le degré de pollution d'un sol selon divers types de contaminants et selon les usages projetés pour celui-ci (MEFQ, 1999). Un résumé de cette politique de protection des sols et de réhabilitation des sols contaminés est présenté au Tableau 2 pour les métaux et quelques autres composés inorganiques importants. Pour situer un sol selon ces critères génériques, il faut procéder à une digestion en milieu acide selon des méthodes standardisées du sol à l'étude afin d'en connaître les teneurs totales en contaminants.

Tableau 2 Grille des critères génériques pour les métaux et autres composés inorganiques établie pour les sols par le MEFQ

Métaux et autres composés organiques	Critères de sol (mg/kg de matière sèche)		
	A	B	C
Argent	2	20	40
Arsenic	6	30	50
Baryum	200	500	2 000
Cadmium	1,5	5	20
Chrome	85	250	800
Cobalt	15	50	300
Cuivre	40	100	500
Étain	5	50	300
Manganèse	770	1 000	2 200
Mercure	0,2	2	10
Molybdène	2	10	40
Nickel	50	100	500
Plomb	50	500	1 000
Sélénium	1	3	10
Zinc	110	500	1 500
Bromure disponible	20	50	300
Cyanure disponible	1	10	100
Cyanure total	5	50	500
Fluorure disponible	200	400	2 000
Soufre total	500	1 000	2 000

Par la suite, les critères génériques (A, B, C) et les plages correspondantes (A-B, B-C, > C) permettent de déterminer le positionnement du sol par rapport aux usages projetés tel que décrit ci-dessous.

Critère A: Cette valeur correspond à la concentration naturelle du milieu pour les paramètres inorganiques. Il s'agit donc du bruit de fond pour un sol typique sans aucune contamination.

Plage A-B: À ce niveau, le sol est faiblement contaminé. Il n'est pas nécessaire d'entreprendre des travaux de décontamination mais il est opportun de s'interroger sur les sources de contamination et, particulièrement dans le cas de la nappe phréatique, de vérifier s'il y a toujours apport de nouveaux contaminants. Le sol retrouvé dans cette plage de contamination peut être utilisé à des fins résidentielles, mais il peut cependant s'avérer nécessaire de prendre certaines mesures de protection (excavation d'une couche superficielle, addition d'une couche de terre propre, etc.).

Critère B: À ce seuil, la contamination doit faire l'objet d'analyses plus approfondies.

Plage B-C: À ce niveau, le sol est jugé contaminé. Toutefois, le sol ne fera pas automatiquement l'objet de travaux de décontamination, à moins que l'impact des contaminants sur la nappe phréatique ne nécessite de tels travaux. Cette plage de contamination restreint cependant son usage à certains niveaux. Ainsi, des travaux de restauration pourront être nécessaires avant d'utiliser ce sol à des fins agricoles, résidentielles ou récréatives. D'autres usages pourront cependant être envisagés sans qu'il soit nécessaire d'entreprendre des travaux de restauration (usages industriels, commerciaux, etc.). Dans tous les cas, l'étendue des travaux à effectuer sera fonction de la nature des contaminants, de l'utilisation prévue du sol et de l'impact sur la nappe phréatique et sur le milieu environnant en général.

Critère C: À partir de ce seuil, il peut y avoir nécessité d'une action correctrice dans un bref délai.

Plage > C: À ce stade, le sol est fortement contaminé et il faudra procéder à une étude approfondie et à des travaux de restauration avant de permettre toute utilisation de ce sol. Ce sol est impropre à être utilisé et tous les usages y sont restreints.

Par contre, depuis la mise en vigueur définitive en janvier 2002 du *Règlement sur l'enfouissement des sols contaminés* (RESC), la gestion de certains de ces matériaux au Québec a radicalement changée (Environnement Québec, 2002). En effet, il existe maintenant un niveau de contamination au-delà duquel le traitement des sols contaminés est légalement obligatoire avant toutes autres possibilités de gestion (confinement ou réutilisation/entreposage). Ces niveaux maximums sont indiqués à l'annexe 1 du règlement selon un ordre similaire à celui de la grille des critères génériques de la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* quoique de nouveaux paramètres absents de la Politique aient été ajoutés. Dans ce contexte, on réfère de plus en plus à ces nouveaux seuils en tant que « critère D » (Fortin, 2002). Le nouveau règlement vise l'harmonisation des réglementations américaines (voir ci-dessous) et québécoises afin de réduire les arrivages hors-frontières. Par contre, ces règles ne peuvent cependant n'être appliquées qu'aux expéditeurs hors-Québec et dorénavant, tous les intervenants québécois y sont également soumis. En résumé, l'obligation de traitement est maintenant une réalité et le règlement est là pour rester quoiqu'il soit fort controversé par les intervenants du milieu. Ainsi, il faut comprendre que les coûts de gestion des sols contaminés, surtout ceux contaminés au-delà du critère D, augmenteront sérieusement et que peu d'alternatives sont disponibles (Fortin, 2002).

Aux États-Unis, un critère minimum est imposé par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis (USEPA), qui laisse ensuite le choix aux différents États d'appliquer d'autres restrictions plus sévères s'ils le désirent (USEPA, 1992a). Cette réglementation, tel que stipulée dans « *The RCRA land disposal restrictions: A guide to compliance* », se base sur un test de lixiviation appelé « TCLP » (*Toxicity Characteristics Leaching Procedure*) développé par le USEPA ou sur l'analyse de risque. Le TCLP est une extraction à l'acide acétique dilué qui simule la génération d'acide acétique dans un site d'enfouissement sanitaire lors de la décomposition des déchets. Il ne prédit donc pas nécessairement l'absorption des métaux par le système digestif humain. En fait, contrairement à la simple digestion totale des sols, le test TCLP permet d'évaluer la mobilité des contaminants dans le sol étudié avant ou après une décontamination. Cette façon de procéder est d'ailleurs de plus en plus recommandée et utilisée de par le monde, même si le test n'est pas

parfaitement représentatif de la mobilité effective des contaminants. Par ailleurs, en mai 1998, le gouvernement américain (USEPA) étendait aux sols contaminés (tirés des documents américains 63 FR 28555 et 40 CFR 268.49) l'obligation de traitement préalable au confinement qui existait déjà depuis plusieurs années pour les déchets dangereux. Pour les sols contaminés, le gouvernement américain exige l'application d'un traitement qui réduit la concentration de 90% ou qui permet de respecter un niveau de contamination maximum défini comme « *10 times the universal treatment standard (10 x UTS)* ». Ce nouveau règlement demeure cependant moins contraignant pour les intervenants du milieu que le nouveau règlement québécois car la caractérisation des sols est basée sur la lixiviation (TCLP) et non sur la concentration totale (mg/kg) comme au Québec.

D'autre part tout comme le Québec, plusieurs pays ajustent peu à peu leur réglementation en fonction des usages projetés pour le sol. Ainsi, les Pays-Bas ont récemment effectué de tels changements afin de mieux s'ajuster au marché de la décontamination. En effet, une telle mesure permettra de réduire le coût de restauration des 110 000 sites contaminés dans ce pays de 50 milliards à 15-25 milliards \$US (dollars de 1996) (NATO/CCMS, 1998).

Au Royaume-Uni (Tableau 3), les concentrations en contaminants métalliques sont comparées avec les critères génériques donnés par le comité interdépartemental sur le redéveloppement des sites contaminés (ICRCL) (Anon, 1987; Anon, 2002). Cependant, cette approche comporte d'importantes limitations puisqu'elle réfère souvent à la contamination totale et non pas à la mobilité et à la biodisponibilité des contaminants.

Tableau 3 Critères génériques en vigueur au Royaume-Uni selon le ICRCL (Anon, 1987; Anon 2002)

Critères génériques	Contaminants (mg/kg)							
	As	Cd	Cr*	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
a (résidentiel)	10	3	600 (25)		1		450	
b (parc, aire de jeu et espace ouvert)	40	15	1 000 (25)		20		750	
d (espace vert)				130		70		300
e (espace vert, déterminé par extraction avec 0,05 mol/L de EDTA)				50		20		130

* Les valeurs entre parenthèses réfèrent au Cr de valence VI déterminé par extraction avec 0,1 mol/L HCl à 37,5°C.

En Corée, le Ministère de l'environnement a aussi établi des critères génériques pour les principaux contaminants (Cd, Cu, As, Hg, Pb, Cr^(VI), composés organophosphorés, PBC, cyanures, phénols et hydrocarbures) retrouvés dans les sols. À titre d'exemple, une contamination en Pb de 300 mg/kg sur des terres agricoles ou de 1 000 mg/kg sur le site d'une usine ou d'une industrie implique des actions immédiates afin de restaurer ou de disposer de ces sites (Ministry of Environment, 1996).

Enfin, le Tableau 4 effectue une comparaison entre les critères génériques utilisés au Québec et ceux de quelques pays, provinces ou États (Anon, 1987; Nedwed et Clifford, 1997; NATO/CCMS, 1998; PronK, 2000; Anon, 2002; Abollino *et al.*, 2002). Ce tableau montre des variations importantes entre les divers pays, provinces ou États dans la réglementation sur les sols contaminés. Ainsi, le Zn varie (pour un critère similaire) entre 800 et 1 500 mg/kg, le Pb entre 530 et 1 000 mg/kg et le Hg entre 2 et 10 mg/kg.

Dès lors, certains sols sont jugés contaminés pour certains pays alors qu'ils ne le sont pas pour d'autres. D'autre part, quelques métaux sont jugés problématiques pour certains pays et non-préoccupants pour d'autres (voir Ba et Sn).

Tableau 4 Comparaison des critères établis pour quelques pays, provinces ou états

Pays, Province ou État	Critère ou équivalent par rapport au Québec	Élément (mg/kg)													
		Ag	As	Ba	Cd	Cr	Co	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	Se	Sn	Zn
Québec (1988)	C	40	50	2 000	20	800	-	500	10	40	500	1 000	10	300	1 500
Ontario (1989)	Équivalent à C	50	50		8	1 000	100	300	2	40	200	1 000	10		800
États-Unis (1997)	Équivalent à C											1 000			
Californie (1997)	Équivalent à C		500		100	500			20		1 000				
Minnesota (1997)	Équivalent à B										500				
Floride (1997)	Équivalent à C		4		600	430			480		1 000				
Pennsylvanie (1997)	Équivalent à B		3		20	300	20				500				
Royaume-Uni (2002)	Équivalent à B		40		15	1 000			20		750	6		300	
Colombie-B. (1989)	C	40	50	2 000	20	800	300	500	10	40	500	1 000	10		1 500
Pays-Bas (2000)	Équivalent à B		55	625	12	380	240	190	10	200	210	530			720
Italie (2002)	Équivalent à C				10	800		600			500	1 000			1 500
New Jersey (1990)	Équivalent à B		20	400	3	100		170	1	1	100	1 000	4		350

1.1.4 Perspectives sur la restauration des sols contaminés en métaux lourds

Avant 1987, les méthodes de remédiation les plus utilisées pour traiter les sols et les autres matrices polluées par les métaux toxiques impliquaient l'enlèvement des milieux contaminés et l'enfouissement dans des cellules à sécurité maximale et/ou le confinement des contaminants par des barrières physiques faites d'acier, de ciment, de bentonite ou autres matériaux imperméables (USEPA, 1997; Papassiopi *et al.*, 1999; Mulligan *et al.*, 2001). Cependant, ces méthodes sont de moins en moins choisies car elles sont susceptibles de perdre de leur efficacité avec le temps et ont donc une durée de vie limitée (NATO/CCMS, 1998). De plus, les législations actuelles (Europe de l'Ouest et Amérique du Nord) proscrivent de plus en plus ces méthodes, car elles ne sont plus acceptables du point de vue environnemental puisqu'elles laissent la contamination dans le sol au lieu de favoriser sa réduction (Peters et Shem, 1992; Rampley et Ogden, 1998).

Au Québec, il existe des informations sur les technologies de remédiation utilisées pour seulement 294 des 1 870 dossiers. Selon ces données, 70% des 294 dossiers ont fait l'objet de confinement ou d'enfouissement. Il faut toutefois souligner que 51 des 58 cas de confinement (88%) visaient des dépôts de résidus industriels, tandis que 129 des 147 cas d'enfouissement (88%) concernaient des terrains contaminés par des opérations journalières d'activités industrielles ou commerciales ou des déversements accidentels. Pour les autres dossiers, 51 terrains ont fait l'objet de traitement biologique, 4 autres ont subi un traitement thermique et 34 sites ont été traités par des procédés physico-chimiques (MEFQ, 2000).

Aux États-Unis, 75% des technologies de remédiation utilisées entre 1987 et 1993 visaient avant tout la réduction de façon significative et permanente du volume, de la toxicité et/ou de la mobilité des contaminants sur les sites affectés (Steele et Pichtel, 1998). Par contre, le USEPA mentionnait en 1993 que le bon fonctionnement du programme Superfund nécessitait de façon urgente l'élaboration de nouvelles technologies efficaces pour l'enlèvement des contaminants inorganiques dans les sols (Rampley et Ogden, 1998). De fait, bien peu de technologies existent pour restaurer les sites contaminés par les métaux lourds sur une base commerciale (Papassiopi *et al.*, 1999). Plusieurs contraintes dont les facteurs économiques et la performance expliquent cette lacune.

Depuis lors à l'échelle mondiale, les programmes de développement technologique favorisent la recherche de procédés performants capables d'enlever les métaux lourds (USEPA, 1997) car ils permettent d'apporter une solution finale aux problèmes de la contamination des sols par ceux-ci (NATO/CCMS, 1998). Conséquemment, les procédés biologiques, électrocinétiques ou physico-chimiques qui permettent d'enlever ou de réduire de façon importante la pollution métallique dans les sols sont de plus en plus exploités (Sims, 1990; Steele et Pichtel, 1998), alors que les techniques faisant appel à l'enfouissement dans des cellules à sécurité maximale et/ou le confinement des contaminants sont actuellement en déclin.

1,2 Restauration des sols contaminés par des métaux toxiques

Il existe un nombre restreint de techniques de restauration disponibles, éprouvés et viables pour le traitement des sols contaminés par les métaux lourds (Galvez-Cloutier et Dubé, 1998). Selon les données du ministère de l'Environnement et de la Faune sur la restauration des terrains contaminés au Québec (MEFQ, 1994), des activités de restauration ont été entreprises pour plus de 90% des sites contaminés exclusivement par des composés organiques alors qu'aucune restauration n'a été effectuée dans près de 50% des cas de contamination avec présence de métaux lourds (contamination mixte ou non). La décontamination des sols pollués par les métaux toxiques constitue donc le défi le plus complexe auquel les restaurateurs de sites doivent s'ajuster (Masscheleyn *et al.*, 1999).

Dès lors, ce chapitre trace un profil succinct des diverses technologies d'enlèvement des métaux pouvant être appliquées aux sols comme l'isolation et le confinement, la solidification et la stabilisation, la vitrification, l'électro-restauration et l'électro-acoustique, la phytoremédiation, les procédés de séparation physico-chimique et l'hydrométallurgie (procédés chimiques et biologiques). Enfin, quelques filières de restauration disponibles sur le marché de la décontamination des sols seront présentées d'une façon sommaire selon les informations fournies par leurs promoteurs.

1,2,1 Traitabilité des sols

Afin de développer des techniques adéquates de restauration de sites contaminés par les métaux lourds, l'acquisition de connaissances accrues sur la distribution géochimique des métaux lourds dans ces matrices est rapidement devenue une nécessité. Conséquemment la spéciation des métaux

lourds dans les sols a fait l'objet de plusieurs études (Khan et Frankland, 1983; Brown *et al.*, 1986; Gibson et Farmer, 1986; Calvet *et al.*, 1990; Tuin et Tels, 1990a; Van Beschoten *et al.*, 1997; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998; Papassiopi *et al.*, 1999).

Selon ces travaux, les mécanismes responsables de la distribution géochimique des métaux lourds dans les sols et sédiments peuvent être classés en quatre groupes soit, 1) l'adsorption à la surface des minéraux argileux, des oxydes/hydroxydes (Fe, Mn, Al) et de la matière organique, 2) la précipitation/copréciation avec les minéraux secondaires (carbonates, oxydes/hydroxydes, sulfures), 3) la complexation avec la matière organique et parfois 4) la pénétration des métaux lourds dans la structure cristalline des minéraux primaires (Van Beschoten *et al.*, 1997; Galvez-Cloutier et Dubé, 1998; Papassiopi *et al.*, 1999). Ces différents modes de rétention des métaux lourds par le sol jouent un rôle primordial au niveau du potentiel de transfert des métaux lourds entre les phases solide et liquide et donc dans la sélection de méthodes adéquates de restauration (Grasso *et al.*, 1997; Papassiopi *et al.*, 1999).

Par ailleurs, la sélection des méthodes d'intervention à utiliser sur les sites contaminés dépend aussi de la nature même des contaminants, de leur concentration, du niveau de décontamination requis (au Québec selon les usages projetés pour le site) ainsi que des caractéristiques physico-chimiques de la matrice à traiter (USEPA, 1997). Il est donc impératif d'examiner ces différents éléments avant de pouvoir proposer une chaîne de décontamination pour le traitement d'un cas spécifique de sol.

À cet égard, les chercheurs de l'INRS-Géoresources (maintenant INRS-Eau, Terre et Environnement) et du Centre de Recherches Minérales du Québec (anciennement CRM mais actuellement COREM) ont proposé un protocole d'évaluation en cinq étapes de la traitabilité des sols, des sédiments et des boues par des technologies minéralurgiques (Environnement Canada, 1998). Le Tableau 5 reprend sommairement ce protocole d'évaluation.

Tableau 5 Protocole d'évaluation de la traitabilité des sols, des sédiments et des boues par des technologies minéralurgiques (Environnement Canada, 1998)

Étapes	Procédures
Échantillonnage	Étude de l'historique de la contamination Prélèvements et conservation
Caractérisation par l'approche minéralurgique	Analyse granulométrique Analyse chimique Étude minéralogique
Confirmation de l'application des technologies minéralurgiques	Étude des données de la caractérisation par l'approche minéralurgique
Élaboration du schéma de traitement préliminaire	Conciliation des données de la caractérisation avec les conditions d'utilisation et les performances des différents équipements minéralurgiques
Validation et optimisation du schéma de traitement	Essais à l'échelle du laboratoire et semi-industrielle

Bien que ce protocole ne considère que des procédés de séparation physico-chimique pour le traitement de sols ou de sédiments, il constitue une approche de base logique et cohérente, à laquelle peut être greffée l'évaluation de procédés de séparation chimique et/ou biologique. En effet, une chaîne complète et optimale de décontamination des sols pollués par les métaux inclut dans bien des cas l'utilisation conjointe de procédés de séparation physico-chimique afin de réduire le volume de matériel à traiter ainsi que des méthodes chimiques et/ou biologiques pour extraire les contaminants (Ganguly *et al.*, 1998).

1,2,2 Isolation et confinement

L'isolation et le confinement, quoique de moins en moins utilisés, sont des méthodes de contrôle des sols contaminés encore en application pour des raisons économiques. Elles consistent à isoler et à contenir les contaminants dans une zone contrôlée où la migration des polluants est inhibée ou du moins réduite à un minimum jugé acceptable. Dans ces techniques, des barrières physiques d'acier, de ciment, de bentonite ou autre matériel solide et inerte sont érigés en sorte de murs afin d'induire un encerclement tant vertical qu'horizontal des sols contaminés. L'implantation d'un système d'extraction des écoulements souterrains sous-jacents est souvent requis afin d'éviter le passage des contaminants sous ces barrières. (Mulligan *et al.*, 2001)

1,2,3 Solidification et stabilisation

Les techniques de solidification impliquent un processus physique de transformation d'une substance liquide en une substance solide par ajout d'agents de solidification tels les ciments, les pouzzolanes, les silicates, la chaux et d'autres minéraux réactifs qui sont généralement d'utilisation courante et donc peu onéreux. Par ailleurs, le ciment Portland est l'agent solidifiant le plus utilisé car il immobilise bien l'ensemble des métaux. Pour leur part, les techniques de stabilisation font appel à des réactions chimiques où des agents chimiques (tels les polymères) provoqueront la précipitation des métaux qui deviendront alors très insolubles. Les matériaux organiques comme le bitume, le polyéthylène, les paraffines, les cires et d'autres polyoléfinés constituent des agents chimiques souvent utilisés dans les techniques de stabilisation.

Ces procédés peuvent s'effectuer sur le site ou près de celui-ci à l'aide de contenants ou directement dans le sol (*in situ*). Lorsque la technique sur le site est privilégiée, il y a tout d'abord enlèvement des gros objets et lavage puis mélange des sols avec les agents chimiques retenus. Ce mélange est ensuite déposé dans des moules de solidification. Ensuite l'élimination des produits résultants s'effectue en décharges contrôlées ou dans des cellules de confinement. Lorsque la technique *in situ* est retenue, il faut alors mettre au point une méthode de mélange des sols en place et un système de stockage et de distribution des réactifs. Par exemple, des coulis peuvent être injectés à grande vitesse dans le sol à partir d'un point de forage. Le rayon ainsi traité est souvent de plusieurs mètres autour du puits.

En soit, les techniques de solidification et d'immobilisation sont efficaces pour immobiliser les métaux. En effet, les sols traités par ces techniques respectent les normes environnementales car la quantité de métaux mesurée dans les lixiviats des sols traités est infime par rapport aux teneurs obtenues dans les lixiviats des sols non traités. Ainsi, les concentrations passent souvent de plusieurs dizaines ou centaines de mg/L à moins de 0,1 mg/L pour une réduction globale supérieure à 95%.

Par contre, les réactions de solidification sont exothermiques et conséquemment il faut aussi traiter les émissions gazeuses en cas de présence de composés volatils. De plus, elles induisent fréquemment des pH basiques, limitant alors leur utilisation en cas de présence de métaux amphotères comme le plomb et l'aluminium. Ces méthodes ont également le désavantage d'augmenter le volume de matériel en place. Il faut aussi noter que leur efficacité n'est pas absolue

car un certain relargage de contaminants peu subsister à long terme après le traitement. De fait, ce type de traitement est souvent réservé aux cas où il n'existe pas d'autre véritable traitement de décontamination applicable (USEPA, 1993). En fait, les méthodes de solidification et de stabilisation ont été utilisées dans 25% des opérations de décontamination sur les sites traités aux États-Unis avant 1993 (USEPA, 1993) mais elles ne sont cependant pas encore autorisées au Canada. Enfin, les coûts de traitement sur site varient de 100 à 150 \$É.-U./m³ (dont 40 \$ pour le mélange) (USEPA, 1993).

1,2,4 Vitrification

La vitrification *in situ* a été développée par Batelle's Pacific Northwest Laboratory et est exclusivement commercialisée par Geosafe Corporation (USEPA, 1993). Cette méthode thermique consiste à chauffer les sols à des températures variant de 1 600 à 2 000°C, soit bien au-delà du point de fusion de ceux-ci. Les sols ainsi traités forment alors une matrice stable et de structure cristalline difficilement lixiviable car les métaux se retrouvent encapsulés dans une structure de verre composée de silicates fondus.

Au niveau opérationnel, le sol est traité en couches successives en commençant par la surface où la chaleur est tout d'abord apportée. Puisque le sol est un mauvais conducteur thermique, il faut placer des feuillets de graphite et du verre finement divisé (fritte) à sa surface pour permettre au courant de circuler. Ensuite, quatre électrodes disposées en carré sont descendues de quelques centimètres par heure, jusqu'à ce que toute la matrice contaminée soit vitrifiée. Parallèlement, les sous-produits de la pyrolyse migrent vers la surface où ils sont détruits par oxydation. Enfin, un système fermé placé au-dessus de la zone de traitement permet de capter les émissions gazeuses produites et de les diriger vers un système d'épuration avant de les rejeter dans l'atmosphère.

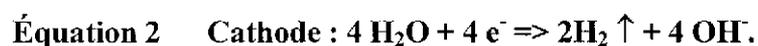
La vitrification malgré sa grande efficacité comporte plusieurs désavantages. Ainsi, elle ne peut être utilisée en présence de sols saturés en eau puisque la chaleur serait alors utilisée pour l'évaporation de celle-ci. D'autre part, la profondeur des sols à traiter est limitée car elle ne peut excéder 6 m. De plus, cette technique ne permet pas de revégétaliser la zone traitée. Enfin, la consommation énergétique est très importante soit de 800 à 1300 kW/h par tonne de sol traité. La vitrification est donc très dispendieuse avec des coûts variants entre 4 800 et 10 000 \$ CAN/tonne (USEPA, 1993).

1,2,5 Électrorestauration ou traitement électro-acoustique

Les procédés d'électrorestauration constituent une autre technique intéressante pour enlever les métaux lourds des sites contaminés (Ribeiro et Mexia, 1997). De fait, plusieurs universités, compagnies et institutions ont effectués des travaux de recherche sur les procédés d'électrorestauration des sols comme l'université de l'état de la Louisiane (É.-U.), l'université du Texas A&M (É.-U.), l'institut des technologies du Massachussette (MIT) (É.-U.), l'université Lehigh (É.-U.), la compagnie Electro-Petroleum inc. (É.-U.), la compagnie Geokinetics (Pays-Bas), l'université de Leeds (R.-U.) et l'université de Cambridge (R.-U.) (Acar *et al.*, 1990; Yeung, 1994; West et Stewart, 1996; Penn et Savvidou, 1996).

En soit, la technique d'électrorestauration consiste à introduire dans le sol à traiter une paire d'électrodes placées à une distance donnée l'une de l'autre et à induire un courant électrique qui entraînera alors les contaminants vers une des électrodes où ils pourront être récupérés (Chung et Kang, 1999). L'électroosmose, qui permet le transport de l'eau, et l'électromigration, qui assure la mobilité des métaux lourds, constituent les deux forces principales responsables de l'extraction des contaminants par cette technique de restauration (Acar *et al.*, 1990; Yeung, 1994; Ribeiro et Mexia, 1997). En fait, plusieurs réactions électrochimiques et interactions entre les contaminants et le sol comme l'électrolyse, l'adsorption et la désorption des contaminants sur les particules d'argiles, l'acidification du sol par le transport des ions H^+ et la précipitation des espèces inorganiques surviennent d'une façon quasi simultanée (Acar et Alshawabkeh, 1993; Rosand et Acar, 1996; Yeung *et al.*, 1997).

D'une façon plus spécifique, lorsqu'un courant électrique est induit dans un sol saturé, l'eau s'électrolyse et l'oxygène gazeux et l'ion hydrogène sont alors produits à l'anode alors que de l'hydrogène et des ions hydroxydes sont produits à la cathode selon les réactions suivantes :



Ces réactions induisent une baisse (acidification) du pH autour de l'anode et une augmentation (basification) de celui-ci à la cathode. Par la suite, les ions H^+ migrent vers la cathode par électroosmose et électromigration tandis que les ions OH^- se dirigent vers l'anode par

électromigration. Par contre, comme la mobilité des ions H^+ est deux fois plus élevée que la mobilité des ions OH^- , il se produit une acidification graduelle du sol avec l'application du procédé électrocinétique. Cette acidification est alors suffisante pour mobiliser les métaux contenus dans le sol car les ions H^+ ont tendance à s'échanger avec les ions métalliques adsorbés sur les particules d'argiles. De plus, les faibles pH permettront la dissolution des précipités métalliques (Chung et Kang, 1999). Dès lors, les métaux se dirigeront vers la cathode par électroosmose où ils seront pompés vers la surface car les deux électrodes sont toujours placées dans des puits de recouvrement. Le principal avantage associée à cette technique est donc la non-dispersion des contaminants en dehors de la zone de traitement.

D'autre part, Hinchee *et al.* (1990) ont étudié un nouveau procédé de séparation appelé DES (décontamination des sols par électroacoustique) pour l'enlèvement *in situ* des composés organiques et des métaux lourds des sols contaminés. Ce procédé est basé sur les mêmes principes que l'électrorestauration avec en plus l'ajout d'une source d'ondes acoustiques pour augmenter la vitesse du transport des liquides dans le sol. Le traitement électroacoustique serait particulièrement efficace dans les sols argileux ayant une perméabilité hydraulique très basse mais ses mécanismes ne sont pas encore très bien compris. De fait, Hinchee *et al.* (1990) ont utilisé un sol argileux contenant du n-décane et du chlorure de zinc pour tester cette technique en laboratoire. Plus de 95% du zinc a alors été récupéré par la méthode de DES ce qui suggère que cette technique puisse être utilisée avec un certain succès pour des traitements *in situ* de sols contaminés. Cependant, les auteurs n'ont pas encore effectué des essais à grande échelle et non pas discuté de l'aspect économique de cette technologie.

1,2,6 Phytoremédiation

La phytoremédiation consiste à faire croître des plantes à la surface des sites contaminés de sorte que les matières polluantes s'infiltrant par le système racinaire du végétal et s'accumulent dans les diverses parties (racines, tiges, feuilles, etc.) de celui-ci. Toutes les plantes ont la capacité d'accumuler, du sol ou de l'eau, les métaux lourds qui sont essentiels à leur croissance et développement. Ces métaux incluent le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre, le magnésium, le molybdène et le nickel. Certaines plantes ont également l'habileté d'accumuler les métaux lourds qui n'ont pas de fonctions biologiques connues tels que le cadmium, le chrome, le plomb, l'argent,

l'arsenic et le mercure. La technologie de la phytoremédiation est très récente et remonte au début des années 1990. Elle a déjà été appliquée *in situ* et fait l'objet de nombreuses recherches dans plusieurs universités et états américains, en Angleterre et ailleurs dans le monde. Le gouvernement américain (USEPA) est très intéressé à la technologie et suit attentivement les développements en subventionnant plusieurs projets de recherche. De plus, certains firmes commercialisent la phytoremédiation aux États-Unis (Châteauneuf et Leblanc, 2002). Cette technique est cependant limitée puisque la contamination du sol ne doit pas dépasser une certaine profondeur afin que les racines du végétal soient en contact avec les polluants métalliques. De plus, les conditions climatiques et la biodisponibilité des métaux sont des éléments très importants à évaluer lorsque cette méthode de rémédiation est envisagée. De même, il faut souvent une plus longue période de temps pour décontaminer un site en raison de la vitesse limite de croissance du végétal choisi. Il peut être également nécessaire pour totalement restaurer un site de procéder à plusieurs cycles de culture et de récolte. Enfin, une fois contaminée le plant doit encore être disposé d'une manière appropriée (Mulligan *et al.*, 2001).

1.2.7 Séparation physico-chimique

La contamination métallique dans les sols est souvent restreinte à des plages granulométriques bien définies et fréquemment associées aux fines particules (mais pas dans tous les cas). Ainsi, Hall et Holbein (1993) rapportent dans leurs travaux que la fraction inférieure à 210 μm (70 mailles) était très contaminée alors que Lang et Mourato (1993) font état de celle plus petite que 63 μm (230 mailles) de même que Rubin *et al.* (1990) et Mercier (2000).

Il est donc usuel que les matériaux contaminés subissent une étape de traitement par tamisage ou classification afin de séparer les fractions contaminées de celles non-contaminées. Ainsi, l'utilisation des techniques de séparation physico-chimique, principalement par hydrocyclonage, a été beaucoup utilisée pour la décontamination des sédiments pollués aux Pays-Bas et en Allemagne (De Waaij et van Veen, 1988; Faseur *et al.*, 1988; Werther *et al.*, 1988). Cette approche permet de diminuer considérablement le volume de matériel à décontaminer ou à disposer de façon sécuritaire. De fait, l'attrait majeur des procédés de séparation physico-chimique est la possibilité d'obtenir une grande quantité de sols non-contaminés, une petite quantité de sols contaminés et un riche concentré métallique.

Le Tableau 6 tiré d'Environnement Canada (1998) présente les quatre principaux procédés de séparation physico-chimique servant à restaurer un site de même que leur principe d'action et leurs conditions d'utilisation.

Souvent à la suite de ce type de traitement, les fractions les plus contaminées peuvent être retraitées par des technologies hydrométallurgiques (technologies chimiques ou biologiques) et pyrométallurgiques adaptées à des fins environnementales.

D'autre part, si les procédés de séparation physico-chimique présentent dans la plupart des cas l'avantage d'être relativement économique, leur application est soumise à diverses limites. Ainsi, les contaminants inorganiques ciblés ne doivent pas être liés chimiquement à la matrice. De plus, les matériaux contaminés doivent présenter une granulométrie appropriée pour que leur séparation soit envisageable. Aussi, les valeurs d'une ou plusieurs des propriétés physiques et chimiques des matrices à décontaminer doivent être suffisamment différentes pour leur séparation. En fait, les sols fins contenant de très faibles concentrations en argile et matières humiques peuvent être séparés et traités habituellement avec succès. Par contre, des sols avec des teneurs en argiles et matières humiques élevées causent beaucoup plus de difficultés.

Enfin, l'utilisation des procédés de séparation physico-chimique dans une chaîne de décontamination de sols, tout particulièrement en amont de procédés hydrométallurgiques, est presque incontournable afin d'assurer la viabilité économique de l'opération de décontamination envisagée (Mercier, 2000; Mercier *et al.*, 2002c).

Tableau 6 Procédés de séparation physico-chimique pour la décontamination des sols (Environnement Canada, 1998)

Technologie	Principe	Conditions d'utilisation
<i>Concentration gravimétrique</i> (séparateur par milieu dense, spirale, séparateur à gravité multiple, etc.)	Différence de masse volumique entre les minéraux	Taille des particules supérieure à 1 µm Différence entre les masses volumiques des matériaux à séparer supérieure à 1 g/cm ³
<i>Flottation</i> (cellule et colonne de flottation)	Propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces des particules	Degré élevé de libération des contaminants inorganiques Taille des particules supérieure à 5 µm Surfaces des particules à séparer démontrant des propriétés hydrophobes naturelles ou stimulées (ajout de réactifs chimiques)
<i>Séparation magnétique</i> (convoyeur à tête magnétique, séparateur humide à tambour)	Propriétés magnétiques des minéraux	Degré moyen de libération des contaminants inorganiques (formes non agglomérées, fondues ou associées chimiquement à la matrice) Taille des particules supérieure à 75 µm Contaminants métalliques présentant des propriétés ferromagnétiques (fer, magnétite)
<i>Séparation électroacoustique</i> (séparateur électrostatique ou électrodynamique)	Différence de conductivité électrique entre les minéraux	Degré moyen de libération des contaminants inorganiques Taille des particules comprise entre 60 et 500 µm Les matériaux à séparer doivent être parfaitement secs Degré élevé de libération des contaminants inorganiques

1,2,8 Séparation hydrométallurgique

Au cours des dernières décennies, plusieurs chercheurs ont étudié la disponibilité des métaux lourds dans les sols en appliquant différentes conditions de pH et de potentiel d'oxydoréduction (Garnett *et al.*, 1985; Elliot *et al.*, 1986; Baath, 1989; Tyler *et al.*, 1989).

Ainsi, plusieurs techniques d'extraction ont été explorées dans le but de décontaminer les sols pollués par les métaux lourds, soit la lixiviation avec acides inorganiques (H_2SO_4 , HCl, HNO_3 , etc.) ou organiques (CH_3COOH , etc.), la lixiviation bactérienne (*Thiobacillus ferrooxidans*, *Thiobacillus thiooxidans*, etc.) et le lessivage avec agents chélateurs (EDTA, DTPA, NTA, etc.) ou oxydants ($NaClO$, H_2O_2 , etc.) (Brierley et LeRoux, 1978; Ehrlich et Brierley, 1990; Tuin et Tels, 1990b; Peters et Shern, 1992; van Benschoten *et al.*, 1994; Chen *et al.*, 1995; Cline et Reed, 1995; Davis et Singh, 1995; Macauley et Hong, 1995; Rulkens *et al.*, 1995; Hong et Chen, 1996; Steele et Pichtel, 1998; Mercier, 2002; Mercier *et al.*, 2002a; Mercier *et al.*, 2002b; Mercier *et al.*, 2002c). Ces diverses approches technologiques ont également été étudiées pour la décontamination de sédiments (van Veen et de Waaij, 1987; Muller, 1989; Couillard et Chartier, 1993) et de boues d'épuration municipales et industrielles chargées en métaux lourds (Lo et Chen, 1980; Jenkins *et al.*, 1981; Campanella *et al.*, 1985; Fronk *et al.*, 1985; Wong et Henry, 1988; Rasmussen et Rockandel, 1991; Blais *et al.*, 1992; Tyagi *et al.*, 1991, 1993; Couillard et Mercier, 1994).

En fait, la plupart de ces approches technologiques tirent leur racine des procédés développés dans l'industrie minière pour la récupération des métaux (Rampley et Ogden, 1998). Ainsi en condition acide, les métaux lourds ont un potentiel de dissolution important selon la forme sous laquelle on les retrouve (Galvez-Cloutier et Dubé, 1998). En effet, le comportement des métaux s'explique selon la sensibilité relative qu'a chaque forme géochimique aux écarts de pH. Ainsi, à des pH acides, les métaux lourds solubilisés proviennent principalement de la destruction des carbonates et de la matière amorphe. À des pH fortement acides ($pH < 3,7$), la presque totalité des métaux lourds associés aux carbonates, aux hydroxydes et aux oxydes sont solubilisés (Galvez-Cloutier et Dubé, 1998; Mulligan *et al.*, 2001).

Les prochaines sections traitent donc des divers procédés hydrométallurgiques pouvant être utilisés pour restaurer des sites contaminés.

1,2,8,1 Lixiviation chimique avec acide inorganique

L'extraction des métaux des sols par utilisation d'acides inorganiques tels que les acides sulfurique, nitrique ou chlorhydrique a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche (Tuin et Tels, 1990b,c,d). Ainsi, Tuin et Tels (1990a) ont recensé 16 études effectuées à travers le monde sur l'utilisation de ces réactifs chimiques, en combinaison ou non, avec un traitement thermique pour la décontamination des sols.

De plus, Tuin et Tels (1990a) ont eux-mêmes évalué l'enlèvement des métaux de sols argileux avec une solution d'acide chlorhydrique ce qui leur a permis d'extraire entre 80 et 90% du Cd, Cu, Pb et Zn par un traitement répété (3 x 0,5 h) avec HCl 0,1N ou en une seule étape avec HCl 2N. Pour sa part, le rendement d'extraction du nickel varie pour les deux méthodes entre 45 et 80%. Ces chercheurs ont également étudié l'effet du pH, du ratio liquide/solide et de la concentration initiale en métaux sur le rendement d'extraction de ces toxiques inorganiques.

D'autre part, Adams et Alloway (1988) ont évalué l'effet de la température (5 à 38,5°C) sur l'extraction des métaux par cinq types de traitement soit, la lixiviation avec acide chlorhydrique, avec acide acétique, avec nitrate d'ammonium, avec EDTA et avec DTPA. Selon ces auteurs, une hausse des rendements d'extraction des métaux est observée de manière générale avec les cinq types de traitement lors d'une hausse de la température du milieu.

Tuin et Tels (1991) ont également proposé un procédé complet d'extraction des métaux associés à des sols argileux. Ce procédé comporte quatre étapes principales soit, 1) le prétraitement des sols par tamisage et/ou hydrocyclonage; 2) la solubilisation des métaux dans deux réacteurs de type cuve agitée (CSTR) opérés en série, avec un temps de rétention hydraulique de 0,25 à 0,5 h et comme extractant, de l'acide chlorhydrique 0,1 à 0,3 N (pH 0,5 à 1,0); 3) la floculation et séparation du sol de la phase aqueuse avec lavage et neutralisation du sol traité; 4) la précipitation des métaux avec recyclage partiel des effluents et de l'extractant.

Quant à eux, Assink et Rulkens (1987) ont réalisé une étude comparative visant à évaluer l'efficacité d'extraction des métaux lourds par classification physique (séparation des particules fines contaminées de diamètre inférieur à 0,06 mm), par lixiviation chimique HCl (pH 1) et par lessivage avec l'acide nitrilotriacétique (NTA). Ces travaux portant sur neuf échantillons de sol ont

démontré que la classification physique et la lixiviation avec acide chlorhydrique sont plus performants en terme de coût-efficacité que l'utilisation du NTA.

Pour sa part, Muller (1989) a proposé une technologie en quatre étapes de décontamination pour l'enlèvement des métaux toxiques de sols, de sédiments, de boues et de résidus de combustion soit, 1) la solubilisation des métaux en réacteur opéré avec un temps de rétention hydraulique de 0,15 à 0,25 h et avec acidification à pH 0,5 par de l'acide chlorhydrique; 2) la floculation et séparation du sol de la phase aqueuse avec lavage et neutralisation du sol traité; 3) la précipitation des métaux à pH 10 avec ou sans production d'un résidu d'hydroxyde ferrique suite à une étape de précipitation sélective à pH 3,5-4,5; 4) l'élimination des métaux résiduels demeurant en solution par une étape de coprecipitation des métaux avec du carbonate de calcium formé par injection de dioxyde de carbone.

Enfin, dans une autre étude (Urlings *et al.* 1988), une technique de lessivage acide *in situ* a été proposée pour l'enlèvement du cadmium de terrains contaminés. Cette variante technologique requiert l'acidification du sol à pH 3,5 avec de l'acide chlorhydrique et un système de récupération hydrologique des lixiviats. Bien que cette approche puisse être envisageable pour l'enlèvement de métaux aisément soluble comme le cadmium, il semble peu envisageable que celle-ci soit efficace pour des terrains contaminés avec des métaux plus difficiles à solubiliser tels que le plomb et le cuivre.

En général, les études effectuées à travers le monde montrent que l'utilisation d'acides concentrés favorise la mise en solution des métaux, quoique dans bien des cas, la hausse des rendements de solubilisation des métaux demeure modeste. De plus, l'emploi de solution d'acides concentrés fait en sorte d'augmenter considérablement les coûts en produits chimiques, entraîne la production de quantités importantes de résidus métalliques lors de la neutralisation des lixiviats et cause de sévères dommages à la structure du sol (solubilisation excessive des solides du sol).

1,2,8,2 Lixiviation avec agent chélateur

La formation de complexes métalliques solubles par réaction avec certains agents chélateurs constitue une autre approche ayant été sérieusement envisagée pour l'extraction des métaux lourds des sols contaminés. En effet, les chélateurs sont des composés ayant la propriété de se lier

fortement et de manière plus ou moins spécifique à un ion positif bivalent et trivalent (notamment métallique) avec lequel ils forment un composé (ou chélate) dans lequel l'atome central est lié aux atomes voisins par au moins deux liaisons en formant une structure annulaire. L'acide éthylènediaminetetraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide diéthylènetriaminepentaacétique (DTPA) sont les principaux agents chélateurs ayant été testés pour l'enlèvement des métaux lourds (Legiec, 1997; Fisher *et al.*, 1998; Rampley et Ogden, 1998; Samani *et al.*, 1998).

Les arguments généralement avancés en faveur de l'utilisation des agents chélateurs sont les grandes capacités de lixiviation de ces agents, la grande stabilité thermodynamique et la bonne solubilité des complexes métalliques formés, une faible adsorption des agents complexants et des composés métalliques par les sols et une grande stabilité des composés métalliques qui inhibent les éventuelles transformations chimiques et biologiques (Fisher *et al.*, 1998).

Assink et Rulkens (1987) ont donc évalué l'extraction des métaux de neuf sols différents par un traitement de pulpe à 20% (p/p) avec une solution de Na_3NTA à des concentrations variant entre 20 et 100 g/kg de sol et à un pH ajusté entre 3,0 et 3,5 avec HCl. Les rendements d'extraction des métaux se sont avérés nettement moins bons que ceux obtenus par une lixiviation en trois étapes avec de l'acide chlorhydrique à pH 1,0. Les meilleurs rendements d'enlèvement des métaux atteints dans ce cas avec le NTA sont de 87% As, 96% Cd, 74% Cu, 9% Cr, 14% Hg, 88% Pb et 43% Zn.

Adams et Alloway (1988) ont aussi testé le lessivage des métaux présents dans cinq échantillons de sols avec des solutions de EDTA (0,05 M) et de DTPA (0,005 M). Cependant, l'efficacité d'extraction des métaux (Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) s'est avérée très variable selon les sols traités.

Pour leur part, Tuin et Tels (1990a) ont comparé l'extraction des métaux de sols argileux par un traitement à l'acide chlorhydrique et un traitement à l'EDTA (0,005 à 0,1 M). Des six métaux suivis (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn), seulement le cadmium et le plomb ont été extraits aussi bien par le traitement avec l'agent chélateur que par le traitement avec l'acide. Par contre, la solubilisation des métaux a été augmentée avec la hausse du contenu en EDTA ajouté aux sols et l'acidification partielle de ceux-ci (pH < 4).

Par ailleurs, le recyclage des agents complexants ou la diminution des concentrations requises ont été sérieusement explorés en raison des coûts élevés de ceux-ci. Ainsi, Brown et Elliot (1992) ont testé l'utilisation combinée de divers électrolytes avec l'EDTA. En l'absence d'électrolytes ajoutés, ces chercheurs ont mesuré une extraction d'environ 65% du Pb présent dans des échantillons de sols traités pendant 5 h avec 0,04 M EDTA pour une gamme de pH comprise entre 5 et 9. Dans ces conditions, l'ajout de 0,5 M de sels de perchlorate d'ammonium, de sodium ou de lithium a permis de hausser le rendement d'extraction aux environs de 80%. L'utilisation de sels de perchlorate de calcium ou de magnésium favorise également la mise en solution du Pb, mais en conditions légèrement plus acides (pH 4 à 6). Le gain économique de cette approche n'a toutefois pas été discuté par ces chercheurs.

Enfin, des chercheurs du Bureau des Mines (États-Unis) ont rapporté plusieurs problèmes associés avec l'utilisation du EDTA à grande échelle sur des sites contaminés comme les coûts élevés du réactif, des difficultés à filtrer les sables et les argiles et la difficulté de recyclage du réactif. En fait, ils pensent que les problèmes de filtration sont causés par la présence de colloïdes créés par les liens formés entre le EDTA, les métaux et les particules de sols. Ainsi, les deux essais effectués (Ferme Lee, Woodville, Wisconsin et Site ILCO, Leeds, Alabama) par le Bureau des Mines se sont soldés dans les deux cas par des problèmes majeurs d'opération des unités-pilotes notamment à l'étape de filtration (Nedwed et Clifford, 1997).

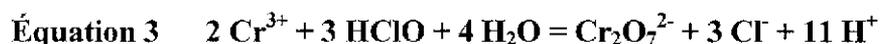
De plus, l'utilisation des agents oxydants pour le traitement des sols contaminés demeure sujette à controverse particulièrement pour les applications *in situ*. En effet, le EDTA et ses composés dérivés se dégradent très lentement dans les différents sols ce qui peut influencer la spéciation et la biodisponibilité des éléments essentiels ou toxiques. Le risque de pollution des eaux souterraines par les composés métalliques et les chélates doit aussi être pris en compte. Enfin, les risques toxicologiques pour la santé humaine provenant de l'ajout dans l'environnement d'agents possiblement mutagènes comme le NTA incitent fortement à réduire leur utilisation (Fisher *et al.*, 1998).

1,2,8,3 Lixiviation avec d'autres composés chimiques

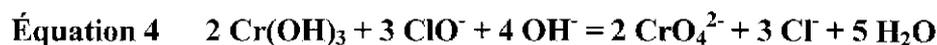
D'autre part, certains métaux comme le chrome ne peuvent être extraits de manière efficace par une lixiviation avec des acides inorganiques. De même, l'utilisation d'agents complexants comme

l'EDTA ne permet pas non plus de bons rendements d'extraction de certains métaux, tel que le chrome, comme l'a démontré Tuin et Tels (1990a) avec des sols argileux. Plusieurs autres réactifs chimiques (acide oxalique, dithionite de sodium, hydrochlorure-hydroxyammonium, solutions de phosphate) ont aussi été testés sans succès pour l'enlèvement du chrome des sols contaminés (Tuin et Tels, 1990a). De fait, si les sols sont contaminés originalement par la forme oxydée du chrome (Cr^{6+}), ce métal est habituellement présent dans le sol sous sa forme réduite (Cr^{3+}), suite à la réaction avec la matière organique des sols. Dès lors, le Cr^{3+} forme des hydroxydes de chrome et ultérieurement des oxydes de chrome très insolubles (Cr_2O_3). La formation de complexes polymériques d'hydroxydes de chrome réduit également la solubilité de ce contaminant.

Lorsque le chrome dans le sol est principalement sous la forme Cr^{3+} , l'utilisation d'un agent oxydant peut être une bonne alternative, car l'oxydation du chrome sous sa forme Cr^{6+} , permet de hausser la mobilité de cet élément. Tuin et Tels (1990a) ont d'ailleurs proposé l'utilisation d'hypochlorite de sodium (NaClO) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le NaClO est préféré au H_2O_2 car l'efficacité de ce dernier est abaissée par la décomposition naturelle de ce réactif. En milieu acide, l'oxydation du chrome par une solution d'hypochlorite s'effectue selon la réaction présentée ci-dessous:



En milieu basique, l'oxydation du chrome se fait selon:



Avec des sols argileux, Tuin et Tels (1990a) ont atteint des rendements d'extraction du chrome de 43% après 0,5 h de traitement avec une solution d'hypochlorite de sodium (0,46 M) à pH 8,5. Ce rendement s'élève à 70% avec un traitement thermique (80°C).

Les agents oxydants peuvent également être utilisés en complément avec les acides inorganiques afin de hausser la solubilisation des divers métaux. Assink et Rulkens (1987) ont fait des essais de lixiviation de sols avec de l'acide chlorhydrique précédé par une étape d'oxydation pouvant se faire avec du peroxyde d'hydrogène, de l'hypochlorite de sodium, du permanganate de potassium ou par traitement à l'air ou encore thermique.

Par ailleurs, la décontamination des sols pollués en métaux lourds a également été envisagée par lixiviation avec des acides organiques. Toutefois, comme le démontre la recherche menée par

Adams et Alloway (1988) qui ont testé l'emploi d'acide acétique (0,05 M), les rendements de solubilisation des métaux (Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) qui sont obtenus par cette approche sont habituellement faibles (<20%) et les coûts associés à l'utilisation des acides organiques sont prohibitifs.

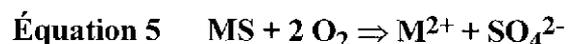
L'enlèvement des métaux des sols a aussi été exploré en utilisant des solutions concentrées de sels pouvant permettre un processus d'échange ionique. Ainsi, Adams et Alloway (1988) ont utilisé du nitrate d'ammonium (1 M) avec cinq échantillons de sols. Cependant, les rendements de solubilisation des métaux (Cu, Mn, Ni, Pb et Zn) qui ont été atteints sont très peu encourageants (<14%).

1,2,8,4 Lixiviation bactérienne

La capacité métabolique que possèdent certains microorganismes de faire passer en solution les métaux constitue l'un des phénomènes biologiques les plus curieux qui ait été étudié par les microbiologistes de l'environnement. Ce phénomène de mise en solution des métaux catalysé par une activité microbienne et principalement bactérienne, qui est appelé biolixiviation, nécessite la présence de microorganismes capables de proliférer dans des écosystèmes extrêmes (pH fortement acide, conditions très oxydantes, teneurs élevées en solution des ions métalliques) et aptes à tirer leur énergie de l'oxydation de composés minéraux sulfurés.

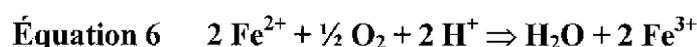
En fait, les procédés d'extraction des métaux par solubilisation biologique sont étudiés et utilisés depuis plusieurs années dans le domaine de la biohydrométallurgie (Guay *et al.*, 1976; Torma, 1986).

D'une façon plus spécifique, la biolixiviation des métaux peut être atteinte directement par le métabolisme des microorganismes ou indirectement par les produits de leur métabolisme (Lundgren et Silver, 1980). Dans le mécanisme direct, les bactéries lixiviantes oxydent directement les sulfures de métaux insolubles en sulfates solubles, selon l'équation générale suivante:

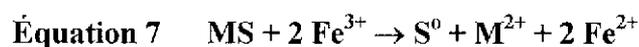


Cette oxydation directe des sulfures métalliques a été démontrée pour plusieurs métaux: cadmium, nickel, zinc, cobalt, plomb, cuivre, fer, gallium, manganèse et antimoine (Rossi, 1990; Torma, 1971, 1978).

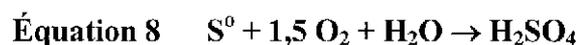
Dans le mode indirect, les sulfures de métaux sont oxydés de façon purement chimique par les ions de fer ferrique ce qui produit du S⁰ et des métaux sous forme ionique. Les thiobacilles oxydent alors ce S⁰ en H₂SO₄ et *Thiobacillus ferrooxidans* oxyde le Fe⁺² en Fe⁺³. À partir du fer ferrique de nouveau produit, le cycle peut recommencer. Les équations ci-dessous résument ce mode d'action indirecte de la manière suivante :



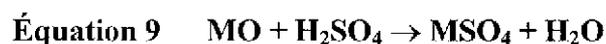
Les sulfures de métaux (MS) sont oxydés par les ions ferriques selon la réaction:



Puis le soufre élémentaire est aussitôt réoxydé en acide sulfurique par *Thiobacillus ferrooxidans* ou d'autres types de thiobacilles:



Le pH du milieu diminue et le POR augmente ce qui contribue à la solubilisation des oxydes métalliques (MO) et des carbonates (MCO₃):



1,2,8,4,1 *Microorganismes lixivants*

Les bactéries *Thiobacillus ferrooxidans* et *Thiobacillus thiooxidans* ont longtemps été considérées comme les principaux organismes impliqués dans l'attaque directe et indirecte des sulfures métalliques. Les membres du genre *Thiobacillus* sont des bactéries Gram négatives, chimiolithotrophes, en forme de bâtonnet avec bouts arrondis, habituellement motiles au moyen de un ou quelques fois plusieurs flagelles polaires et capables de tirer leur énergie métabolique de l'oxydation de composés soufrés réduits. Toutefois, au cours des dernières années, l'attaque directe des sulfures métalliques a été mise en évidence chez plusieurs autres genres bactériens. Ainsi, la bactérie

spiralee *Leptospirillum ferrooxidans* découverte par Markosyan (1973) oxyde l'ion ferreux et peut également solubiliser la pyrite mais d'une façon moins efficace que *T. ferrooxidans*. Récemment, trois nouvelles espèces de thiobacilles capables d'oxyder directement les sulfures métalliques ont été isolées en Allemagne. La bactérie *Thiobacillus cuprinus* oxyde plusieurs sulfures métalliques mais montre une préférence notable pour la solubilisation des sulfures de cuivre (Huber et Stetter, 1990; Huber *et al.*, 1986). L'espèce halotolérante *Thiobacillus prosperus*, qui peut croître en présence de 6% de NaCl, oxyde les composés soufrés réduits, l'ion ferreux et les sulfures métalliques (Huber et Stetter, 1990). Enfin, la bactérie *Thiobacillus plumbophilus* isolée d'une mine d'uranium en Allemagne par Drobner *et al.* (1992) possède un métabolisme particulier et unique. Celle-ci n'utilise que la galène (PbS), le sulfure d'hydrogène (H₂S) et l'hydrogène moléculaire comme substrat énergétique, étant incapable de croître en utilisant l'ion ferreux ou les autres composés soufrés réduits.

La capacité d'utiliser les sulfures métalliques comme substrat énergétique a également été démontrée chez plusieurs espèces de bactéries thermophiles modérées ou extrêmes. Ainsi *Acidianus brierleyi* (aussi appelé *Sulfolobus brierleyi*), un cocci de forme irrégulière capable de croître à des températures variant entre 45 et 75°C, oxyde aussi bien le soufre élémentaire que l'ion ferreux ou les sulfures métalliques (Brierley et Brierley, 1973; Segerer *et al.*, 1986; Zillig *et al.*, 1980). *Acidianus infernus*, un thermophile extrême proliférant entre 65 et 96°C (qui a aussi été nommé *Sulfolobus ambivalens* et *Desulfurolobus ambivalens*), oxyde également ces substrats (Huber *et al.*, 1987; Segerer *et al.*, 1986; Zillig *et al.*, 1980). De même, Huber *et al.* (1987) ont identifié la bactérie *Metallosphaera sedula*, une nouvelle espèce de bactérie chimioautotrophe facultative thermophile apte à biolixivier les sulfures métalliques.

Il faut également souligner les travaux des chercheurs Golovacheva, Karavaiko, Kovalenko et Malakhova qui permirent de mettre à jour l'existence de trois souches distinctes de *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (souche type *thermotolerans asporogenes*). Ces trois bâtonnets autotrophes facultatifs se caractérisent par leur capacité à oxyder le soufre élémentaire, l'ion ferreux et les sulfures de métaux (Golovacheva, 1979a, b, c; Golovacheva *et al.*, 1987; Kovalenko et Malakhova, 1983). Toutefois, la souche type ainsi que *T. thermosulfidooxidans asporogenes* ont une température optimale de croissance de 50°C, alors que *T. thermosulfidooxidans thermotolerans* croît de façon maximale à 40°C. Cette dernière ainsi que la souche type forment des spores ce qui les diffèrent de *T. thermosulfidooxidans asporogenes*. Récemment, les recherches de Dufresne *et al.* (1993) ont permis

l'isolement et la caractérisation d'une nouvelle espèce de *Sulfobacillus* (*S. disulfidooxidans*), capable d'utiliser l'ion ferreux comme source énergétique et de croître sur les composés soufrés réduits inorganiques tel que le soufre élémentaire et les composés organiques soufrés tels que la glutathione, la cystamine, le thianthrène, la thiourée, la cystéine, la cystine et le benzothiazole. Cette bactérie Gram positif, sporulée et mésophile peut également croître sur la pyrite.

Les trois espèces de *Sulfolobus* isolées à ce jour sont également aptes à attaquer directement les sulfures métalliques, ainsi que d'oxyder le soufre élémentaire et l'ion ferreux. *Sulfolobus acidocaldarius* et *solfataricus* (aussi appelé *Caldariella acidophila*) sont tous deux des cocci irréguliers autotrophes facultatifs, le premier ayant une température optimale de croissance de 70 à 75°C, alors que la seconde prolifère à son mieux à 87°C (Brierley et Brierley, 1973; Brock *et al.*, 1972; Lindstrom *et al.*, 1993; Zillig *et al.*, 1980). La bactérie polymorphe également autotrophe facultative, *Sulfolobus thermosulfidooxidans*, croît optimalement à 50°C (Kovalenko et Malakhova, 1983).

Enfin, trois souches thermophiles modérées non identifiées, dont la température optimale est de 50°C, ont été isolées par LeRoux *et al.* (1977), Brierley et Brierley (1973) et Brierley et Lockwood (1978). Ces souches nommées TH1, TH2 et TH3 sont des mixotrophes capables d'oxyder le soufre élémentaire et les sulfures métalliques, mais inaptes à utiliser l'ion ferreux comme substrat énergétique.

1,2,8,4,2 *Lixiviation bactérienne en milieu industriel*

L'utilisation des thiobacilles pour la récupération de métaux par lixiviation bactérienne de minerais et de résidus miniers est le plus important attrait industriel connu pour ces microorganismes. Plusieurs bons ouvrages de synthèse ont d'ailleurs été publiés à ce sujet (Brierley et LeRoux, 1978; Ehrlich et Brierley, 1990; Lodi *et al.*, 1989; Lundgren et Silver, 1980; Rossi, 1990; Toma, 1987; Tuovinen *et al.*, 1991). Au cours des dernières décennies, diverses applications commerciales de la biolixiviation ont été développées alors que parallèlement de nombreux travaux de recherche ont été entrepris afin d'élargir les domaines d'utilisation biohydrométallurgique.

Ainsi, la récupération du cuivre par lixiviation bactérienne *in situ* représente la première application humaine de la biohydrométallurgie et de loin la plus largement répandue à travers le monde. Le développement de procédés de biolixiviation en réacteur pour l'extraction du cuivre a fait également

l'objet de multiples études (McElroy et Bruynesteyn, 1978). Une autre application commerciale de la biolixiviation couramment utilisée est la récupération de l'uranium (Guay *et al.*, 1976; McCready et Gould, 1989).

L'utilisation de la biolixiviation afin de hausser la récupération de l'or et l'argent à partir de minerais, de résidus miniers et de concentrés réfractaires offre aussi un fort potentiel d'application commerciale étudié de près au cours des dernières années (Morin et Ollivier, 1989). En effet, une grande partie du matériel minéral contenant des métaux précieux ne peut être exploité économiquement par les méthodes métallurgiques usuelles, car ceux-ci se retrouvent prisonniers à l'intérieur d'une matrice sulfureuse comme la pyrite (FeS_2) et l'arsénopyrite (FeAsS). La biolixiviation de ce matériel, que ce soit par une technique de lixiviation en tas ou en réacteur agité, provoque une oxydation partielle et préférentielle aux points faibles de la structure des cristaux de sulfures formés par les particules incluses de métaux précieux. Ce prétraitement biologique permet de hausser considérablement les pourcentages de récupération des métaux précieux atteints par la suite lors de la lixiviation au cyanure ou à la thiourée du matériel minéral.

L'extraction du cuivre, des métaux précieux et de l'uranium ne constituent pas les seules applications de la biolixiviation puisque plusieurs sulfures métalliques peuvent aussi être attaqués directement ou indirectement par une activité biologique. Le Tableau 7 donne un aperçu des travaux effectués dans ces domaines.

Tableau 7 Autres domaines d'application de la biolixiviation des sulfures métalliques

Matériel lixivié	Microorganisme lixiviant	Référence
As_2S_3	<i>T. ferrooxidans</i>	Bosecker (1989)
CdS	<i>T. ferrooxidans</i>	Torma et Legault (1973)
CoS	<i>T. ferrooxidans</i> , <i>T. thiooxidans</i> , <i>S. brierleyi</i>	Torma (1971); Torma et Legault (1973); Groudev (1981); Sugio <i>et al.</i> (1984)
FeAsS	<i>T. ferrooxidans</i>	Bosecker (1989)
Ga_2S_3	<i>T. ferrooxidans</i>	Torma (1978)
NiS , Ni_9S_8	<i>T. ferrooxidans</i> , <i>T. thiooxidans</i> , <i>S. brierleyi</i>	Torma (1971); Torma et Legault (1973); Groudev (1982)
PbS	<i>T. ferrooxidans</i> , <i>T. plumbophilus</i>	Torma et Subramanian (1974); Drobner <i>et al.</i> (1992)
Sb_2S_3	<i>T. ferrooxidans</i>	Torma et Gabra (1977)
ZnS	<i>T. ferrooxidans</i> , <i>T. thiooxidans</i> , <i>isolats TH1, TH2, TH3</i>	Torma (1971); Gormely <i>et al.</i> (1975); Torma et Guay (1976); Konishi <i>et al.</i> (1992)

Parallèlement aux travaux réalisés sur la biolixiviation des sulfures métalliques, de nombreuses études ont aussi été réalisées afin de vérifier le potentiel de divers microorganismes capables de lixivier certains oxydes et carbonates métalliques par production d'acides organiques ou d'autres composés métaboliques (Bosecker, 1989; Groudev et Groudeva, 1989; Sukla *et al.*, 1993).

1,2,9 Inventaire des technologies de restauration des sols contaminés en métaux lourds

Il existe actuellement sur le marché plusieurs procédés de restauration des sols contaminés par les métaux lourds. Ces technologies font souvent appel à plusieurs techniques physiques, chimiques ou biologiques dans leur chaîne de traitement. En fait, il est possible d'avoir des informations sur plusieurs technologies via internet sur les principaux sites gouvernementaux de même que sur des sites environnementaux spécialisés.

Par exemple, le USEPA (U.S. Environmental Protection Agency) a un programme intitulé Superfund Innovative Technology Evaluation (SITE) qui supporte le développement de technologies susceptibles d'être utilisés sur les sites identifiés dans la banque de données SUPERFUND. Les documents relatifs à ce programme (SITE) peuvent être consultés à « <http://www.epa.gov/ORD/SITE/profiles3.htm> ».

Un autre organisme important du USEPA est le bureau des innovations technologiques (Technology Innovation Office – TIO) dont le mandat est d'accroître l'application par le gouvernement et les industries de technologies de remédiation innovatrices aux divers sites contaminés. Des informations sur ce bureau sont disponibles au Hazardous Waste Clean-up Information Web Site à « <http://www.clu-in.org> ».

Enfin, le forum de développement sur les technologies de remédiation (Remediation Technologies Development Forum – RTDF) est un autre organisme relevant du USEPA qui vise à établir des partenariats entre les divers paliers de gouvernement, les industries et le public afin de développer, de tester et d'évaluer des technologies innovatrices de remédiation qui soient à la fois sécuritaires et économiques. Plusieurs documents sur cet organisme sont disponibles auprès du Federal Remediation Technologies Roundtable à « <http://www.frtr.gov> ».

Cependant, les informations fournies sur ce genre de sites s'avèrent souvent fragmentaires car le degré d'avancement, les résultats obtenus, les coûts d'opération et plusieurs autres éléments ne sont

pas toujours disponibles en raison bien souvent de droits commerciaux et de protection de ces technologies. De plus, il arrive aussi que certaines technologies mentionnées ou compagnies ne soient plus en opération faute de moyen financier. Il est donc parfois difficile de retracer une technologie particulière et d'obtenir toutes les informations pertinentes la concernant. Par contre, un nouveau site tente de combler les lacunes des autres sites en fournissant le maximum d'informations disponibles pour chacune des technologies répertoriées par le USEPA. Ainsi, le EPA REACH IT (REmediation And CHaracterization Innovative Technologies) est un nouveau système pour chercher, voir, télécharger et imprimer des informations sur les techniques innovatrices de remédiation que l'on retrouve à « <http://www.epareachit.org/index3.html> ». Ainsi, une petite recherche rapide effectuée sur ce site en avril 2002 a permis de trouver 315 technologies de remédiation pour les sites contaminés par les métaux lourds. Sur ce nombre, il y avait 5 technologies faisant appel à l'extraction acide, 5 à l'électrocinétique/électroacoustique, 14 au lavage des sols, 18 à l'incinération et 145 à la solidification/stabilisation, soit 46% des possibilités offertes.

Par ailleurs, le Conseil Canadien des Ministres de l'Environnement a instauré en 1989 un programme national portant sur la remédiation des sites contaminés (National Contaminated Sites Remediation Program – NCSR) afin de développer une approche consistante dans l'élaboration de priorités pour la gestion des sites contaminés au Canada. Ce programme a lui-même conduit au développement du programme DÉTALC (développement et démonstration de techniques d'assainissement de lieux contaminés ou en anglais development and demonstration of site remediation technology (DSERT)). Ce dernier vise à travailler en étroite collaboration avec le milieu industriel afin de développer et d'effectuer la démonstration de technologies innovatrices en matière de restauration des sites contaminés.

De plus, le programme DÉTALC en collaboration avec le Centre Technique des Eaux Usées de Burlington en Ontario (Canada) a élaboré une importante base de données sur les diverses technologies de restauration des lieux contaminés. Cette base de données est commercialisée sous la forme d'un logiciel spécialisé intitulé REMTEC™ qui est disponible auprès de Water Technology International Corporation à « <http://www.occta.on.ca/sedtec/products/remtec.html> ». Le logiciel REMTEC™ permet d'avoir accès à une grande quantité d'informations sur des technologies disponibles pour le traitement des sédiments, des sols, des eaux souterraines et des

émissions atmosphériques. En fait, cette banque de données couvre plus de 500 technologies de l'étape du banc d'essai à celle de la commercialisation. Elle fournit des informations sur les contaminants, les applications *in-situ* ou *ex-situ*, les types de traitement, les pays d'origine, le stade de développement, les limitations technologies, les coordonnées des promoteurs, des exemples de projets spécifiques, des coûts de projet, des références à des revues de littérature, etc.

À titre d'exemple, quelques filières d'intérêt en matière de décontamination des sols pollués par des métaux trouvés à l'aide des sources mentionnées ci-hauts sont présentées dans les paragraphes suivants. Ces technologies, particulièrement celles comportant des étapes de lixiviation, ont été choisies en fonction de leur degré de développement et des informations disponibles sur celles-ci. En aucun cas, elles ne sauraient exclure d'autres filières technologiques d'intérêt.

La première technologie présentée (Tableau 8) est celle développée conjointement par l'INRS-ETE et Alex Sol inc. Un schéma de la technologie de décontamination de Alex Sol inc. est également montré à la Figure 1. Un projet de développement et de démonstration technologique de la décontamination des sols et des sédiments a été réalisé par Alex Sol inc. et l'INRS-ETE en collaboration avec Environnement Canada. En tout, plus de 45 tonnes de sols et de sédiments provenant des régions de Montréal, de Trois-Rivières et de Québec ont été décontaminées avec succès. Les coûts de traitement indiqués comprennent la préparation du matériel mais pas l'excavation et la disposition des résidus métalliques. De fait, les données recueillies lors de ces travaux ont permis de montrer que la gestion des lixiviats est une phase importante de ce procédé tant au niveau technologique qu'au niveau économique. Ainsi, la méthode actuelle de gestion des lixiviats par neutralisation à la chaux génère un résidu métallique pouvant représenter souvent jusqu'à 10% du poids des sols traités. Le coût de gestion de ce résidu considéré comme matière dangereuse représente donc une part importante de l'économie de la technologie. De plus, cette méthode de précipitation des métaux génère un résidu métallique présentant un pourcentage en métaux trop faible pour permettre une récupération efficace et économique de ceux-ci.

Tableau 8 Technologie d'extraction acide de Alex Sol inc.

<p>Nom de la technologie : Traitement par extraction acide de Alex Sol</p>	<p>Coordonnées du promoteur : Alex Sol inc. 8065, boulevard Pierre-Bertrand Nord Québec (Qc) Canada G2K 1B7 président : Richard Painchaud</p>																																																											
<p>Type de technologie : Extraction acide</p>	<p>Contaminants traités : Métaux lourds</p>																																																											
<p>Matrices traitables : Sols et sédiments</p>	<p>Prix : 25 à 75 \$ CAN / tonne</p>																																																											
<p>Description de la technologie : La technologie de Alex Sol inc. utilise plusieurs techniques d'enlèvement des métaux qui peuvent s'appliquer à différents contaminants et à différentes concentrations. La chaîne de traitement développée peut se diviser en 3 phases de séparation des métaux (physique, chimique et biologique). Une 1^{ière} étape de séparation physique (type I) permet d'extraire, par des procédés simples comme le concassage et le tamisage, une fraction non-contaminée et une fraction contaminée en vertu des critères de décontamination A, B et C du Québec. Cette fraction subira une seconde étape de séparation physique (type II) mais cette fois avec des équipements plus complexes qui cibleront les métaux en fonction de leur nature et propriétés. Parmi les procédés utilisés, on retrouve la gravimétrie (spirale, hydrocyclone), le magnétisme et la flottation. Le procédé chimique d'extraction des métaux s'effectue en utilisant le potentiel lixiviant de certains acides et de certains produits chimiques dans le but de solubiliser les métaux contenus dans les sols et les sédiments contaminés. Le procédé biologique utilise certains types de microorganismes dans le but de solubiliser les métaux. En effet, l'activité des microorganismes tels <i>Thiobacillus ferrooxidans</i> génère un milieu à pH acide et à potentiel d'oxydoréduction élevé, favorisant la solubilisation de certains métaux comme le zinc, le cuivre et le cadmium. Lors de la séparation physique, chimique et biologique, un important volume de liquide chargé en métaux solubles est généré. La gestion de ce lixiviat se fait en précipitant les métaux par ajustement du pH avec un lait de chaux hydratée.</p>																																																												
<p>Exemples de décontamination :</p>																																																												
<table border="1"> <thead> <tr> <th>Matrice</th> <th>Métal</th> <th>Avant (mg/kg)</th> <th>Critère C (mg/kg)</th> <th>Après (mg/kg)</th> <th>Enlèvement (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td rowspan="3">Sol Québec</td> <td>Plomb</td> <td>2 300</td> <td>1 000</td> <td>601</td> <td>74</td> </tr> <tr> <td>Cuivre</td> <td>202</td> <td>500</td> <td>69</td> <td>66</td> </tr> <tr> <td>Zinc</td> <td>870</td> <td>1 500</td> <td>600</td> <td>31</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Sol Montréal</td> <td>Plomb</td> <td>1 172</td> <td>1 000</td> <td>601</td> <td>74</td> </tr> <tr> <td>Cuivre</td> <td>410</td> <td>500</td> <td>196</td> <td>52</td> </tr> <tr> <td rowspan="3">Sol Trois-Rivières</td> <td>Plomb</td> <td>1 202</td> <td>1 000</td> <td>591</td> <td>51</td> </tr> <tr> <td>Cadmium</td> <td>1 020</td> <td>20</td> <td>3.4</td> <td>99</td> </tr> <tr> <td>Cuivre</td> <td>7 533</td> <td>500</td> <td>124</td> <td>98</td> </tr> <tr> <td></td> <td>Zinc</td> <td>221 800</td> <td>1 500</td> <td>719</td> <td>99</td> </tr> </tbody> </table>	Matrice	Métal	Avant (mg/kg)	Critère C (mg/kg)	Après (mg/kg)	Enlèvement (%)	Sol Québec	Plomb	2 300	1 000	601	74	Cuivre	202	500	69	66	Zinc	870	1 500	600	31	Sol Montréal	Plomb	1 172	1 000	601	74	Cuivre	410	500	196	52	Sol Trois-Rivières	Plomb	1 202	1 000	591	51	Cadmium	1 020	20	3.4	99	Cuivre	7 533	500	124	98		Zinc	221 800	1 500	719	99					
Matrice	Métal	Avant (mg/kg)	Critère C (mg/kg)	Après (mg/kg)	Enlèvement (%)																																																							
Sol Québec	Plomb	2 300	1 000	601	74																																																							
	Cuivre	202	500	69	66																																																							
	Zinc	870	1 500	600	31																																																							
Sol Montréal	Plomb	1 172	1 000	601	74																																																							
	Cuivre	410	500	196	52																																																							
Sol Trois-Rivières	Plomb	1 202	1 000	591	51																																																							
	Cadmium	1 020	20	3.4	99																																																							
	Cuivre	7 533	500	124	98																																																							
	Zinc	221 800	1 500	719	99																																																							
<p>Limites technologiques : Le volume de sol à traiter doit être d'au moins 5 000 tonnes et le sol ne doit pas contenir de contaminants organiques</p>																																																												
<p>Facteurs influençant le prix : Quantité de matériel à traiter, concentrations en contaminants, profondeur de la contamination, quantité de débris sur le site, contenu en humidité du sol, degré de décontamination requis.</p>																																																												

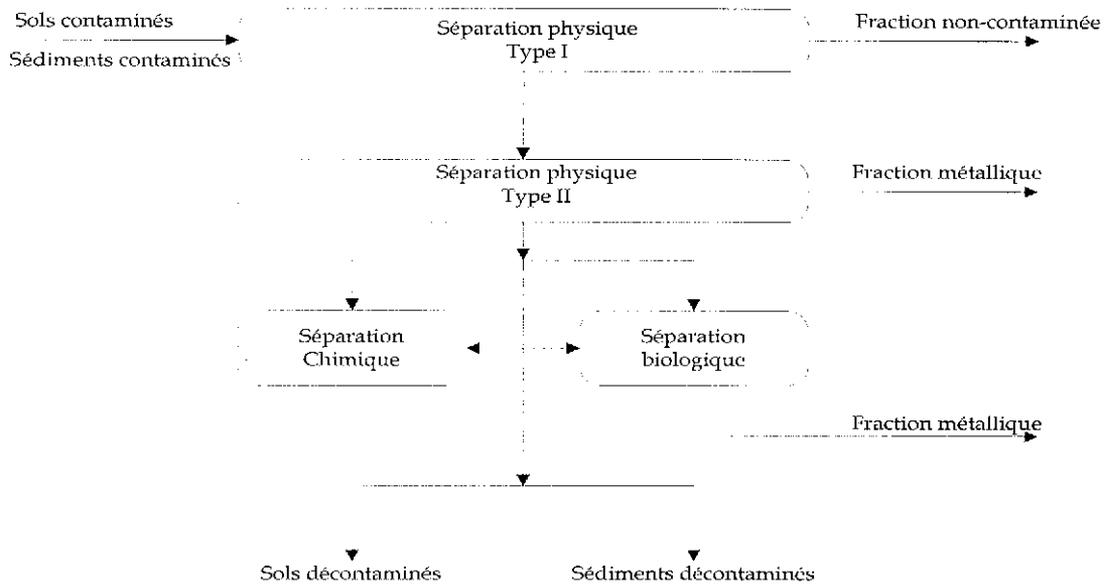


Figure 1 Schéma du procédé de décontamination de Alex Sol inc.

Une autre technologie d'extraction acide est offerte par la compagnie Concurrent Technologies Corporation (Tableau 9). Cette technologie se démarque par sa capacité à régénérer la solution d'extraction en enlevant les contaminants solubles tout en gardant la capacité acidifiante de celle-ci. De plus, elle est efficace pour toutes les fractions granulométriques de sols incluant les super-fines ($< 20 \mu\text{m}$). Il faut cependant noter que les caractéristiques du système de régénération de la solution d'extraction ne sont pas connues et que les coûts de cette technologie sont très élevés. Enfin, cette technologie a franchi l'étape du pilote industriel mais n'a pas encore été utilisée à grande échelle sur un site donné. Les coûts de traitement indiqués comprennent la préparation du matériel mais pas l'excavation et la disposition des résidus métalliques.

Tableau 9 Traitement par extraction acide de Concurrent Technologies Corporation

<p>Nom de la technologie : Système de traitement par extraction acide (Acid Extraction Treatment System – AETS)</p>	<p>Coordonnées du promoteur : Concurrent Technologies Corporation 320, William Pitt Way Pittsburg, Pensylvanie, Etats-Unis 15238 Ingénieur à l'environnement : Brian Bosilorich</p>
<p>Type de technologie : Extraction acide</p>	<p>Contaminants traités : Métaux lourds</p>
<p>Matrices traitables : Sols, sédiments, boues (non-municipales), scories</p>	<p>Prix : 60 à 160 \$ US / tonne</p>
<p>Description de la technologie : Cette technologie de remédiation comprend une étape de régénération de l'agent extractant par enlèvement des métaux lourds ce qui permet de régénérer l'acide de façon continue. La 1^{ière} étape de traitement comprend le tamisage et le broyage de la matrice afin de réduire la quantité de matériel à traiter. La 2^{ème} étape consiste à ajouter de l'acide (HCl, HNO₃ ou H₂SO₄) à la fraction contaminée. Le temps de contact est de 10 à 60 min selon le type de sol et les contaminants retrouvés. Le lixiviat est continuellement pompé vers un réservoir d'extraction où le sol et le lixiviat sont séparés. Le sol est rincé et déshydraté alors que le lixiviat est envoyée vers un système de régénération qui enlève les métaux et recycle la solution acide. Il est nécessaire d'ajouter au sol traité un peu de chaux et de fertilisants afin de le remettre dans sa condition initiale.</p>	
<p>Exemples de décontamination : Cette technologie a été testée sur 5 sols contenant un total de 7 métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn). Ces sols provenaient de 5 sites du programme américain SUPERFUND. Ce procédé s'est avéré efficace pour enlever les contaminants dans tous les types de sols, à l'exception du Pb pour l'un de ses sols, sous les standards de la Californie et de TCLP. L'enlèvement des métaux est généralement de plus de 95%.</p>	
<p>Limites technologiques : Cette technologie n'est pas recommandée pour les sols contenant des déchets cyanurés car du cyanure d'hydrogène peut être produit. De plus, cette technologie n'est pas recommandée pour des matériaux contenant plus 80 000 ppm de métaux lourds en raison des coûts élevés en produits chimiques. Cette technologie n'a pas été testée avec des contaminations de type mixte (organiques et inorganiques).</p>	
<p>Facteurs influençant le prix : Concentrations initiales en contaminants, Quantité de matériel à traiter, Caractéristiques du sol, degré de décontamination requis.</p>	

Pour sa part, la compagnie Environmental Technologies International propose un système d'enlèvement et de recyclage des métaux (Tableau 10). Cependant, aucune information n'est disponible sur le type d'extractant et d'additifs requis pour effectuer le traitement des matrices contaminées de même que sur la méthode de régénération ceux-ci. Les coûts de traitement indiqués comprennent la préparation du matériel mais pas l'excavation et la disposition des résidus métalliques.

Tableau 10 Technologie d'enlèvement et de recyclage des métaux de Environmental Technologies International

<p>Nom de la technologie : Système d'enlèvement et de recyclage des métaux</p>	<p>Coordonnées du promoteur : Environmental Technologies International 3, Park Plaza, suite 215 Wyomissing, Pennsylvanie, États-Unis 19610 Directeur technique : Troy Duguay</p>
<p>Type de technologie : Extraction acide</p>	<p>Contaminants traités : Métaux lourds</p>
<p>Matrices traitables : Sols, sédiments, boues (non-municipales), scories</p>	<p>Prix : 100 à 250 \$ US / tonne</p>
<p>Description de la technologie : Cette technologie est unique car elle permet d'extraire de façon sélective les contaminants ciblés tout en laissant les autres en place. Les contaminants cibles sont enlevés sur une base de 50 à 99% sous forme de concentrés purs qui peuvent être recyclés. Les sols décontaminés peuvent être remis en place sur le site même. Le procédé lui-même est semi-continu et peut être divisé en trois étapes importantes : séparation physique, extraction chimique et traitement des lixiviats. La séparation physique consiste à excaver les sols contaminés et à séparer ceux-ci en diverses fractions contaminées et non-contaminées. L'extraction chimique est effectuée en plusieurs étapes par divers solvants acides et additifs de façon à extraire uniquement les contaminants ciblés. Des essais en laboratoire sont requis pour déterminer la combinaison idéale en solvants acides et additifs selon les contaminants à extraire. Les lixiviats sont traités par filtration et des procédés électro-chimiques pour obtenir des concentrés métalliques pouvant être utilisés par l'industrie métallurgique. Le solvant est traité et recyclé pour d'autres traitements.</p>	
<p>Exemples de décontamination : À ce jour, cette technologie a permis de décontaminer des sols contenant du Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Ni et Zn. Les coûts de décontamination varient beaucoup d'un site à l'autre mais demeurent généralement sous ceux de l'enfouissement, du lavage des sols ou de la stabilisation.</p>	
<p>Limites technologiques : Cette technologie n'est pas économiquement performante si les contaminants sont inclus dans les matrices à contaminer et si des contaminants organiques sont présents.</p>	
<p>Facteurs influençant le prix : Degré de décontamination requis, quantité de matériel à traiter, caractéristiques du sol, concentrations initiales en contaminants, coûts en main-d'œuvre, quantité de débris sur le site.</p>	

D'autre part, la technologie TerraMet® proposé par la compagnie The DOE Run Compagny se base sur des concepts largement utilisés dans l'industrie minière et ce, depuis plus de 140 ans (Tableau 11). Le procédé implique un minimum d'ajustements du pH mais les produits chimiques utilisés ne sont pas mentionnés. Enfin, il n'y pas d'effluents ou de résidus contaminés à gérer puisque les métaux sont recueillis sous la forme de concentrés qui peuvent, dans certains cas, être réutilisés dans l'industrie minière.

Tableau 11 Technologie d'enlèvement des métaux lourds TerraMet®

<p>Nom de la technologie : Technologie d'enlèvement des métaux lourds TerraMet®</p>	<p>Coordonnées du promoteur : The DOE Run Compagny Hwy. KK HCL Box 1395 Boss, Missouri, États-Unis 65440</p>
<p>Type de technologie : Extraction acide</p>	<p>Contaminants traités : Métaux lourds</p>
<p>Matrices traitables : Sols, sédiments, boues (non-municipales), scories</p>	<p>Prix : 100 à 200 \$ US / tonne</p>
<p>Description de la technologie : La technologie d'enlèvement des métaux lourds TerraMet® est un procédé d'extraction chimique qui permet de lixivier les métaux contenus dans diverses matrices (sols, sédiments, boues (non-municipales), scories). La 1^{ère} étape de ce procédé consiste à séparer la matrice en diverses fractions afin d'obtenir une fraction riche en contaminants. Après dissolution des composés métalliques, les ions métalliques sont enlevés du lixiviat soit par des liquides échangeurs d'ions, des résines échangeuses d'ions ou de la réduction. Le lixiviat débarrassé des ions métalliques peut alors être réutilisé afin de traiter d'autres matrices contaminées. Lorsque la réduction des ions métalliques du lixiviat est choisie, les contaminants se retrouvent sous une forme solide. Si les processus d'échange d'ions sont préférés les contaminants avec des solutions appropriées qui assurent également la régénération des propriétés d'échange d'ions du milieu choisi. Le paramètre important de la technologie TerraMet® est que l'extraction des contaminants et leur récupération s'effectue d'une façon simultanée.</p>	
<p>Exemples de décontamination : La technologie d'enlèvement des métaux lourds TerraMet® a été utilisée pour décontaminer le site militaire Twin Cities Army Ammunition Plant (TCAAP) à New Brighton au Minnesota (É.-U.). Ce procédé combinait plusieurs variantes technologiques successives comme la séparation par taille, la séparation gravimétrique et la lixiviation acide afin de réduire la contamination en Pb, Hg, Cd, Cr et Cu retrouvée à cet endroit. Les études préliminaires ont démontré qu'il était possible de réduire la contamination en Pb de 86 000 mg/kg initialement à moins de 100 mg/kg, soit bien en dessous des niveaux requis de 300 mg/kg (Griffiths, 1995).</p> <p>Limites technologiques : La présence d'une grande quantité de surfactants dans les sols est nuisible. De fortes concentrations en carbonates et oxydes causent une consommation excessive des solutions lixiviantes. La présence de plus de 100 000 ppm de contaminants augmentent de façon notable les coûts en produits chimiques.</p>	
<p>Facteurs influençant le prix : Coût de la main-d'œuvre, quantité de résidus à traiter, caractéristiques des sols, concentrations initiales en contaminants, degré de décontamination requis, préparation du site, manipulation des sols, quantité de débris sur le site</p>	

D'origine allemande, la compagnie Bergmann est une division de Linatex Inc. qui offre aussi une technologie pour le traitement des sols et sédiments contaminés. Cette technologie (Tableau 12) est effective lorsque la contamination se retrouve majoritairement dans la fraction inférieure à 45 µm et utilise alors des procédés de séparation physico-chimique des contaminants organiques et inorganiques de façon à obtenir des réductions de 10 à 30% des volumes de matrice contaminée. De fait, cette technologie est applicable à des sols et des sédiments ayant des contenus en argile et en limons inférieurs à 40% et un contenu en solides organiques inférieur à 20% (USEPA, 1992b). Les

coûts de traitement indiqués incluent la préparation du matériel à traiter mais ne comprennent pas l'excavation et la disposition des résidus.

Tableau 12 Technologie de lavage des sols Bergmann de Bergmann USA

<p>Nom de la technologie : Technologie de lavage des sols Bergmann</p>	<p>Coordonnées du promoteur : Bergmann USA 1550, Airport Road Gallatin, Tennessee, États-Unis 37066-3739</p>
<p>Type de technologie : Lavage des sols et sédiments</p>	<p>Contaminants traités : Métaux lourds et certains composés organiques (BPC, créosote, hydrocarbures).</p>
<p>Matrices traitables : Sols et sédiments</p>	<p>Prix : 45 à 145 \$ US /tonne</p>
<p>Description de la technologie : La technologie de lavage Bergmann des sols et sédiments contaminés est une méthode qui utilise des procédés physico-chimiques afin de réduire de façon sensible le volume de la fraction contaminée. Les matrices contaminées sont d'abord tamisées afin d'extraire les plus grosses particules. Elles passent ensuite dans un trommel qui retire les particules supérieures à 6 mm, puis à travers trois hydrocyclones en série. Un séparateur de milieu dense facilite l'enlèvement des particules organiques de la fraction sablonneuse. Un laveur par attrition permet d'enlever les contaminants adhérant aux grains de sable. Des surfactants, des acides et des bases peuvent être ajoutés dans le laveur pour faciliter la désorption des contaminants fixés aux particules. Le procédé est complété par des tamis vibrants et rotatifs qui séparent le sable propre des contaminants, et par un clarificateur qui permet la séparation des particules fines par floculation à l'aide de polymères. Les fractions contaminées résiduelles peuvent être traitées par une méthode appropriée de destruction ou d'immobilisation comme l'incinération, la désorption thermique, l'extraction chimique, la biodégradation, la solidification ou la vitrification. La fraction contaminée résiduelle représente souvent moins de 30% du volume initial à traiter.</p>	
<p>Exemples de décontamination : Cette technologie a fait l'objet de plusieurs démonstrations à l'échelle réelle aux États-Unis et ailleurs dans le monde.</p>	
<p>Limites technologiques : Cette technologie est surtout un procédé de réduction du volume de matériel contaminé. De plus, le matériel à traiter ne doit pas avoir plus de 40% de particules < 45 µm et ne doit pas contenir plus de 20% de particules organiques comme des feuilles, racines ou tiges. Enfin, il faut un minimum de 5 000 tonnes de matériel à traiter pour justifier les coûts de traitement.</p>	
<p>Facteurs influençant le prix : Degré de décontamination requis, quantité de matériel à traiter, concentrations initiales en contaminants, contenu en humidité du sol, manipulation et préparation du matériel à traiter.</p>	

Enfin, Tallon Metal Technologies inc. est une compagnie canadienne établie à Montréal depuis 1987 qui a développé le procédé VitrokeleTM de lavage des sols (Tableau 13). Cette technologie fait appel à plusieurs procédés physico-chimiques afin de réduire le volume de la matrice contaminée.

Les coûts de traitement indiqués incluent la préparation du matériel à traiter mais ne comprennent pas l'excavation et la disposition des résidus.

Tableau 13 Technologie Vitrokele™ de lavage des sols de Tallon Metal Technologies Inc.

<p>Nom de la technologie : Procédé Vitrokele™ de lavage des sols</p>	<p>Coordonnées du promoteur : Tallon Metal Technologies Inc. 1961, rue Cohen Ville Saint-Laurent (Qc) Canada H4R 2N7</p>
<p>Type de technologie : Lavage de sols</p>	<p>Contaminants traités : Métaux lourds et certains composés organiques</p>
<p>Matrices traitables : Sols</p>	<p>Prix : 75 à 100 \$ CAN /tonne</p>
<p>Description de la technologie : Cette technologie utilise plusieurs procédés physico-chimiques afin de restaurer les sols dont le lavage, la séparation granulométrique et magnétique. Les particules fines issues de ces traitements sont ensuite traitées chimiquement (extraction hydrométallurgique) pour lixivier les contaminants. Par la suite, la technologie Tallon utilise l'adsorbant Vitrokele^{MC} pour récupérer les métaux dans les particules fines et les eaux de procédé. Les métaux extraits des sols peuvent alors être recyclés tandis que le pH des sols traités est réajusté avant de les remettre en place.</p>	
<p>Exemples de décontamination : Cette technologie a été utilisée lors d'essais-pilotes pour le traitement des sols contaminés de Longue-Pointe (contamination en plomb) à Montréal et ensuite au site Ataratiri à Toronto (contamination au plomb, cuivre, zinc, HAP, etc.). Les résultats obtenus lors de ces études ont démontré l'efficacité de ce procédé à décontaminer ces types de sols en deçà du critère B de la <i>Politique de réhabilitation des terrains contaminés</i> (MENVIQ) tout en permettant la récupération et le recyclage des métaux extraits. Cette technologie a aussi été utilisée pour le traitement de sédiments de Hamilton Harbour (Ontario). À l'échelle commerciale, la capacité de traitement de la technologie Tallon atteint 800 t/j.</p>	
<p>Limites technologiques : Il faut traiter au moins 20 000 tonnes de matériel pour rester dans une gamme de coût intéressante.</p>	
<p>Facteurs influençant le prix : Quantité de matériel à traiter, concentrations initiales en contaminants, répartition granulométrique des contaminants.</p>	

1.3 Traitement des effluents chargés en métaux toxiques

L'augmentation de l'industrialisation et de l'urbanisation crée des problèmes écologiques et la préservation de l'environnement devient de plus en plus importante. Ainsi, l'eau est particulièrement vulnérable aux dangers que représentent les grandes quantités d'effluents déversées par diverses industries (minières, transformation des métaux, laitières, papetières, épuration, etc.). De fait, la présence dans les rivières et les cours d'eau de métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le

cadmium et le plomb causent de nombreux problèmes en raison de leur très grande toxicité (Alloway et Ayers, 1993; Ulmanu *et al.*, 1996).

Ce troisième chapitre présente donc, de manière succincte, les principes, les avantages et les limites concernant diverses technologies éprouvées, en développement et ayant été suggérées pour la séparation et/ou la récupération des métaux lourds des effluents industriels. Il ne se veut pas une revue des équilibres chimiques et des mécanismes impliqués dans ces procédés d'enlèvement des métaux des effluents industriels car une telle démarche deviendrait dans le contexte de cette étude beaucoup trop dense.

1,3,1 Problématique des effluents chargés en métaux

Une très grande variété d'industries peut générer des déchets contenant des métaux lourds. À titre d'exemple, la production annuelle américaine de déchets par les industries minière, métallurgique et de transformation de métaux était estimée en 1987 à 1,8 milliards de tonnes (Brooks, 1991). Quelques exemples de teneurs en métaux lourds présents dans des effluents de type industriel sont donnés au Tableau 14 (Blais *et al.*, 1999).

Tableau 14 Exemples de teneurs en métaux lourds dans les effluents industriels

Type d'effluent industriel	Métal	Concentration (mg/L)
Laminage de feuilles en aluminium, solution d'anodisation usée, lessivage acide de charbon	Aluminium	0 - 7 500
Électroplaquage, alliage métallurgique, céramiques, eaux de drainage acide de mine de plomb	Cadmium	0 - 5 000
Bains de décapage sélectif, solutions de bains de placage, production de dichromate de sodium	Chrome	0 - 270 000
Usinage de fils de cuivre, placage, bains de trempage de métaux,	Cuivre	0 - 3 600
Solutions de bains de décapage à l'acide, production du dioxyde de titane, eaux de drainage acide de mine	Fer	0 - 98 000
Épuration des ferro-alliages, production de manganèse, eaux de drainage acide de mine	Manganèse	0 - 6 700
Transformation de métaux, placage, fabrication de sulfate de nickel	Nickel	0 - 900
Stockage de batteries, imprimerie, peinture, matériels explosifs, fabrication de pigments, placage	Plomb	0 - 900
Grillage du zinc, placage, galvanisation des conduites	Zinc	0 - 48 000

De même, la mise au point récente de nouveaux procédés de décontamination des sols, des sédiments, des résidus miniers et des boues municipales et industrielles a entraîné la production de lixiviats riches en métaux lourds. Le développement de techniques efficaces et économiques permettant l'élimination ou le recyclage des métaux présents dans ces lixiviats est donc aussi devenu une nécessité (Couillard et Mercier, 1992 ; Couillard *et al.*, 1994 ; Blais et Sasseville, 1997 ; Mercier *et al.*, 1997; Dufresne, 1998).

Depuis quelques années, de nombreux travaux de recherche et de développement ont été effectués sur le traitement des effluents chargés en métaux (Brooks, 1986, 1991; Chmielewski *et al.*, 1997). Conséquemment, un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels a été développé à ce jour. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes (Tableau 15) (Patterson, 1989 ; Blais *et al.*, 1999).

Tableau 15 Principales technologies applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels

Technologies	Classement selon leur utilisation actuelle
Précipitation et coprécipitation	Conventionnelle
Électrodéposition et électrocoagulation	Conventionnelle
Cémentation	Établie
Séparation par membranes	Établie
Extraction par solvant	Émergeante
Échange d'ions	Établie
Adsorption	Émergeante
Biosorption	Émergeante

Plusieurs de ces procédés de traitement des effluents sont issus directement des technologies utilisées dans l'industrie primaire ou de transformation des métaux et doivent donc être adaptées aux caractéristiques spécifiques des autres types d'effluents à traiter. De fait, les techniques traditionnelles lorsque utilisées pour enlever les ions métalliques contenus dans les effluents urbains et industriels sont souvent inefficaces pour réduire les concentrations métalliques aux niveaux requis par la législation (procédé de réduction ou de précipitation à la chaux) ou sont particulièrement onéreuses (procédé d'échange ionique, adsorption sur charbon activé, enlèvement électrolytique).

D'autres techniques, permettant ou non une récupération sélective des métaux, ont été élaborées plus spécifiquement pour le traitement d'effluents variés (Blais *et al.*, 1999). Ainsi, l'utilisation de microorganismes comme les bactéries, les moisissures, les algues pour traiter les effluents chargés en métaux lourds est une avenue de plus en plus intéressante mais qui ne connaît pas encore d'application sur une large base (Kapoor et Viraraghavan, 1995, 1997; Aktar *et al.*, 1996). Aux cours des dernières années, la méthode alternative la plus prometteuse pour enlever les métaux qui ait été étudiée consiste à utiliser les capacités d'adsorption des matériaux naturels organiques ou inorganiques particulièrement abondants (Volesky et Holan, 1995).

1,3,2 Précipitation et coprécipitation

La méthode la plus souvent utilisée pour enlever les métaux lourds des eaux industrielles est sans contredit la précipitation de ceux-ci (Patterson, 1975; Patterson *et al.*, 1977; Cherry, 1982; Wei et Basu, 1990). De fait, 75% des usines d'électroplaquage éliminent les métaux solubles en les précipitant sous forme d'hydroxydes, carbonates ou sulfures (Peters et Ku, 1984). Le Tableau 16 donne d'ailleurs quelques exemples d'application de procédés de précipitation et de coprécipitation utilisés pour le traitement d'effluents de provenance variée (Blais *et al.*, 1999).

Tableau 16 Exemples d'applications des procédés de précipitation et coprécipitation

Type d'effluent à traiter	Technologie utilisée	Référence
Considérations théoriques	Précipitation comme hydroxydes et carbonates	Patterson <i>et al.</i> (1977)
Eau de lixiviation de boue d'épuration municipale	Précipitation avec Ca(OH)_2	Jenkins <i>et al.</i> (1981)
Eau usée industrielle de placage du chrome	Précipitation et coprécipitation avec NaOH , FeSO_4 , NaHSO_3	Rabosky (1984)
Eau usée de traitement de gaz acide	Précipitation et coprécipitation avec NaOH , Ca(OH)_2 , Na_2S , FeCl_3	Lefers <i>et al.</i> (1987)
Eau usée industrielle de condensateur céramique multicouches	Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH)_2 , FeCl_3 , H_2SO_4	Yato <i>et al.</i> (1989)
Eau usée industrielle de transformation de nickel	Précipitation et coprécipitation avec carbonate de fer	McFadden <i>et al.</i> (1985)
Eau usée industrielle d'électroplacage de métaux	Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH)_2 , Na_2S et FeSO_4	Carpenter <i>et al.</i> (1990) Peters et Ku (1984) Sheffield (1982)
Eau usée industrielle de placage du zinc	Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH)_2 , FeSO_4 , Na_2CO_3	Mehta (1981) Wei et Basu (1990)
Eau usée industrielle de circuit imprimé	Précipitation et coprécipitation avec NaOH , NaBH_4 , NaHSO_3 et FeSO_4	Lindsay <i>et al.</i> (1985)
Eau usée municipale et industrielle	Précipitation avec Ca(OH)_2 , NaOH et Mg(OH)_2	Kane (1989)
Lixiviat de boues d'épuration	Précipitation sélective avec Ca(OH)_2	Couillard et Mercier (1992)
Lixiviat d'un site d'enfouissement sanitaire	Précipitation avec Ca(OH)_2	Keenan <i>et al.</i> (1984)
Solution aqueuse (thèse)	Précipitation comme sulfures	Holman (1984)
Solution aqueuse contenant 10 ppm par métal	Précipitation avec NH_4Cl et NaOH	Licsko et Takacs (1986)
Solution aqueuse de métaux	Précipitation avec NaOH et $\text{Cu(NO}_3)_2$	Patterson (1988)

De plus, la précipitation sous forme d'hydroxydes des métaux lourds constitue la méthode de précipitation la plus usuelle. Cette dernière consiste à ajouter des produits chimiques tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)_2), Mg(OH)_2 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaOH et NH_4OH aux eaux usées. La Figure 2 illustre le principe de base de la précipitation des métaux en prenant pour exemple l'utilisation de l'hydroxyde de sodium pour l'enlèvement de métaux en présence de chlorure (Blais *et al.*, 1999).

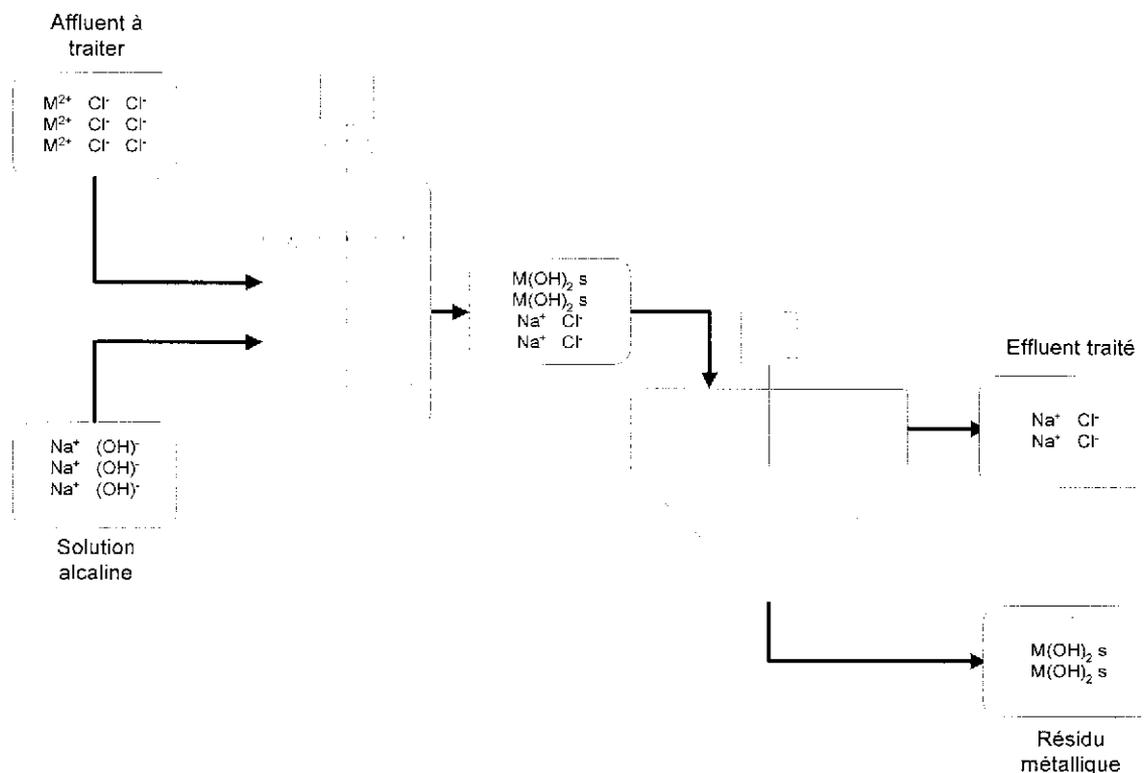


Figure 2 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par précipitation

La chaux est le produit le plus utilisé en raison de sa relative simplicité et de son faible coût (Dean *et al.*, 1972). Il n'est cependant pas possible avec ce produit de recycler le résidu métallique ainsi généré. En effet, les métaux solubles mis en présence de chaux précipitent sous forme d'hydroxydes métalliques insolubles. Par contre, la plupart des métaux d'intérêt (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à 6 ou 7 ce qui rend possible une certaine séparation du fer ferrique dont la précipitation s'effectue à un pH inférieur à cinq (Brooks, 1986 ; Couillard et Mercier, 1992). De même, la précipitation par hydroxydes, notamment en présence de concentrations faibles de complexant comme l'EDTA, s'avère une technique facile, potentiellement économique, pour concentrer et récupérer des métaux tels que le nickel en présence de contaminants comme le fer et l'aluminium (Brooks, 1991).

Cependant, cette technique comporte ces limites, car outre l'impossibilité de recycler les métaux, les précipités d'hydroxydes tendent à se rompre lorsque le pH de la solution varie. De plus, la présence de plusieurs sortes de métaux dans une même solution rend la précipitation totale de ceux-ci plus

difficile car la solubilité minimale de ceux-ci se trouve à des valeurs différentes de pH (Blais *et al.*, 1999). Enfin, le chrome de valence six n'est pas récupérable par cette technique, les cyanures causent de l'interférence et les agents complexants inhibe l'élimination des métaux. (Peters et Ku, 1984).

En outre, la présence d'effluents très acides contenant des sulfates entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) lorsque des agents alcalins comme l'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) sont utilisés. Ceux-ci peuvent faire augmenter considérablement la quantité de boues métalliques à gérer et ainsi hausser les coûts de manipulation et de disposition (Baltpurvins *et al.*, 1997). Ils peuvent aussi déstabiliser le précipité primaire métallique en induisant la formation de colloïdes et l'étape de séparation solide/liquide devient alors plus difficile (Blais *et al.*, 1999). Il est donc préférable d'utiliser des agents alcalins tels que Na_2CO_3 , NaOH , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ et NH_4OH , qui forment des sous-produits solubles, lorsqu'une récupération des métaux est requise. Néanmoins, la précipitation avec des hydroxydes procure un enlèvement efficace pour de nombreux métaux comme le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt alors qu'elle est souvent incomplète pour le cadmium, le plomb et le mercure (Blais *et al.*, 1999).

D'autre part, la précipitation des métaux lourds par les carbonates ou par les sulfures est une alternative au traitement par les hydroxydes qui s'avère souvent tout aussi sinon plus efficace (Blais *et al.*, 1999). Ainsi, McFadden *et al.* (1985) recommandent l'utilisation des carbonates, car la précipitation s'effectue à un pH inférieur, les précipités formés sont plus denses et mieux sédimentés. Les boues produites comportent aussi de meilleures caractéristiques. L'étude de Patterson (1975) indique qu'il est préférable pour le cadmium et le plomb d'utiliser les carbonates au lieu des hydroxydes mais qu'il n'y a aucun avantage dans le cas du nickel et du zinc. Enfin pour produire un effluent dont le pH se situe à 7 ou plus Dean *et al.* (1972) recommandent plutôt l'utilisation de la chaux hydratée et de la chaux vive (Blais *et al.*, 1999).

Pour sa part, la précipitation avec les sulfures s'effectue avec des réactifs comme le Na_2S , NaHS , H_2S ou FeS (Robinson et Sum, 1980; Higgins et Termaath, 1982; McAnally *et al.*, 1984; Godd et Sund-Hagelberg, 1985). De fait, les solutions acides contenant de faibles teneurs en métaux ont avantage à être précipitées par les réactifs sulfurés puisque les sulfures métalliques sont plus

insolubles que les hydroxydes métalliques. Ainsi, des procédés de précipitation par sulfures sont commercialement disponibles pour épurer des effluents industriels (Higgins et Termaath, 1982; Godd et Sund-Hagelberg, 1985). Cependant, cette approche n'est pas recommandée si le précipité doit subir une resolubilisation comme une extraction liquide-liquide (Eisenberg *et al.*, 1985).

Enfin, d'autres produits chimiques sont utilisés dans l'industrie comme les sels solubles de baryum pour récupérer le chrome sous forme de chromate dans les usines de finition du métal (Fadgen, 1952, 1955) et plusieurs recherches traitent de l'utilisation de réactifs organiques (Mallory, 1968; Riley et Topping, 1969; Zievers, 1975). Cependant, les coûts élevés ainsi qu'une régénération du réactif rendent presque impossible ce type d'application (Brooks, 1986; Blais *et al.*, 1999).

D'autre part, la coprécipitation peut aussi constituer un moyen efficace pour enlever les métaux lourds dans les effluents (Mukai *et al.*, 1979; Snoeyink et Jenkins, 1980; Huang *et al.*, 1982). Ainsi, le fer, ajouté sous forme de FeCl_3 , de FeSO_4 ou de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, est un métal souvent utilisé pour effectuer de la coprécipitation (McFadden *et al.*, 1985). Selon le pH utilisé, la formation d'hydroxydes de fer entraîne par coprécipitation l'enlèvement des autres métaux comme l'ont démontré les études de Mukai *et al.* (1979), McFadden *et al.* (1985) et Patterson (1988). Les sels d'aluminium peuvent également être utilisés pour la coprécipitation des métaux (Aulenbach *et al.*, 1985).

Par ailleurs, une fois le processus de précipitation/coprécipitation complété la séparation du résidu métallique, généralement de faible granulométrie, de l'effluent s'effectue par floculation, décantation ou filtration. Si la décantation des particules de grosses tailles et de masse supérieure permet de faciliter la séparation, il faut toutefois ajouter un polymère lors de la floculation pour favoriser l'agglomération des petites particules (Blais *et al.*, 1999).

Enfin, la gestion des résidus métalliques obtenus par les procédés de précipitation/coprécipitation s'avère souvent complexe. En effet, les compagnies récupérant les métaux exigent une concentration minimale de base et une quantité suffisante pour que le recyclage puisse être rentable et ces techniques ne permettent pas souvent de rencontrer de telles exigences. Toutefois, la précipitation sélective à des pH différents peut permettre, dans certains cas, d'obtenir une fraction de précipité ayant une teneur en métal suffisante pour la valorisation (Couillard et Mercier, 1992 ; Dufresne, 1998; Blais *et al.*, 1999).

1,3,3 Électrodéposition et électrocoagulation

Il est également possible de récupérer plusieurs métaux (Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn) par électrodéposition avec des anodes insolubles. De fait, dans les industries minières et métallurgiques (lixiviation en tas, drainage minier, etc.) de même que dans les procédés de transformation des métaux (déchets de placage et de finition des métaux) et ceux de l'industrie de l'électronique, cette technologie est largement utilisée et bien établie (Brooks, 1991; Hayes, 1985; Blais *et al.*, 1999).

Ainsi, l'électrodéposition est habituellement utilisée avec des solutions monométalliques (un seul métal) de concentration minimale d'au moins 1% (p/p) (Brooks, 1986, 1991). Par contre, la mise en place d'électrodes à grande surface, d'électrodes rotatives, d'électrodes à lit fluidisé et d'autres améliorations dans la géométrie des électrodes pour favoriser la cinétique de déposition est requise lorsque l'effluent à épurer contient moins de 1% (p/p) de contaminant et ce, afin d'améliorer l'efficacité de la récupération sans augmenter de façon excessive la consommation énergétique (Brooks, 1991).

Il est aussi possible d'utiliser un courant électrique pour récupérer plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.) (Renk, 1989). De fait, ces systèmes de traitement appelés électrocoagulation s'appliquent principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 ppm contrairement aux procédés d'électrodéposition. L'électrocoagulation permet aussi d'enlever les solides en suspension, les métaux lourds dissous, les tannins et les colorants (Blais *et al.*, 1999).

Le fonctionnement des systèmes d'électrocoagulation s'appuie sur la génération d'ions de charges opposées à celles des ions et autres particules retrouvées dans l'effluent qui sont ainsi neutralisés, déstabilisés et précipités sous une forme habituellement très stable. Les spécifications exactes du système sont établies en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée (Blais *et al.*, 1999). Le traitement de divers types d'effluents (effluents d'électroplaquage, drainage minier acide, effluents de procédés de lixiviation, etc.) par cette technique a donné des résultats forts intéressants (Rojo, 1979; Lee, 1989 ; Renk, 1989 ; Dalrymple, 1994).

1,3,4 Cémentation

La cémentation s'avère une autre façon de précipiter les métaux dans les effluents par un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. oxydation du fer métallique (Fe^0) en Fe^{2+}) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du Cu^{2+} en Cu^0) (Figure 3). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction (Hayes, 1985). Ainsi, pour chaque réaction :



le potentiel de réduction est donné par la relation :

$$\text{Équation 12 } E = E^0 - (RT/nF) \times \ln (a_{\text{M}}/a_{\text{M}^{n+}})$$

où « E^0 » est le potentiel de réduction standard du métal « M » et « a_{M} » et « $a_{\text{M}^{n+}}$ » représentent respectivement les activités du métal et de l'ion métallique. Par convention l'activité du métal pur équivaut à 1, ainsi :

$$\text{Équation 13 } E = E^0 + 2,303 \times (RT/nF) \times \log (a_{\text{M}^{n+}})$$

Le Tableau 17 présente le potentiel électrique des différents couples métalliques impliqués dans les systèmes de cémentation. Le cuivre constitue le métal le plus fréquemment séparé ce procédé. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd), aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupérés de cette manière.

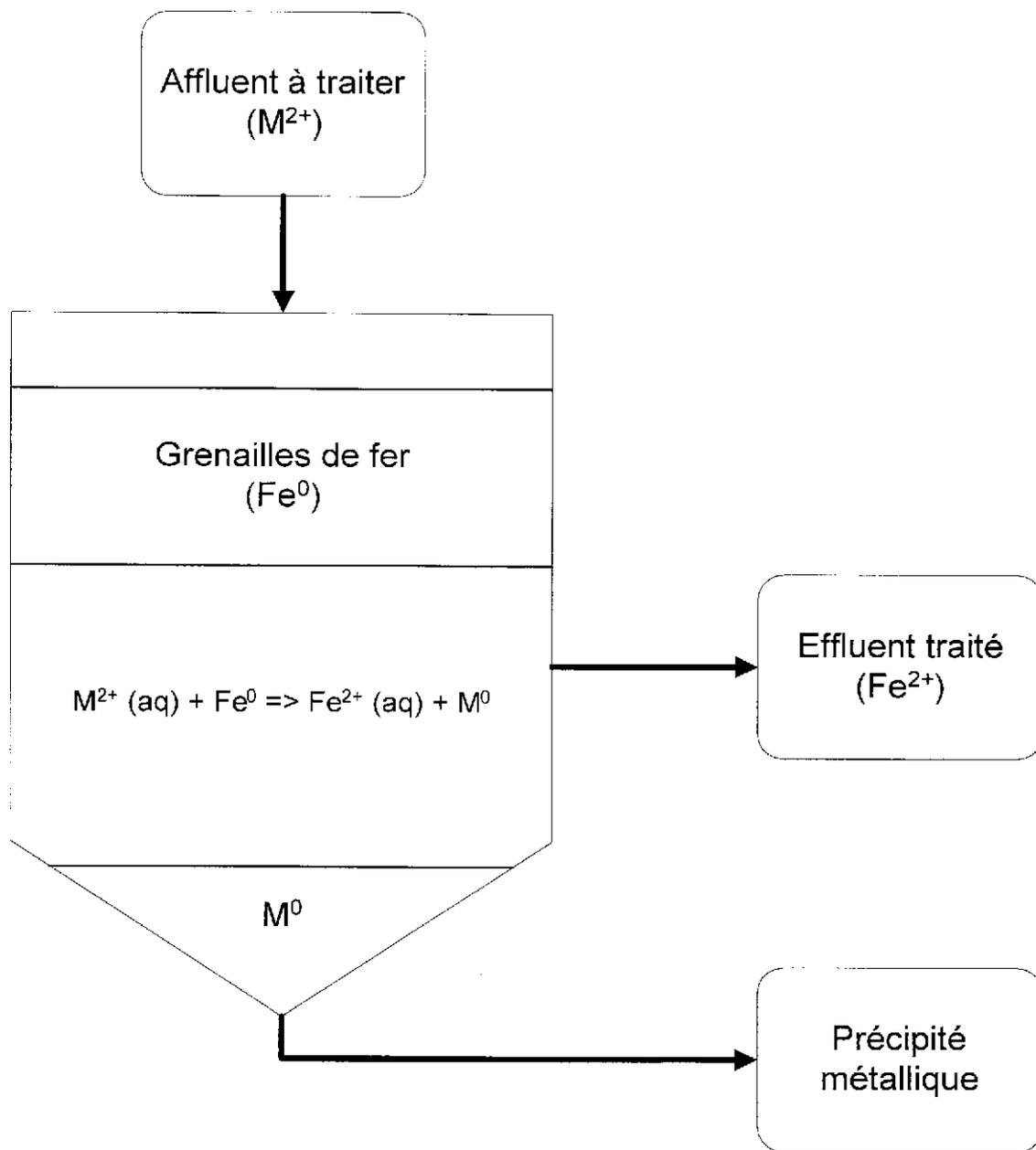


Figure 3 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par cémentation

Tableau 17 Potentiel électrique des couples métalliques (25°C, solution à 1 N) (Blais *et al.*, 1999)

Métal	Volts
Mg/Mg ²⁺	+ 2,37
Al/Al ³⁺	+ 1,66
Zn/Zn ²⁺	+ 0,76
Fe/Fe ²⁺	+ 0,44
Cd/Cd ²⁺	+ 0,40
Fe/Fe ³⁺	+ 0,36
Ni/Ni ²⁺	+ 0,25
Sn/Sn ²⁺	+ 0,14
Pb/Pb ²⁺	+ 0,13
Cu/Cu ²⁺	- 0,34
Ag/Ag ²⁺	- 0,80
Pd/Pd ²⁺	- 0,99
Pt/Pt ²⁺	- 1,2
Au/Au ³⁺	- 1,5

Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés (Brooks, 1991; Blais *et al.*, 1999).

1,3,5 Séparation par membranes

L'osmose inverse et l'électrodialyse utilisant des membranes semi-perméables constituent deux autres procédés également applicables à la récupération des ions métalliques (Michaels, 1968; Lonsdale et Podall, 1972; Golomb, 1970, 1973; Channabasappa, 1970; Lacey, 1979; Spatz, 1979). À titre d'exemple, l'utilisation de l'osmose inverse avec une membrane à base d'acétate de cellulose permet d'atteindre un taux d'enlèvement se situant entre 95 et 98% (Brooks, 1986).

Pour sa part, le procédé d'électrodialyse utilise des membranes cationiques et sélectives qui s'insèrent entre les électrodes dans des cellules électrolytiques. Un courant électrique continu provoque la migration des ions et permet la récupération des métaux. Le polystyrène sulfoné est souvent utilisé pour former les membranes sélectives pour les cations (Blais *et al.*, 1999).

D'une façon générale, les techniques de séparation par membrane sont adéquates pour des solutions diluées comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni et Zn. Par contre, les membranes s'avèrent fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par la corrosion et l'oxydation. Enfin, la présence de particules insolubles ou en suspension requière une étape préliminaire d'élimination car elles bloquent la surface des membranes (Brooks, 1991).

1,3,6 Extraction par solvant

L'extraction par solvant est aussi un processus qui permet d'enlever les métaux des effluents industriels. D'ailleurs, l'industrie métallurgique utilise cette technique depuis de nombreuses années pour un large inventaire de séparations. Cette méthode est aussi utilisée depuis peu pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées et est applicable à une solution mixte contenant du Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mo, U, V, Zn, etc. (Blais *et al.*, 1999).

L'extraction des métaux lourds par les solvants s'effectue lors du contact avec la phase organique immiscible ce qui produit la formation de sels ou de composés complexés (liés) qui selon une distribution de solubilité passe de la phase aqueuse à la phase organique (Figure 4). La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide diluée ou encore, par précipitation des métaux directement dans la phase organique (Bailar, 1956; Stary, 1964; Katzin, 1966; Morrison et Freiser, 1967; Marcus et Kertes, 1969).

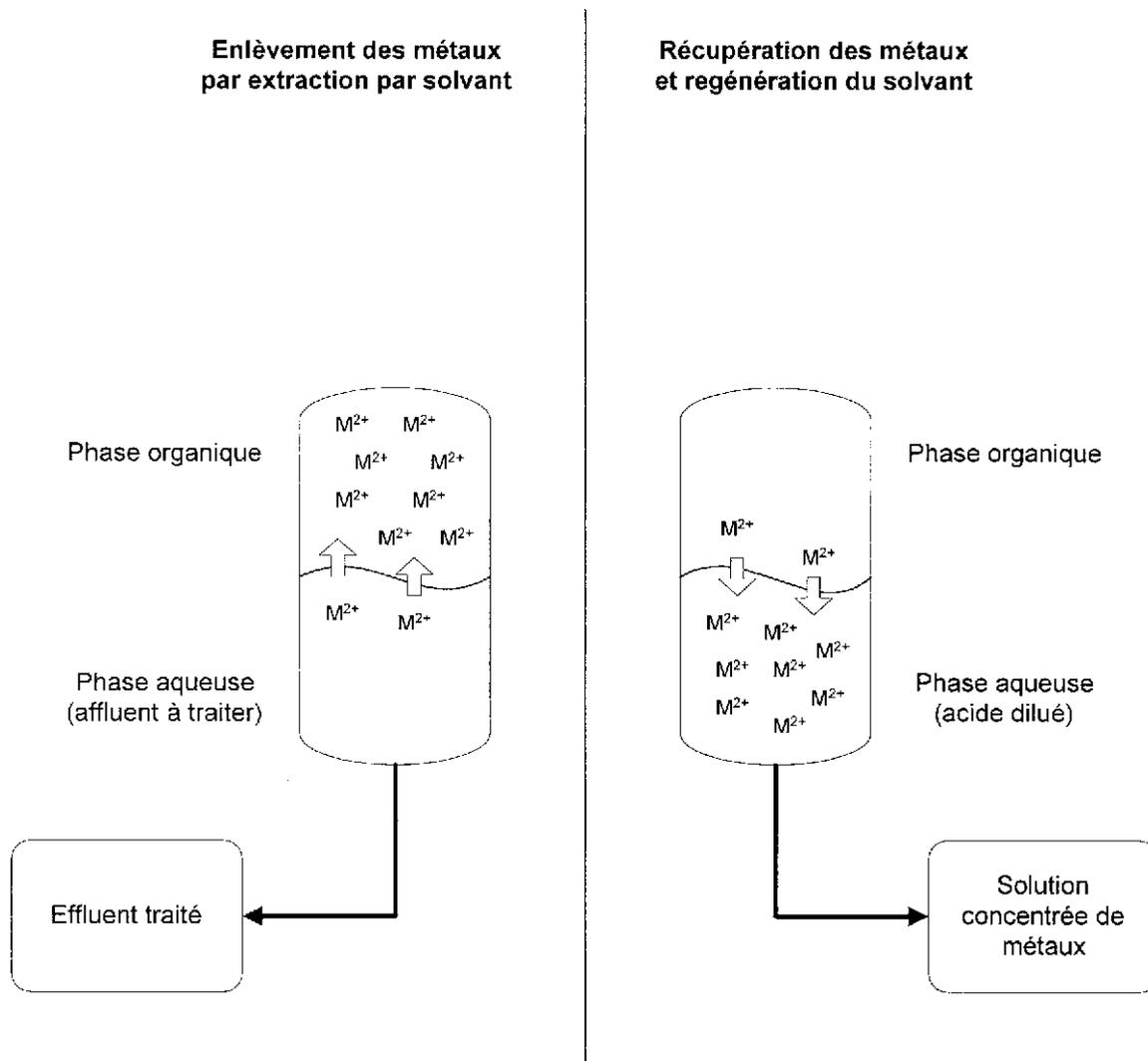


Figure 4 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par extraction par solvant

Plusieurs réactifs différents peuvent être utilisés comme solvant dont les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates alkyl et les composés phénoliques. Selon le réactif choisi, il est possible de procéder à l'enlèvement sélectif ou non-sélectif des contaminants métalliques contenus dans les solutions aqueuses. Par exemple, le 8-hydroxyquinoline peut servir à l'extraction non-sélective de Cd, Co, Cu, Fe, Mo, Mn, Ni, Pb, V, Ti et Zn (Brooks, 1991) alors que le cuivre peut être extrait de façon préférentielle avec les agents oximes LIX622, LIX63, LIX64 et le KELEX 100 tandis que le nickel est récupéré sélectivement avec le diméthyl glyoxime (Brooks, 1991 ; Hayes, 1985). De nouveaux réactifs prometteurs ont

également été étudiés récemment pour l'extraction sélective d'autres métaux, tels que le Cd, Co, Cr et le Zn. Ainsi, l'emploi du DS5846 (bisdithiophosphoramine substitué) a été proposé pour la récupération sélective du zinc dans des solutions mixtes (Dalton et Quan, 1994).

Par contre, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et génère des coûts élevés en produit chimique. La combinaison de l'extraction par solvant avec des procédés de précipitations sélectives ou d'échanges d'ions laissent néanmoins entrevoir des perspectives intéressantes (Blais *et al.*, 1999).

1,3,7 Échange d'ions

Les processus d'échange ionique peuvent également être mis à contribution pour récupérer les métaux solubles des effluents industriels. En effet, les échangeurs d'ions sont des substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements (Blais *et al.*, 1999).

À l'origine, les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.) (Eyde, 1993 ; Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994). Par contre, les échangeurs d'ions les plus utilisés actuellement sont principalement de nature organique et sont appelés résines.

L'extraction des cations métalliques des solutions à traiter s'effectue habituellement avec le groupement sulfonique ($-\text{SO}_3^-\text{H}^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatrice avec groupement iminodiacétique (Duyvesteyn, 1998 ; Hayes, 1985 ; Vater *et al.*, 1990). Ultérieurement, un traitement à l'acide permet la régénération de la résine (Brooks, 1986) (Figure 5).

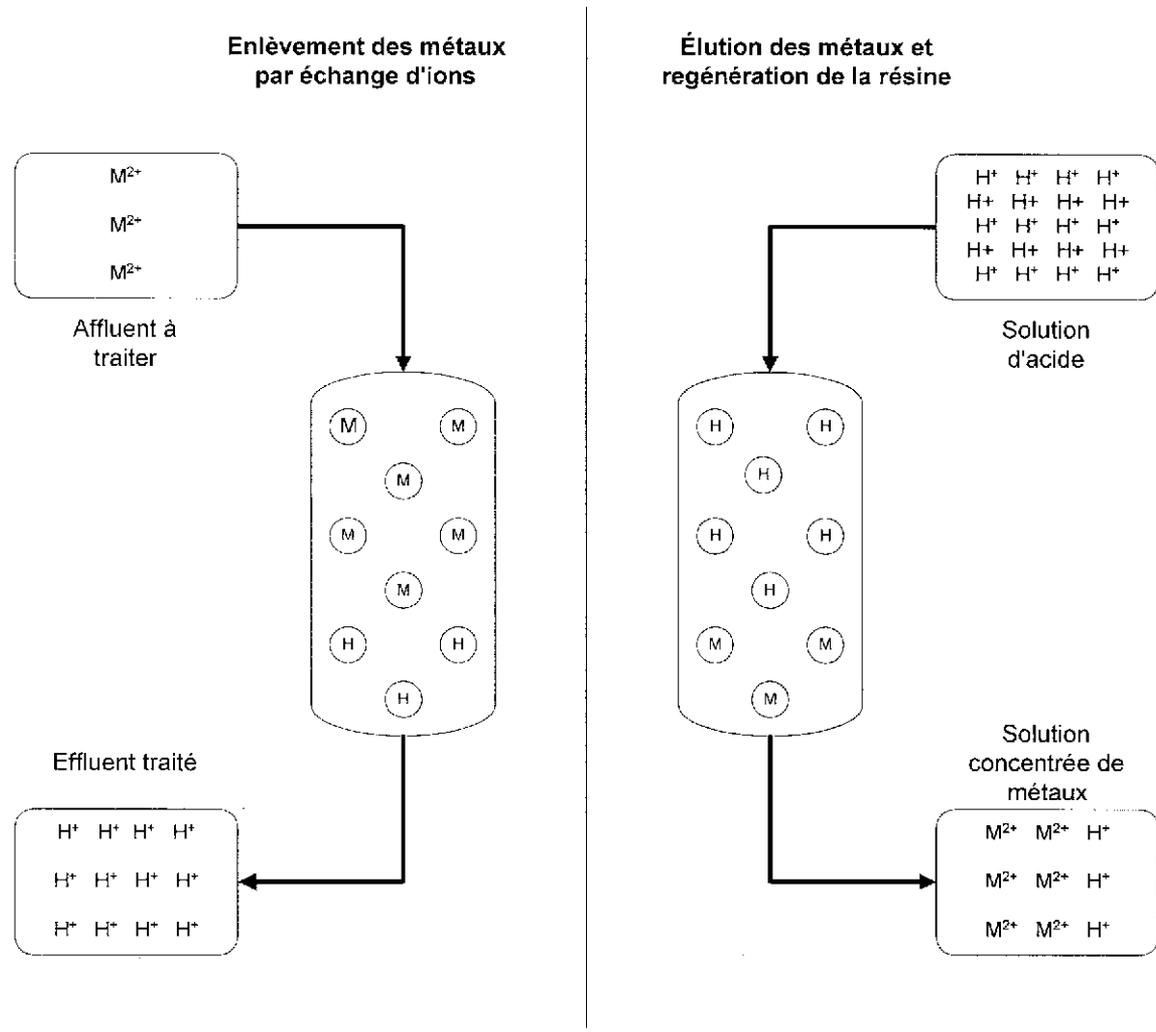


Figure 5 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par échange d'ions

Il existe aussi des systèmes d'échange ionique moins conventionnels. Ainsi, il est possible d'effectuer un échange de métaux avec un polyélectrolyte tel que l'acide polygalacturonique ou l'acide polyméthacrylique, et d'utiliser une solution acide pour récupérer le métal (Jellinek et Chen, 1972; Jellinek et Sangal, 1972). L'utilisation de fibres comme des polyamines, du polystyrène, du polyméthacrylate et bien d'autres peut aussi permettre l'échange entre les sites et les ions métalliques de la solution.

Enfin, Duyvesteyn (1998) fait état des développements récents en matière de résines échangeuses d'ions. Ceux-ci touchent surtout l'industrie du placage et de transformation des métaux pour l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc.

Toutefois, l'échange ionique est limité à des effluents pauvres en particules colloïdales insolubles, dont la concentration totale en métaux est inférieure à 1000 ppm et qui comportent une faible compétitivité entre les cations (Brooks, 1986). Cette technique sert donc plutôt à polir un traitement déjà effectué et plus rarement pour la dépollution d'effluents riches en métaux (Patterson, 1988). Pour ces derniers, la compétition entre les cations risque d'être fortes et peut s'avérer un obstacle pour permettre l'épuration complète et l'atteinte des normes en vigueur pour le rejet à l'égout. Enfin, l'échange ionique est peu efficace en présence de pH très acide en raison de la forte compétition prévalant alors entre les ions H^+ et les cations métalliques.

Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Duolite, Dowex, etc.) présentant toutes des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux. Cependant, la plupart de ces résines sont très dispendieuses et à ce titre, quelques procédés plus avantageux ont été développés depuis quelques années. Ainsi, les produits comportant à la fois des capacités d'échange ionique et d'adsorption issus de matériaux naturels comme les argiles, les zéolites, les cendres, la cellulose et les déchets d'agriculture sont de plus en plus évalués et utilisés (Ulmanu *et al.*, 1996).

1,3,8 Adsorption

Les travaux de Adams et Holmes (1935) sont considérés généralement comme non seulement le début de la recherche en chimie sur le phénomène des échanges ioniques mais aussi comme un premier pas dans l'étude des phénomènes d'adsorption. De fait, ils ont décrit l'enlèvement des ions Ca^{2+} et Mg^{2+} par des résines tanniques provenant d'écorces d'*Acacia mollissima* traitées (Volesky et Holan, 1995). Aux cours des dernières années, l'adsorption a fait l'objet de plusieurs évaluations et ce, afin de déterminer son potentiel en tant que technique d'enlèvement des métaux en solution (Blais *et al.*, 1999; Brooks, 1986). Bailey *et al.* (1999) ont d'ailleurs effectué une revue de littérature sur la capacité d'enlèvement des métaux contenus dans divers types d'effluents à partir d'adsorbants

de faibles coûts comme les écorces, la lignine, la chitosine, les algues et les alginats, la zéolite, l'argile, les cendres volantes, la mousse de tourbe, les feuilles, la laine, le coton et quelques autres.

De fait, l'adsorption, soit l'augmentation de la concentration d'un composé à l'interface solide-liquide, est à la base de la plupart des procédés chimiques de surface. Ainsi, l'adsorption influence la distribution des composés chimiques entre la phase aqueuse et la phase particulaire. De même, elle affecte les propriétés électrostatiques des particules suspendues et des colloïdes comme leur tendance à s'agréger et à s'attacher (coagulation, sédimentation, filtration). Enfin, l'adsorption agit également sur la capacité réactive des surfaces. En effet, les propriétés d'une surface sont déterminées par les espèces présentes et leurs identités structurales. Dès lors, les espèces retrouvées à la surface d'un composé affecteront directement les cinétiques de plusieurs procédés comme la précipitation et la dissolution ou bien encore *interviendront* dans la catalyse (ou photocatalyse s'il y a lieu) de réactions d'oxydo-réduction pour ces milieux (Stumm et Morgan, 1996).

Les réactions d'adsorption peuvent être étudiées principalement en termes d'interactions intermoléculaires entre une phase aqueuse et une phase solide. En effet, dans tous les solides ou liquides, les atomes de surface sont sujets à des forces d'attractions normales vers les surfaces planes. Ces forces sont simplement des extensions des forces agissant avec le corps d'une substance (Faust et Aly, 1999). Le processus d'adsorption permet de rétablir la balance de force et comporte une diminution de l'énergie libre du système. Par ailleurs, les processus d'adsorption sont soit physique ou chimique selon la nature des forces impliquées.

Ainsi, l'adsorption physique sur un solide est attribuée aux forces d'interaction entre la surface solide et la molécule adsorbée et ce, d'une façon similaire aux forces de van der Waals pour les molécules. Quant à elle, l'adsorption chimique est une interaction conduisant à des énergies d'adsorption approchant celle de la liaison chimique et elle implique le transfert d'électrons et la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et la surface du solide. Les molécules adsorbées sont alors localisées sur des sites spécifiques et ne sont pas libres de migrer à la surface. À ce titre, Faust et Aly (1999) ont établi des critères distinctifs entre l'adsorption physique et chimique qui sont présentés au Tableau 18. Enfin, les phénomènes d'adsorption sont dépendants des conditions expérimentales imposées dont le pH, les concentrations en métaux, les concentrations de ligands, la compétitivité entre les divers ions et la taille des particules (Bailey *et al.*, 1999).

Tableau 18 Critères distinctifs entre l'adsorption physique et chimique selon Faust et Aly (1999)

	Adsorption physique	Adsorption chimique
Partage d'électrons	Non	Oui
Réversibilité des interactions	Oui	Non
Spécificité à un site donné	Non	Oui
Évaluation de l'aire de surface des sites actifs	Oui	Non

D'autre part, le phénomène d'échange ionique au sens large correspond au remplacement d'un ion fixé sur un solide par un autre en solution. Au sens restrictif, le terme « échange ionique » est utilisé pour caractériser le remplacement d'un ion adsorbé mais facilement échangeable par un autre. Conséquemment, les phénomènes d'adsorption étudiés par de nombreux chercheurs pour récupérer les métaux en solution font appel à l'adsorption elle-même ainsi qu'à des procédés d'échange ionique. À titre d'exemple, l'adsorption d'un ion métallique à la surface d'un adsorbant peut s'accompagner de la mise en solution d'autres ions comme le sodium, le calcium, le magnésium et le potassium (Stumm et Morgan, 1996).

1,3,8,1 Ligands et sites associés au phénomène d'adsorption

L'identification de sites responsables de l'adsorption physique ou chimique est extrêmement difficile à effectuer tout particulièrement lorsqu'il s'agit de composés de nature organiques. En effet, les métaux, les ions H^+ , et les ligands sont reliés par un réseau complexe d'interactions. De fait, puisque chaque cation interagit et s'équilibre avec chacun des ligands et que chaque ligand s'équilibre avec chacun des cations, la concentration d'ions métalliques libres et la distribution des cations et des ligands dépendent de la concentration totale de tous les constituants du système à l'étude. De plus, l'addition d'ions métalliques à un système donné provoque des répercussions significatives dans les relations d'interdépendance entre les cations et les ligands et peut même induire une redistribution complète de tous les métaux présents dans cette solution (Stumm et Morgan, 1996).

Par contre, selon des travaux effectués sur les constantes de stabilité des complexes métaux-ligands, les ions métalliques peuvent être classés en deux groupes distincts soit la classe A (ou dure) ou la

classe B (ou molle) (Tableau 19). Cette classification est régit par le nombre d'électrons présents dans la couche externe. Ainsi, les cations métalliques de classe A ont une configuration électronique se rapprochant de celles des gaz inertes (d^0) et font partie des cations ayant une « sphère dure ». De fait, ces ions présentent une symétrie sphérique difficilement déformable malgré l'influence de champs électroniques voisins tels ceux produits par des ions chargés adjacents. À l'opposé les cations métalliques de classe B ont une couche électronique qui est déformable (grande polarisabilité) et sont souvent appelés les « sphères molles ». Pour leur part, les cations métalliques de transition n'ont pas de symétrie sphérique car ils ont de 1 à 9 électrons dans leur couche électronique externe. Par conséquent, leur comportement en présence de ligands est plus aléatoire (Stumm et Morgan, 1996).

Tableau 19 Classification des ions métalliques

Cations métalliques de Classe A	Cations métalliques de transition	Cations métalliques de Classe B
Configuration électronique des gaz inertes, faible polarisabilité, « Sphères dures » : (H ⁺), Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Al ³⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Si ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺	1 à 9 électrons dans la couche électronique extérieure, pas de symétrie sphérique : V ²⁺ , Cr ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Ti ³⁺ , V ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ³⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺ , Bi ³⁺	10 à 12 électrons dans la couche électronique extérieure, faible électronégativité, grande polarisabilité, « Sphères molles » : Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Tl ⁺ , Ga ⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Pb ²⁺ , Sn ²⁺ , Tl ³⁺ , Au ³⁺ , In ³⁺ , Bi ³⁺

Enfin, les cations métalliques de type A forment surtout des complexes avec les ions fluors et les ligands qui ont l'oxygène comme donneur d'électrons. Au contraire, les cations métalliques de type B se coordonnent préférentiellement avec des bases ayant des I, S ou N comme donneurs d'atomes (Stumm et Morgan, 1996). De plus, certains cations métalliques (cations métalliques de transition et Zn²⁺, Pb²⁺, Bi³⁺, SO₂, NO⁺, B(CH₃)₃) sont plus ambivalents et peuvent recevoir des électrons autant du fluor, de l'oxygène, de l'iode, du soufre ou de l'azote. À ce titre, le Tableau 20 donne un aperçu des groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption des ions métalliques.

Tableau 20 Groupes fonctionnels impliqués dans l'adsorption des ions métalliques

(a) Ligands retrouvés dans les systèmes biologiques		
<i>I Ligands préférés par les ions métalliques de Classe A</i>	<i>II Autres ligands importants</i>	<i>III Ligands préférés par les ions métalliques de Classe B</i>
F ⁻ , O ²⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , R ⁺ OSO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, RCOO ⁻ , RCO, ROR, etc.	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, R ₃ N, RNR, RCONR, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻	H ⁺ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, S ²⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ As
(b) Sites d'associations des ions métalliques basés sur des études en cristallographie		
<i>Groupes fonctionnels recherchés par les ions métalliques de classe A</i>	<i>Groupes fonctionnels recherchés par les ions métalliques de classe B</i>	
Carboxylate : RCOO ⁻ Carbonyle : RCOOR, RNHCOR Alcool : RCOH Phosphate : ROPO ₃ ²⁻ Phosphodiester : ROPOOR	Sulfhydryle : RSH Disulfide : RSSR Thioether : RSR Amino : RNH ₂ Azote hétérocyclique : bases nucléotides, imidazole d'histidine	

* Le symbole *R* représente un radical alkyl comme CH₃⁻, CH₃CH₂⁻, etc. Le RNH₂ peut représenter une amine comme CH₃NH₂. Dans quelques cas, *R* peut être un cycle aromatique comme un anneau phénol.

Conséquemment, l'utilisation d'adsorbant naturel ou légèrement modifié pour enlever les métaux en solution devient très intéressant puisque la plupart des composés naturels comportent des groupements fonctionnels susceptibles d'être impliqués dans des processus d'adsorption. À titre d'exemple, les résidus de l'industrie agroalimentaire contiennent très souvent de la cellulose, des tannins, des substances polyphénoliques, de la pectine et plusieurs autres polymères qui comportent des groupements chimiques susceptibles de se chélater, de se réduire, de s'oxyder ou de faire de l'échange ionique et donc conséquemment d'aider à enlever les métaux lourds présents dans des effluents industriels et ce, à des coûts très raisonnables (Waiss *et al.*, 1973). Les groupes polyhydroxydes et polyphénoliques des tannins seraient aussi impliqués dans les processus d'adsorption des écorces et autres matériaux végétaux riches en tannins comme les pelures d'arachides, les sous-produits de noix et les coquilles de noix de coco (Bailey *et al.*, 1999). Enfin, la chitine et le chitosan, des polymères naturels présents en grande quantité dans la paroi cellulaire de moisissures et dans les carapaces de crustacées, possèdent également d'excellentes propriétés de

fixation des métaux (Guibal *et al.*, 1993 ; Maruca *et al.*, 1982 ; McKay *et al.*, 1989 ; Saucedo *et al.*, 1992, 1993).

1,3,8,2 Mesures de la capacité d'adsorption

Dans plusieurs études, la capacité maximale de fixation de métaux sur des adsorbants est déterminée simplement sur la base des résultats obtenus sous différentes conditions expérimentales et s'exprime en terme de quantité de métal adsorbé par unité de masse d'adsorbant utilisé (par exemple : mg métal/g adsorbant ou mmole métal/g adsorbant). Cette technique ne tient pas compte de la spéciation en solution. Elle ne s'appliquera qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations de ligands sont constantes. De plus, elle ne tient pas compte des formes du métal qui peuvent réagir avec la surface de l'adsorbant. Enfin, elle ne considère pas un nombre fini de sites d'adsorption.

Cependant, la capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants peut aussi être définie mathématiquement par des isothermes. Ceux-ci représentent la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité adsorbée sur un substrat à une température constante. Les isothermes les plus souvent cités sont les isothermes de Langmuir et de Freundlich.

L'isotherme de Langmuir, d'après Stumm et Morgan (1996), est basé sur un principe très simple où le nombre de sites d'adsorption « S », à la surface d'un solide est occupé par l'adsorbat de la solution « M ». En utilisant une stœchiométrie 1:1, l'isotherme de Langmuir s'obtient aisément à partir de l'équation suivante :



où « SM » représente l'adsorbat fixé sur un site d'absorption. La constante d'équilibre pour la réaction (14) peut être exprimée selon la relation suivante :

$$\text{Équation 15 } [SM] / [S] [M] = b = \exp (-\Delta G / RT)$$

où « b » est la constante d'équilibre de la réaction, « ΔG » est la variation d'énergie libre, « R » est la constante des gaz parfaits et « T » est la température. En faisant l'hypothèse qu'il y a un nombre fini de sites d'adsorption « S_T » sur l'adsorbant, l'expression ci-dessous peut alors être utilisée :

$$\text{Équation 16 } S_T = S + SM$$

En combinant les équations (15) et (16), la relation mathématique suivante est obtenue :

$$\text{Équation 17 } SM = b S_T [M] / (1 + b [M])$$

Enfin, en définissant la concentration de surface « q » par l'expression ci-dessous :

$$\text{Équation 18 } q = [S] / \text{masse d'adsorbant}$$

$$\text{Équation 19 } q_{\max} = [S_T] / \text{masse d'adsorbant}$$

l'expression générale de l'équation de Langmuir devient alors:

$$\text{Équation 20 } q = q_{\max} b [M] / (1 + b [M])$$

La validité de cette isotherme d'adsorption est régie par les conditions suivantes : 1) l'équilibre est atteint lorsqu'il y a formation d'une monocouche sur l'adsorbant; 2) tous les sites d'adsorption sont équivalents et la surface est uniforme ; 3) la capacité d'une molécule pour s'adsorber à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

Par contre, ce modèle ne s'applique qu'à un milieu où la force ionique, le pH et les concentrations des ligands sont constants. De plus, il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours pas le cas.

D'autre part, l'équation (20) indique que « q » approche « q_{\max} » d'une façon asymptotique lorsque la concentration à l'équilibre tend vers l'infini. Il est donc possible de transformer l'équation (20) sous une forme linéaire selon:

$$\text{Équation 21 } 1/q = 1 / q_{\max} + 1 / (b q_{\max} [M])$$

Dans cette dernière équation (21), l'ordonnée à l'origine permet de calculer « q_{\max} » alors que la pente permet de déterminer la constante d'équilibre « b ».

D'autre part, l'isotherme de Freundlich est également un modèle empirique qui est largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales. Sa représentation mathématique est la suivante :

$$\text{Équation 22 } q = m [M]^n$$

où « q » est la quantité d'adsorbat associé à l'adsorbant, « m » réfère à la constante de Freundlich qui est reliée à la force de liaison, « M » est la concentration totale de l'adsorbat en solution et « n » est la mesure de la non-linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons.

Cette équation est utilisable pour des solides présentant plusieurs types de sites d'adsorption et pour des solides ayant une surface hétérogène. Lorsque tous les sites sont semblables, $n=1$ et l'isotherme de Freundlich devient l'isotherme de Langmuir pour lequel $q_{\max} \rightarrow \infty$.

1,3,8,3 Synthèse de travaux de recherche effectués avec des adsorbants naturels

Les adsorbants organiques et inorganiques retenus pour évaluation par divers chercheurs ont une provenance très diversifiée. À titre d'exemple, Srivastava *et al.*, 1988 ont évalué l'adsorption du plomb par un gel d'oxyde de fer ou d'oxyde d'aluminium. Slapik *et al.* (1982) ont proposé de récupérer le plomb avec une colonne de percolation contenant du chlorure ferrique et de la soude. De même, Netzer *et al.*, 1974 ont utilisé des pneus déchiquetés jumelés à un système d'ajustement du pH avec de la chaux pour réduire la concentration de métaux traces comme le plomb, le cuivre, le zinc, le chrome et le cadmium à moins de 0,1 ppm (au départ à 100 ppm).

En outre, plusieurs déchets de nature biologique ont également attiré l'attention de nombreux chercheurs quant à leur capacité d'adsorption et d'échange ionique en raison de leur faible coût et de leur disponibilité (Kumar *et al.*, 2000). Parmi ceux-ci, il faut mentionner l'amidon (Wing *et al.*, 1974, 1978; Wing et Doane, 1981; Marani *et al.*, 1980, 1981, Rayford *et al.*, 1979), la paille (Changgeng, 1991), les brins de scie (Srivastava *et al.*, 1986), la mousse de tourbe (Sharma et Forster, 1993), la pulpe de canne à sucre (Sharma et Forster, 1994) et les coquilles de noix de coco (Tan *et al.*, 1993).

D'autres produits d'origine industrielle comme les sels d'ammonium et d'agents complexant à base de cellulose (Licsko et Takacs, 1986), les particules de fer (Mayenkar et Lagvankar, 1984), la brique broyée (Aziz et Smith, 1992), les fibres de titane hydratée (Fujiki *et al.*, 1985), le ciment Portland (Taguchi, 1986), le xanthate de cellulose (Tiravanti *et al.*, 1988) ou la lignite (Saleeva et Kydynov, 1989) ont également fait l'objet de nombreux travaux de recherche de même que des argiles et autres composés naturels comme le sable (Edwards et Benjamin, 1989) le charbon activé (Wang *et*

al., 1990), un mélange composé de charbon et de pyrite (Ferreira, 1979) et le gravier (Aziz et Smith, 1992).

Dès lors, les sections suivantes exposent d'une manière succincte les principaux travaux de recherche effectués sur des déchets forestiers, des argiles et composés naturels, des déchets industriels et des déchets agroalimentaires.

1,3,8,3,1 Déchets forestiers

Les résidus de coupes et de transformation du bois représentent l'une des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux en raison de leur présence un peu partout dans le monde. Ainsi, la production mondiale de bois a été estimée en 1996 à 3 354 millions de mètres cubes alors que celle d'écorces de bois représentait environ 413 millions de mètres cubes, soit 12% de la production mondiale de bois (FAO, 1998).

Les écorces de bois constituent donc un substrat disponible et peu dispendieux puisque seulement de faibles quantités d'écorces sont valorisées. Dès lors, l'utilisation d'écorces de bois telles que les écorces de pin, de chêne ou d'épinette pour enlever des métaux en solution a été rapportée par plusieurs chercheurs (Randall et Hautela, 1975; Kumar et Dara, 1980a; Fujii *et al.*, 1988; Gaballah *et al.* 1997; Al-Asheh et Duvnjak, 1998). De fait, les écorces naturelles ou traitées chimiquement ont été étudiées pour l'enlèvement des métaux (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, U, Cr et Hg) par les principales espèces suivantes : *Acacia arbica* (Kumar et Dara, 1980a), *Sequoia sempervirens* (Randall *et al.*, 1974b), *Pinus palustris* (Henderson *et al.*, 1977). D'ailleurs, le Tableau 21 résume sommairement quelques études portant sur l'adsorption des métaux par des écorces de bois de diverses espèces ainsi que les principaux paramètres étudiés lors de ces travaux.

Tableau 21 Études portant sur l'adsorption des métaux en solution sur des écorces de bois

Références	Copeaux de bois	Métaux	Paramètres étudiés
Al-Asheh <i>et al.</i> (1998)	Pin	Cu ²⁺	Rôle des groupements fonctionnels et des radicaux libres, mécanismes, composition de l'écorce
Al-Asheh et Duvnjak (1998)	Pin	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Ni ²⁺	Équilibre binaire, modèles de Langmuir et Freundlich, mécanismes
Al-Asheh et Duvnjak (1999)	Pin	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺	pH, combinaison d'écorce et de charbon activé, système simple, binaire, tertiaire et quaternaire, mécanisme
Fujii <i>et al.</i> (1988)	Cèdre japonais Pin rouge japonais Mélèze japonais Mélèze sibérien	Cu ²⁺ , U	Traitement à l'acide nitrique et au formaldéhyde, taux d'adsorption, effet de la température et taille de l'adsorption, élution
Gaballah <i>et al.</i> (1997)	<i>Quercus pedunculata</i> <i>Pinus sylvestris</i> <i>Fagus sylvatica</i> <i>Picea abies</i>	Cu ²⁺	pH, effet du traitement, cinétique, concentration initiale, effet de la présence des anions et cations, élution, incinération des écorces
Gaballah et Kilbertus (1995)	<i>Pinus sylvestris</i>	AsO ₄ ³⁻ , Hg ²⁺ , Zn ²⁺	Traitement des écorces, concentration initiale, compétition par les cations, mécanisme, essai à l'échelle pilote
Khanghan <i>et al.</i> (1992)	<i>Terminalia bellirica</i>	Zn ²⁺	pH, temps de contact, température, anions, quantité de substrat, concentration
Kumar et Dara (1980a)	<i>Acacia arbica</i> <i>Pterocarpus marsupium</i> <i>Terminalia tomentosa</i> <i>Tectona grandis</i>	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cd ²⁺	Traitement au formaldéhyde, essai en colonne, pH, effet du contre-anion
Kumar et Dara (1982)	<i>Acacia</i> Laurier Teck	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Cr ⁶⁺	Essai en colonne, compétition entre cations

Tableau 21 Études portant sur l'adsorption des métaux en solution sur des écorces de bois (suite)

Références	Copeaux de bois	Métaux	Paramètres étudiés
Randall (1977)	<i>Alnus rubra</i> <i>Fraxinus americana</i> <i>Tilia americana</i> <i>Prunus serotina</i> <i>Ulmus americana</i> <i>Abies grandis</i> <i>Abies procera</i> <i>Abies amabilis</i> <i>Tsuga canadensis</i> <i>Tsuga heterophylla</i> <i>Acer rubrum</i> <i>Quercus falcata</i> <i>Pinus contorta</i> <i>Thuja plicata</i> <i>Sequoi sempervirens</i> <i>Picea sitchensis</i> <i>Liquidambar styraciflua</i>	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}	Étude de plusieurs écorces de différentes origines
Randall <i>et al.</i> (1974a)	Chêne rouge Sapin	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^1	Mécanisme, régénération, traitement d'effluent
Randall <i>et al.</i> (1974a)	Sapin-ciguë Chêne rouge Séquoia	Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}	Essai en colonne, compétition des cations, essai sur un effluent minier
Randall <i>et al.</i> (1976)	Chêne rouge Sapin	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	Traitement au formaldéhyde
Randall et Hautala (1975)	Séquoia	Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+}	Expérience en colonne, échange d'ions, essai à l'échelle industrielle
Shukla et Pandey (1990)	<i>Terminalia tomentosa</i>	Pb^{2+} , Hg^{2+} , $Cr_2O_7^{2-}$ et colorant	Traitement à l'acide sulfurique
Singh <i>et al.</i> (1994)	<i>Acacia arabica</i>	Cr^{6+}	Traitement au formaldéhyde, isotherme de Langmuir, pH, temps d'équilibre, effet de la température, études en colonnes
Vasquez <i>et al.</i> (1994)	<i>Pinus pinaster</i>	Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+}	Pré-traitement au formaldéhyde, pH, temps de contact, concentration initiale

De plus, les sciures naturelles ou traitées chimiquement de différentes espèces d'arbres ont aussi été étudiées pour l'enlèvement de divers métaux en solution dont le cuivre, le cadmium, le plomb, le nickel, le chrome (Cr^{3+} et Cr^{6+}), le mercure et le zinc. Les travaux de recherche ont porté principalement sur les sciures des espèces suivantes : sapin rouge (*Abies magnifica*) (Bryant *et al.*, 1992), manga (*Mangifera indica*) (Ajmal *et al.*, 1996; 1998), tilleul (*Tilia americana*) (Holan et Volesky, 1995), épinette (*Picea engelmannii*) (Holan et Volesky, 1995), pin (*Pinus roxburghii*) (Chatterjee *et al.*, 1996), cèdre (*Cedrus deodara*) (Chatterjee *et al.*, 1996), teck (*Teca*) (Shukla et Sakhardande, 1990), akamatsu (*Pinus desiflora*) et buna (*Fagas crenata*) (Morita *et al.*, 1987), ainsi que *Bassia latifolia* (Vaishya et Prasad, 1991). Le Tableau 22 présente un résumé succinct de quelques études répertoriées portant sur l'adsorption des métaux sur des sciures de bois de diverses espèces, ainsi que les principaux paramètres étudiés lors de ces travaux.

La capacité d'adsorption de la mousse de tourbe a aussi fait l'objet de divers travaux de recherche. De fait, la mousse de tourbe est abondante, largement disponible et relativement facile à obtenir. Ainsi, environ 1,5% de la surface de la terre est recouverte de tourbe (Smith *et al.*, 1978) et les plus gros dépôts se retrouvent dans la partie nord des hémisphères nord. À titre d'exemple, l'ancienne Union Soviétique constituait une importante réserve de tourbe mais des réserves importantes ont aussi été découvertes ces dernières années au Brésil, en Indonésie et dans d'autres pays sous-tropicaux (Bel'kevich *et al.*, 1972; Spedding, 1988). La décomposition partielle de la végétation morte accumulée dans des conditions d'excès d'humidité est à l'origine de la formation géologique de la mousse de tourbe. Celle-ci est un matériel complexe dont les constituants principaux sont la lignine et la cellulose. La lignine, les acides humiques, les groupes fonctionnels polarisés comme les alcools, les aldéhydes, les cétones, les acides carboxyliques, les hydroxydes phénoliques et les éthers peuvent être impliqués dans de nombreux liens chimiques (Chaney et Hundemman, 1979). En soi, le mécanisme d'association des métaux avec la mousse de tourbe demeure un sujet de controverse où l'échange ionique, la complexation et l'adsorption de surface supportent les principales théories (Brown *et al.*, 2000).

Tableau 22 Études portant sur l'adsorption des métaux en solution sur des sciures de bois

Références	Sciures de bois	Capacité d'adsorption (mg métal/g de sciures)	Métaux	Paramètres étudiés
Ajmal <i>et al.</i> (1996)	<i>Mangifera indica</i>	10,0	Cr ⁶⁺	pH, concentration d'adsorbant, traitement au phosphate, récupération du Cr ⁶⁺ des effluents d'électroplacage
Ajmal <i>et al.</i> (1998)	<i>Mangifera indica</i>	10,2	Cu ²⁺	pH, température, temps de contact, concentration d'adsorbant, taille des particules, salinité, enlèvement du Cu ²⁺ des eaux de rivière, isothermes de Freundlich et Langmuir
Bryant <i>et al.</i> (1992)	<i>Abies magnifica</i>	7,1 (Cu ²⁺) 10,1 (Cr ⁶⁺)	Cu ²⁺ , Cr ⁶⁺	pH, température, temps de contact, isothermes de Freundlich et Langmuir
Chatterjee <i>et al.</i> (1996)	<i>Pinus roxburghii</i> <i>Cedrus deodara</i>	44,7 (<i>Pinus</i>) 64,6 (<i>Cedrus</i>)	Ni ²⁺	Isotherme de Freundlich
Holan et Volesky (1995)	<i>Picea engelmannii</i> <i>Tilia americana</i>	12 (Pb ²⁺ - <i>Tilia</i>) 15 (Pb ²⁺ - <i>Picea</i>) 224 (Pb ²⁺ - Phospho. - <i>Picea</i>) 56 (Cd ²⁺ - Phospho. - <i>Picea</i>) 26 (Cd ²⁺ - Phospho. - <i>Picea</i>)	Cd ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺	Traitement chimique avec formaldéhyde, carboxylation, sulfoéthylation, carboxyméthylation, phosphorylation, isotherme de Langmuir
Morita <i>et al.</i> (1987)	<i>Pinus desiflora</i> <i>Fagus crenata</i>	73,1 (Cd ²⁺) 69,9 (Cu ²⁺) 461,4 (Hg ²⁺) 4,9 (Mg ²⁺) 55,8 (Ni ²⁺) 499,6 (UO ₂ ²⁺) 60,1 (Zn ²⁺)	Cd ²⁺ , Cu ²⁺ Hg ²⁺ , Mg ²⁺ Ni ²⁺ , UO ₂ ²⁺ , Zn ²⁺	pH, temps de contact, traitement chimique avec polyéthylénimine et disulfure de carbone, adsorption de l'uranium dans l'eau de mer
Shukla et Sakhardande (1990)	Teck	46,8	Cu ²⁺	Traitement chimique avec des colorants de type monochlorotriazine
Vaishya et Prasad (1991)	<i>Bassia latifolia</i>	4,4	Cu ²⁺	pH, temps de contact, concentration d'adsorbant, isothermes de Freundlich et Langmuir, étude en mode continu

À titre d'exemple, Al-Asheh *et al.* (1998) ont déterminé la capacité d'adsorption du Cu par la mousse de tourbe à 9,5 mg/g d'adsorbant en utilisant une solution de 100 mg de Cu/L, et 46 g d'adsorbant/L pour un pH initial de 4,5. D'autre part, Ho et McKay (2000) ont utilisé la mousse de tourbe afin d'extraire le plomb d'une solution de nitrate de plomb. En fait, ils ont mélangé 8 g/L de mousse de tourbe (500 – 710 µm) avec une solution de 100 à 500 mg/L de plomb durant 5 jours et ont obtenu une capacité d'adsorption maximale de 122 mg de Pb / g de tourbe.

Enfin, plusieurs études ont démontré le potentiel de la mousse de tourbe pour l'enlèvement de divers métaux lourds (Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se et Zn) des eaux minières acides, de lixiviats de sites d'enfouissement et d'eaux usées polluées (Tableau 23).

1,3,8,3,2 Argiles et minéraux

D'autres composés naturels comme les argiles et les minéraux ont été proposés comme adsorbant potentiel de métaux lourds. Ainsi, les zéolites, les silicates et les oxydes d'aluminium ont été utilisés pour enlever les métaux lourds dans les effluents industriels et pour immobiliser les métaux dans les sols pollués (Lothenbach *et al.*, 1997). De fait, les zéolites et les aluminosilicates sont caractérisés par de grandes capacités d'échange ionique (Garcia-Sanchez *et al.*, 1999).

Ulmanu *et al.* (1996) ont pour leur part évalué l'enlèvement de cuivre en solution aqueuse (66 à 240 mg/L) par 12 matériaux différents (gel de silice, charbon activé, Kielseguhr et kaoline, zéolites (ZMS-5 et Y), bentonite (montmorillonite), diatomite, cendre volante (mélange de quartz, mullite, albite, hématite et magnétite), brin de scie, résidus de cendre provenant de l'industrie agroalimentaire et enfin un composé d'aluminosilicates de potassium et sodium (avec présence de carbonates de calcium-potassium-magnésium et un brin de silice) comportant tous des capacités d'échange ionique et d'adsorption. Lors de cette étude, l'influence du temps de contact a été évalué avec 20 g/L d'adsorbant et 180 mg/L de cuivre (sous forme de sulfates) à 25°C durant 1 à 3,5 h. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les cendres provenant de l'industrie agroalimentaire (1 heure de temps de contact) suivis par la bentonite et la zéolite ZSM-5 (3 h de temps de contact).

Tableau 23 Travaux de recherche portant sur la capacité de la mousse de tourbe pour enlever et/ou récupérer les métaux lourds dans les effluents industriels

Auteurs	Métaux
Aho et Tummavori (1984)	Cu
Bencheikh-Lehocine (1989)	Zn
Blais <i>et al.</i> (2002b)	Pb, Zn
Blais <i>et al.</i> (2002c)	Pb
Bloom et McBride (1979)	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, La, Al, Ca
Boyd <i>et al.</i> (1981)	Cu, Fe
Brown (1993)	Cu, Cd, Zn, Pb, Al
Bunzl (1974a,b), Bunzl <i>et al.</i> (1976)	Pb, Cu, Cd, Zn, Ca
Chen <i>et al.</i> (1990)	Cu
Chaney et Hundeman (1979)	Cd
Chistova <i>et al.</i> (1990)	Fe, Cu, Cr ³⁺ , Zn, Ni, Pb, Ba
Coupal et Lalencette (1976)	Hg, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Ag, Pb, Sb
Crist <i>et al.</i> (1996)	Mg, Mn, Ca, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb
Dissanayake et Weerassoriya (1981)	Cu
Eger <i>et al.</i> (1980)	Ni, Cu
Gamble <i>et al.</i> (1970)	Cu
Gamble <i>et al.</i> (1976)	Mn
Gardea-Torresdey <i>et al.</i> (1996)	Cu
Glooschenko et Copobianco (1982)	Zn, Pb, Cr, Cu, Hg
Gossett <i>et al.</i> (1986)	Cu, Cd, Zn, Ni
Ho <i>et al.</i> (1995)	Ni
Horacek <i>et al.</i> (1994)	Cu, Pb, Zn
Lalencette et Coupal (1972)	Hg
Leslie (1974)	Cd, Cr ⁶⁺ , Cr ³⁺ , Cu, Fe, Pb, Ni, Zn
Maslennikov et Kiselva (1989)	Cu, Zn, Fe, Ca
McKay et Porter (1997)	Cu, Cd, Zn
Ong et Swanson (1966)	Cu
Pakarinen <i>et al.</i> (1981)	Pb, Cu, Zn
Parkash et Brown (1976)	Zr, Ti
Sharma et Forster (1993)	Cr ⁴⁺
Shikowshi et Viraraghavan (1995)	Cr
Smith <i>et al.</i> (1977)	Ba, Cu
Spinti <i>et al.</i> (1995)	Fe, Al, Pb, Cu, Cd, Zn, Ca, Mn, Mg, Na
Trujillo <i>et al.</i> (1991)	Al, Cd, Zn, Ca, Mn, Mg
Viraraghavan et Dronamraju (1995)	Cu, Ni, Zn
Viraraghavan et Kapoor (1995)	Hg
Wolf <i>et al.</i> (1977)	Pb, Cd, Cu, Zn
Zhipei <i>et al.</i> (1984)	Pb, Cd, Zn, Cr
Ho et McKay (1999)	Pb ²⁺
D'Avila <i>et al.</i> (1992)	Pb ²⁺
Smith <i>et al.</i> (1977)	Cu ²⁺
Gosset <i>et al.</i> (1986)	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺

Dans une autre expérience, Ulmanu *et al.* (1996) ont utilisé 180 mg/L de cuivre sous différentes formes (sulphates, acétates, chlorures et nitrates) afin d'examiner l'influence des espèces anioniques présentes sur la capacité d'enlèvement des différents matériaux utilisés. Les résultats ont montré que de meilleurs rendements d'enlèvement du cuivre sont obtenus pour les cendres volantes, les aluminosilicates, le gel de silice, la kaoline et la zéolite Y lorsque les chlorures sont présents. En présence de nitrates de cuivre, la diatomite et le Kieselguhr comportent de meilleurs rendements d'enlèvement. Enfin, la bentonite, les cendres issues de l'industrie agroalimentaire et la zéolite ZSM-5 semblent peu influencées par les différentes formes de cuivre. Dans tous les autres cas, la présence du cuivre sous forme d'acétate semble nuire à l'enlèvement de celui-ci. Par contre, cette étude n'est pas directement applicable aux effluents issus de la décontamination des sols puisqu'il s'agit d'une solution synthétique mono-métallique de pH proche de la neutralité.

Plusieurs chercheurs ont aussi utilisé des oxydes de fer pour adsorber les métaux lourds dans des effluents industriels ou des eaux usées. La plupart des oxydes de fer sont disponible seulement sous forme de fines poudres ou sont générés en suspension aqueuse comme des floccs hydroxydes ou des gels. Sous de telles formes, ils conservent leurs propriétés d'adsorption pour des métaux traces mais sont limités à des configurations de réacteur incluant de grands bassins de sédimentation ou des unités de filtration. Plus récemment, des chercheurs ont développé des techniques pour recouvrir les particules de sable de limailles de fer afin d'outrepasser l'utilisation des poudres de fer dans les procédés de traitement des eaux. De fait, les sables recouverts de limailles de fer ont été utilisés pour enlever les cations et les anions de solutions synthétiques et réelles d'eaux usées. (Edwards et Benjamin, 1989; Lai *et al.*, 1994a, 1994b; Benjamin *et al.*, 1996). Cependant, cette variante technologique est efficace pour des solutions de pH 3,0 à 6,5 et de faibles concentrations en métaux (< 10 mg/L) ce qui en fait une technologie plus adaptée pour le polissage d'un effluent que pour l'adsorption d'un effluent très chargé en ions métalliques.

1,3,8,3,3 Déchets industriels

D'autres rejets d'origine industrielle ont été proposés pour enlever les métaux lourds dans les effluents industriels. Ainsi, les matériaux fibreux contenant de la kératine, comme la laine et les poils (ou cheveux), sont reconnus pour leur capacité à adsorber les ions métalliques lorsqu'ils sont dans leur état natif ou lorsqu'ils sont chimiquement modifiés (Kobayashi et Nishi, 1974; Masri et

Friedman, 1973, 1974a, 1974b; Kulkarni et Rane, 1980). D'ailleurs, Kulkarni et Rane (1980) ont obtenu une capacité maximale d'adsorption de 41,6 à 50,5 mg de Hg^{2+} par gramme de poils provenant de tannerie et préalablement traités dans des solutions alcalines de Na_2S . De plus, 80-85% du mercure adsorbé peut être subséquemment élué avec une solution de 0,2 N HCl.

Tan *et al.* (1985), pour leur part, ont prélevé des cheveux humains dans divers salons de coiffure puis les ont traités avec diverses solutions : HCl, H_2SO_4 , NaOH et Na_2S . Cependant, les traitements alcalins (0,1 N NaOH/ 0,1 N Na_2S) se sont avérés les plus performants car ils assouplissaient la kératine sans toutefois la détruire. Enfin, la capacité des cheveux humains prétraités à adsorber les métaux peut être résumée dans l'ordre suivant : Hg^{2+} (Hg^+) > Ag^+ > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} (Cu^+) > Cr^{6+} > Ni^{2+} > Cr^{3+} .

1,3,8,3,4 Déchets agroalimentaires

La production de produits alimentaires implique inévitablement la génération de sous-produits du matériel brut desquels ils sont issus. En fait, la génération de sous-produits débute avec le traitement même des fruits de la récolte telle la préparation des céréales qui laissent des déchets comme les enveloppes de riz et de maïs, les coques d'avoine et les pailles ou bien encore la décortication des noix et graines où l'enveloppe protectrice est retirée et, enfin, la transformation de la canne à sucre où de grandes quantités de bagasse sont produites. La production de déchets se poursuit lors de l'usinage où le son est retiré afin de produire des grains blancs ou de la farine; où les pelures, cosses et noyaux sont enlevées des fruits et légumes et où les trimures de viandes et de poissons s'accumulent (Greenwood-Barton, 1965).

Dès lors, la disposition de ces parties indésirables est rapidement devenue un problème mondial. La solution idéale à cette problématique serait de les convertir en produits utiles lesquels seraient vendus à profit. Malheureusement, cela ne se produit que très rarement. En fait, dans la plupart des cas, des sommes importantes sont dépensées afin d'en disposer de manière sécuritaire et sans nuisance (Greenwood-Barton, 1965).

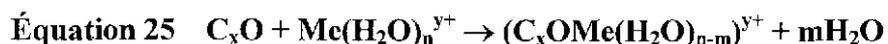
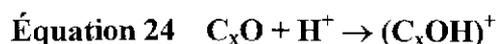
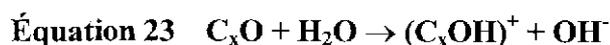
Aux États-Unis, les statistiques nationales pour l'année 1992/93 indiquent le rejet de 10 millions de tonnes métrique de bagasse issue du traitement de la canne à sucre, de 9,9 millions de tonnes métriques de pailles de riz, de 4,8 millions de tonnes métriques de coques de soya et 1,4 millions de

tonnes métriques de coques de graines de coton. De plus, à l'exception des coques de soya, ces sous-produits n'ont que très peu de valeur commerciale (0,00 à 0,04 \$/kg) pour les producteurs. Pour leur part, les coques de soya sont largement utilisées pour l'alimentation animale et peuvent valoir entre 0,06-0,10 \$/kg (Marshall et Champagne, 1995). Il n'est donc pas surprenant que beaucoup de chercheurs aient effectué des travaux de recherche sur ces déchets agroalimentaires.

À cet égard, Waiss *et al.* (1973) ont évalué les capacités d'enlèvement du Hg de quelques résidus agroalimentaires dont la bagasse, les coques de riz, les écailles d'arachides, les noyaux de prunes, les pailles de riz, les enveloppes d'arachides (peau), et les déchets de noix. Pour ce faire, ils ont utilisé une solution mono-métallique de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ à un pH 3,5 et l'ont mis en présence de 4 g/L d'adsorbant durant 24 h. Les résultats ont montré une capacité d'adsorption de 880 mg de Hg/g de déchets de noix, de 840 mg de Hg/g d'enveloppes d'arachides, de 280 mg de Hg/g de pailles de riz, de 240 mg de Hg/g de noyaux de prunes, de 220 mg de Hg/g d'écailles d'arachides, de 180 mg de Hg/g de coques de riz et de 180 mg de Hg/g de bagasse, soit des résultats intéressants par rapport à des résines commerciales (SRXL : 550 mg/g, Amberlite IRC-50 : 47 mg/g).

Pour leur part, Khalid *et al.* (1998a, 1998b, 1999a, 1999b) ont évalué plus spécifiquement la capacité d'adsorption des coques de riz. En effet, les coques de riz sont particulièrement abondantes dans les pays producteurs car elles représentent souvent de 20 à 23% du poids en grains de riz. L'utilisation de ce déchet alimentaire du point de vue de la disponibilité et du faible coût semble ainsi très intéressante pour ces pays. Ces chercheurs ont donc travaillé avec des coques de riz lavées dans de l'eau millipore et séchées à 80°C jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Ils ont utilisé des solutions mono-métallique de Hg ($1,03 \times 10^{-3}$ mole/L), Cd ($1,03 \times 10^{-3}$ mole/L), Cr ($2,73 \times 10^{-3}$ mole/L) et Pb ($4,82 \times 10^{-5}$ mole/L). Les paramètres évalués au cours de ces travaux étaient la composition (HNO_3 , HCl, H_2SO_4 ou HClO_4) et la concentration (0,01 et 3,0 moles/L) en acide de la solution mono-métallique, le temps de contact adsorbat-adsorbant (0 à 24 h), la quantité d'adsorbant (1,0 à 3,0 g/L) et la température (20 à 50°C). De façon générale, ces travaux ont montré que l'adsorption décroît avec une augmentation significative des concentrations en acide (de 0,01 à 3,0 moles/L) et ce, peu importe l'acide utilisé, mais augmente avec une élévation de la température. Les capacités maximales d'adsorption obtenues lors des travaux de Khalid *et al.* (1998a, 1998b, 1999a, 1999b) sont de 10,2 mg de Hg, 7,02 mg de Cd, de 4,0 mg de Pb et de 2,37 mg de Cr par g de coques de riz et il faut aussi peu que 5 à 10 min pour atteindre ces rendements d'adsorption.

Par ailleurs, Cimino *et al.* (2000) ont étudié l'efficacité des coques de noisettes (*Corylus avellana*) pour enlever les ions métalliques toxiques (Cd, Zn, Cr(III), Cr(VI)) contenus dans des effluents urbains ou industriels. Ainsi, les noisettes sont particulièrement abondantes en Sicile où l'on en produit plus de 10 000 tonnes par année. Cependant, près de la moitié des noisettes siciliennes est invendue car leur prix n'est pas très compétitif avec celui des pays voisins (Turquie, Espagne). Cette biomasse constitue donc pour les Italiens un résidu agricole facilement disponible qui offre peu de possibilité de réutilisation. En fait, l'unique forme de recyclage actuelle est la récupération d'énergie par combustion. Cimino *et al.* (2000) ont donc vérifié l'effet du pH des solutions mono-métalliques sur les capacités d'adsorption des coques de noisettes non-traitées et traitées à l'acide sulfurique. Les résultats obtenus montrent que les pH optimums d'adsorption des coques de noisettes sont respectivement de 3,5 pour le Cr³⁺, de 4,0 pour le Cd²⁺ et de 4,2 pour le Zn²⁺ avec 4 g/L d'adsorbant et 0,02 mmol/L d'ions métalliques. En présence de la même quantité d'adsorbant (4 g/L) mais de plus d'ions métalliques (2,0 mmol/L), les pH optimums d'adsorption des coques de noisettes sont plutôt de 3,1 pour le Cr³⁺, de 3,6 pour le Cd²⁺ et de 3,9 pour le Zn²⁺. Enfin, avec des coques de noisettes préalablement traitées avec de l'acide sulfurique, les pH optimums d'adsorption des coques de noisettes (solutions mono-métalliques de 2,0 mmoles/L) deviennent alors de 2,4 pour le Cr³⁺, de 2,8 pour le Cd²⁺ et de 3,1 pour le Zn²⁺. Ils expliquent ces résultats par les équations suivantes tirées de Sharma et Forster (1994) :



Ainsi, selon Sharma et Forster (1994), les groupements oxo (C_xO) des matériaux riches en carbone (dont les coques de noisettes) libèrent des ions hydroxydes selon l'équation (23) en présence de solutions faiblement acides. Pour des solutions plus acides, l'équation (24) s'applique. Par contre, lorsque les conditions acides diminuent et en présence d'ions métalliques, il y a compétition entre l'équation (24) et l'équation (25). Dès lors, il est possible de hausser la capacité d'adsorption de ces systèmes en augmentant la concentration en ions métalliques, ce qui provoque une plus grande compétition entre l'équation (24) et l'équation (25). Par ailleurs, avec les coques de noisettes traitées à l'acide sulfurique, Cimino *et al.* (2000) pensent que l'abaissement des pH optimums d'adsorption est provoqué par une plus grande abondance et une diversification de sites actifs car la structure des

polysaccharides de la cellulose et de l'hémicellulose serait modifiée de même que la composition en lignine (probablement par déshydratation, réduction et sulphonation). Enfin, ces chercheurs concluent que la capacité d'adsorption maximale à pH 4,0 du Cd^{2+} est de 5,42 mg/g d'adsorbant, alors qu'elle est de 3,08 mg/g pour le Cr^{3+} et de 1,78 mg/g pour le Zn^{2+} et que les isothermes d'adsorption obéissent à une isotherme de Langmuir.

Par ailleurs, Dronnet *et al.* (1997) ont étudié la capacité d'adsorption de métaux divalents (Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+}) par la pulpe de sucre de betterave. De fait, la pulpe de betterave n'est pas dispendieuse et sa production dans la communauté européenne atteint 14 millions de tonnes de matières sèches chaque année. Quoiqu'elle soit principalement recyclée dans la nourriture pour les animaux car elle est riche en peptides et en cellulose (respectivement > 40% et 20% de matière sèche), la présence de fonction carboxyles et des acides galacturoniques lui confère une grande capacité d'échange des cations. Ainsi, les isothermes d'adsorption déterminées par Dronnet *et al.* (1997) révèlent des capacités maximales pour cet adsorbant de 0,62, 0,46 et 0,47 mequiv/g pour le cuivre, le plomb et le cadmium et ce, à un pH de 7,2.

D'autre part, les résidus de canola, dont la farine, ont aussi été étudiés pour leur capacité à adsorber les métaux (Al-Asheh et Duvnjak, 1996). En effet, le Canada a produit plus de 4,3 millions de tonnes de graines de canola en 1991-92 et résiduellement 1,1 millions de tonnes de farine. La farine de canola contient environ 37% de protéines ainsi que des vitamines, des minéraux, des composés phénoliques et des acides phytiques. Ces derniers auraient de grandes habilités pour lier les métaux. Les travaux de Al-Asheh et Duvnjak (1996) effectués sur la farine de canola montrent une capacité d'adsorption de 37,8 mg de chrome (III) /g de farine de canola pour une concentration initiale en Cr^{3+} de 100 ppm et un pH initial de 6,0.

La noix de coco, très abondante sur la côte brésilienne, a aussi été utilisée pour l'enlèvement du cadmium par Bhattacharya et Venkobachar (1984) ainsi que par Espinola *et al.* (1998). La surface de la fibre de noix de coco serait chimiquement riche en composés actifs (non-précisés) pour adsorber le cadmium. Des fibres de noix de coco ont aussi été étudiées par Quek *et al.* (1998) pour adsorber le cuivre et le plomb. Les fibres de noix de coco sont efficaces pour enlever le cadmium et dans les travaux d'Espinola *et al.* (1998), la capacité de rétention atteint plus de 99% pour une solution initiale contenant 10 mg/L de cadmium (Macchi *et al.*, 1986).

De plus, Gharaibeh *et al.* (1998) ont étudié la pulpe d'olive comme adsorbant de métaux lourds puisque celle-ci a une grande aire de surface spécifique et un grand potentiel pour adsorber les contaminants métalliques. La majorité des olives produites est utilisée pour la production d'huile et une grande quantité de résidus est alors produite soit plus de 50 millions de tonnes en 1992. De faibles quantités de ces résidus sont utilisées comme fertilisant et dans la fabrication de nourriture pour animaux. Une capacité de 5,40 et de 21,56 mg/g ont été obtenus respectivement pour le zinc et le plomb lors des travaux de Gharaibeh *et al.* (1998).

Quant à lui, Blais *et al.* (2002a) a étudié les capacités d'adsorption de plusieurs déchets d'origine agroalimentaires (carapaces d'huîtres, rafles de maïs, écailles d'arachides et de cacao) avec une solution multi-métalliques (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn) synthétiques très acides (pH 2,0). Ainsi, ces chercheurs cherchaient à recréer des conditions pouvant être retrouvées lors de la décontamination par des techniques de lixiviation de matrices polluées (sols, sédiments, cendres, boues, etc.). La concentration en adsorbant retenue était de 20 g/L, la concentration en adsorbat était de 0,25 mM/L pour chacun des cations métalliques et le contact adsorbat-adsorbant s'effectuait durant 48 h. De plus, les adsorbants ont été étudiés sans avoir subi de traitement préalable (état naturel), avec un traitement acide et un traitement basique. Un résumé de ces travaux est présenté au Tableau 24. Ces résultats montrent que les écailles d'huîtres sont efficaces pour enlever plusieurs métaux dont l'Al, le Cd, le Cr, le Cu, le Fe, le Mn, le Ni, le Pb et le Zn et que le traitement acide ou basique n'améliore pas les performances de cet adsorbant. Pour leur part, les rafles de maïs naturelles et ayant subi un traitement acide ne sont pas très efficaces pour enlever la plupart des métaux sélectionnés mais celles ayant subi un traitement basique sont un peu plus performantes. Par ailleurs, les écailles d'arachides sont efficaces pour enlever plusieurs métaux comme Al, Cu, Fe et Pb et les performances de celles-ci sont améliorées après un traitement basique pour le Cd, Mn et Zn. Quant à lui, le traitement acide des écailles d'arachides permet d'augmenter la sélectivité de cet adsorbant pour le Pb. Enfin, les écailles de cacao (EC) dans leur état naturel sont très efficaces pour enlever l'Al, le Cr, le Cu, le Fe et le Pb alors que le traitement basique améliore les performances pour le Cd, le Mn et le Zn. De plus, le traitement acide des EC permet aussi d'augmenter la sélectivité de cet adsorbant pour le Pb.

Tableau 24 Rendements maximaux (%) d'enlèvement des métaux du lixiviat synthétique multi-métalliques (Blais *et al.*, 2002a)

Adsorbants		Al	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Ni	Pb	Zn
Huîtres	N*	100	-301	97,7	99,3	100	98,5	-112	62,0	86,9	96,3	97,8
	A**	92,6	-9020	21,3	99,9	99,2	99,6	-19,3	7,7	26,3	97,8	48,2
	B***	93,3	-2853	85,2	99,9	99,5	99,8	-78,5	31,2	42,9	99,7	89,9
Maïs	N	4,5	-20,6	6,5	11,1	7,1	-29,3	-82,1	5,9	2,3	8,7	-2,2
	A	1,1	-26,2	5,8	7,4	6,0	5,8	5,3	6,6	6,8	13,4	4,0
	B	42,6	20,8	73,7	30,9	33,0	32,0	7,4	1,5	31,2	34,0	45,8
Arachides	N	96,2	-658	18,9	39,9	66,8	83,2	-1095	4,9	12,1	92,70	13,6
	A	13,0	-4,0	10,3	10,9	43,4	19,6	4,2	7,7	9,4	95,40	9,9
	B	64,6	38,6	74,6	53,0	31,0	60,4	-297	88,1	39,2	89,0	69,8
Cacao	N	89,7	-375	34,2	52,1	66,2	92,7	-1152	11,9	23,9	92,4	28,1
	A	-39,1	-166	11,0	11,5	13,4	-13,9	-375	8,7	10,8	86,1	8,7
	B	28,4	-57,3	65,1	44,3	43,9	47,2	-366	52,7	45,1	76,3	55,6

*, **, *** Respectivement sans traitement, traitement acide, traitement basique.

Pour sa part, Fiset (2001) a évalué la capacité d'adsorption de différents déchets agroalimentaires (écailles d'arachides, écailles de cacao) pour récupérer de façon économique les métaux présents (Al, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb et Zn) dans divers types d'effluents acides. Ainsi, il a effectué des essais d'adsorption en erlenmeyer en utilisant d'abord un lixiviat synthétique de concentrations équimolaires (0,25 mM) à un pH de 2,0 afin de vérifier la capacité d'adsorption des substrats. Les résultats ont montré qu'il était possible d'enlever plus de 90% du plomb de la solution synthétique multi-métalliques (préparation identique à celle de Blais *et al.*, 2002a) à un pH de 2,0 et ce, avec les EC. De fait, une isotherme de Langmuir a révélé que la capacité maximale d'adsorption du plomb sur les EC est de 7,56 mg/g dans ces conditions. De plus, Fiset (2001) a également étudié la capacité d'adsorption des EC avec des lixiviats provenant de la lixiviation d'une boue d'épuration et d'un sol.

En fait, les travaux de Blais *et al.* (2002a) et Fiset (2001) ont montré une capacité intéressante des EC à enlever les métaux des lixiviats très acides d'où un intérêt nouveau pour leur possible utilisation dans des applications industrielles de décontamination de matrices polluées par les

métaux. En fait, les EC proviennent des fruits du cacaoyer soient les baies. Les baies appelées cherelles au jeune âge et cabosses à l'âge adulte, sont brillamment colorées et contiennent de 20 à 50 fèves par cabosse. Les fèves sont extraites des cabosses, fermentées et séchées près des zones agricoles, d'où elles sont commercialisées sous le nom de fèves de cacao. Les fèves sont approximativement de la taille des amandes et sont recouvertes d'une fine peau appelée aussi écaille qui représente environ 12% de leur poids. À l'arrivée à l'usine, les fèves sont nettoyées et grillées entre 100 et 140°C, ce qui donne le côté croquant et cassant aux écailles et au contenu intérieure des fèves. Les fèves sont ensuite légèrement broyées afin de réduire sous forme de flocons les écailles et de transformer l'intérieur en fragments angulaires solides. Les écailles et les fragments sont ensuite séparés l'un de l'autre par tamisage (Greenwood-Barton, 1965). Les fragments sont ensuite traités afin d'obtenir les divers produits à base de cacao. Les principaux sous-produits du cacao sont donc les gousses, les écailles, la poussière issue du broyage des fèves de cacao et le gâteau rejeté à l'usine de transformation (Abiola et Tewe, 1991). Mais les EC, constituant au moins 10% du poids des fèves, sont considérés par plusieurs comme le sous-produit le plus important de l'industrie cacaotière et chocolatière (Greenwood-Barton, 1965)

D'une façon générale, les EC sont légères, facile à manipuler, ont une couleur brune et un délicieux arôme. Selon Abiola et Tewe (1991), les EC contiennent 95% de matières sèches, 13,2% de protéines, 13,0% de fibres, 12,3% d'extrait d'éther, 7,2% de cendres et 1,9% de théobromine. Les EC contiennent aussi environ 3% d'azote, 1% de phosphore, 1% de potassium et d'autres minéraux important comme le magnésium et le calcium. Le Tableau 25 donne la composition des EC telle que déterminée par Greenwood-Barton (1965).

Tableau 25 Composition des écaïlles de cacao (Greenwood-Barton, 1965)

Composition	Pourcentage (%)	Composition	Pourcentage (%)
Eau	3,8	Hydrates de carbone	
Graisses	3,4	Sucrose	-
Cendre		Glucose	0,1
Total	8,1	Amidon (takadiastase)	2,8*
Soluble dans l'eau	3,5	Pectines	8,0
Insoluble dans l'eau	4,6	Fibres	18,6
Silice	1,1	Cellulose	13,7
Alcalinité (en K ₂ O)	2,6	Pentosanes	7,1
Chlorure (en NaCl)	0,07	Mucilage	9,0
Fer (Fe ₂ O ₃)	0,03	Tannins	
Acide phosphorique (P ₂ O ₃)	0,8	Acétone soluble	1,8
Cuivre	0,004	Acide tannique	1,3
Azote		Couleur rouge	2,0
Azote total	2,8	Acides	
Azote protéinique	2,1	Acide acétique (libre)	0,1
Azote ammoniacal	0,04	Acide citrique	0,7
Azote aminé	0,1	Acide oxalique	0,32
Theobromine	1,3	Extractables	
Cafféine	0,1	Eau froide	20,0
		Alcool	10,0

* *Pas d'amidon véritable.*

Par ailleurs, le Tableau 26 donne une synthèse d'autres études portant sur l'adsorption des métaux par des déchets agroalimentaires.

Tableau 26 Synthèse de quelques études portant sur l'adsorption des métaux par des déchets agroalimentaires

Références	Adsorbants	Métaux	Paramètres étudiés
Arulanantham <i>et al.</i> (1989)	Coquilles de noix de coco	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Traitement chimique, isotherme de Freundlich, études de la diffusion particulière
Orhan et Büyükgüngör (1993)	Feuilles de thé, café, écaillés de noix	Cr ⁶⁺ , Cd ²⁺ , Al ³⁺	Isotherme de Freundlich
Tec et Khan (1988)	Feuilles de thé	Pb ²⁺ , Cd ²⁺ , Zn ²⁺	Effet de surfactants, capacité d'adsorption
Tiwari <i>et al.</i> (1995)	Déchets de riz	Hg ²⁺	Temps de contact, isotherme de Langmuir
Macchi <i>et al.</i> (1986)	Café	Hg ²⁺	Essais en colonne, essais en présence de chlorures
Al-Asheh et Duvnjak (1996)	Farine de canola	Cr ³⁺	Effet de la concentration en chrome, effet du pH, isotherme de Langmuir et de Freundlich
Randall <i>et al.</i> (1975)	Écaillés d'arachides	Cu ²⁺	Essais en colonne, mécanisme
Randall <i>et al.</i> (1978)	Écaillés d'arachides	Ag ⁺ , Cd ²⁺ , Cr ⁶⁺ , Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺ , Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺	Traitement formaldéhyde, essais en erlenmeyers et en colonnes
Okieimen <i>et al.</i> (1990)	Noix	Cd ²⁺ , Pb ²⁺	Traitement chimique avec EDTA
Low <i>et al.</i> (1993)	Fibres résiduelles de la production d'huile de palme	Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Cr ²⁺ , Ni ²⁺	Traitement chimique avec NaOH ou colorant (Jaune 2), effet du pH, des concentrations initiales, compétition entre les cations
Low <i>et al.</i> (1995)	Pelures de bananes	Pb ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Zn ²⁺	Traitement chimique avec HNO ₃ ou NaOH, Solutions synthétiques et effluents d'électroplaquage, erlenmeyer en cuvée et colonne en continu, isotherme de Langmuir
Marshall et Champagne (1995)	Coques de soya, Coques de grains de Coton, Pailles de riz, bagasse de canne à sucre	Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Isothermes d'adsorption, solutions synthétiques mono-métalliques et effluents d'électroplacage, composition des adsorbants
Marshall <i>et al.</i> (1993)	Coques et son de riz	Cr ³⁺ , Co ²⁺ , Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Isothermes d'adsorption, solutions synthétiques mono-métalliques et effluents d'électroplacage

1,3,9 Biosorption

Une méthode biologique appelée biosorption a également été proposée comme alternative efficace et économique aux méthodes conventionnelles de détoxification et de récupération des métaux toxiques ou précieux des eaux usées industrielles (Aksu et Açıkel, 1999). La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés pour adsorber les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes. À cet égard, plusieurs levures, algues, bactéries et quelques autres espèces aquatiques sont reconnus pour leur capacité à enlever les métaux en solution et à les accumuler à l'intérieure même de leur structure (Aksu et Açıkel, 1999; Barba *et al.*, 2001). En fait, l'examen de la littérature scientifique révèle que l'utilisation de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été largement étudiée (Brierley, 1990; Volesky, 1990; Prasetyo, 1992; Volesky et Holan, 1995) pour la récupération de plusieurs métaux dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, U, Th et Zn. D'ailleurs divers biosorbants commerciaux très performants ont déjà été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM et l'AlgaSORB (Brierley, 1990).

Le biosorbant BIO-FIX a été développé par le Bureau Américain des Mines. De fait, BIO-FIX est constitué de billes faites d'un polysulfone à haute densité dissout dans du diméthylformamide (DMF). La biomasse produite par des algues, des levures et des bactéries est tuée thermiquement, séchée et mélangée à la solution de polysulfone-DMF. Les billes sont alors formées en injectant cette solution dans de l'eau. Les billes ainsi produites BIO-FIX sont faciles à manipuler et peuvent être utilisées dans des réservoirs agités et des colonnes à lit fixe ou fluidisé. Une fois le processus de biosorption complété, l'élution des métaux contenus dans les billes est effectuée à l'aide d'acides minéraux dilués (Brierley, 1990 ; Jeffers et Corwin, 1993 ; Jeffers *et al.*, 1989).

Pour sa part, le produit AMT-BIOCLAIM est constitué de microorganismes, principalement des bactéries du genre *Bacillus*, lesquelles sont d'abord traitées dans une solution caustique forte, puis lavées à l'eau et immobilisées dans des billes poreuses de polyéthylèneimine et de glutaraldéhyde (Brierley, 1990 ; Brierley et Brierley, 1993).

Enfin, le biosorbant AlgaSORB est préparé à partir de biomasses de l'algue *Chlorella vulgaris* et d'autres types d'algues, lesquelles sont tuées et immobilisées dans une matrice de gel de silice (Brierley, 1990 ; Darnall *et al.*, 1989). De fait, les agents immobilisants ou matrices les plus

couramment utilisée sont l'alginate, la polyacrylamine, le polysulfone, le gel de silice, la cellulose et la glutaraldéhyde (Atkinson *et al.*, 1998).

En outre, il est également envisageable d'utiliser des biosorbants non-commerciaux préparés à partir de diverses autres biomasses microbiennes (algues, bactéries, moisissures, levures) pour l'enlèvement d'ions métalliques en solution. D'excellents articles de synthèse et ouvrages de base traitant de la biosorption des métaux ont été préparés (Volesky, 1990; Volesky et Holan, 1995). À cet effet, Volesky et Holan (1995) ont préparé une excellente synthèse sur les capacités des microorganismes pour la biosorption des métaux (Blais *et al.*, 1999) et le Tableau 27 résume seulement quelques-uns de ces résultats.

Tableau 27 Capacité maximale d'adsorption des métaux de différents biosorbants

Biomasse	Type	Métal	Capacité (mg/g)	Référence
<i>Absidia orchidis</i>	moisissure	Pb	351	Holan et Volesky (1995)
<i>Ascophyllum nodosum</i>	algue marine	Cd	215	Holan <i>et al.</i> (1993)
		Co	100	Holan et Volesky (1994)
		Ni	30	Kuyucak et Volesky (1988)
		Pb	270-360	
		Au	176	Townsley <i>et al.</i> (1986)
<i>Bacillus licheniformis</i>	bactérie	Mn	38	Beveridge (1986)
<i>Bacillus subtilis et Bacillus sp.</i>	bactérie/ AMT- BIOCLAIM	Cd	101	Beveridge (1986)
		Cr (Cr ³⁺)	118	Brierley <i>et al.</i> (1986)
		Cr (Cr ⁶⁺)	60	Brierley et Brierley (1993)
		Cu	152	
		Pb	189-601	
<i>Candida tropicalis</i>	levure	Cu	80	Mattuschka <i>et al.</i> (1993)
<i>Fucus vesiculosus</i>	algue marine	Cd	73	Holan <i>et al.</i> (1993)
		Ni	40	Holan et Volesky (1994)
		Pb	220-370	
<i>Penicillium chrysogenum</i>	moisissure	Hg	20	Nemec <i>et al.</i> (1977)
<i>Rhizopus arrhizus</i>	moisissure	Ag	54	Tobin <i>et al.</i> (1984)
		Au	164	Gadd <i>et al.</i> (1988)
		Cd	27-30	Kuyucak et Volesky (1988)
		Hg	54	Tsezos et Volesky (1981)
		Th	93-160	Volesky et Tsezos (1981)
		U	195-220	
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	moisissure	Zn	14-40	Volesky et May-Phillips (1995)
<i>Sargassum natans</i>	algue marine	Au	400	Volesky et Kuyucak (1988)
		Cd	135	Holan <i>et al.</i> (1993)
		Ni	24-44	Holan et Volesky (1994)
		Pb	220-270	
<i>Streptomyces longwoodensis</i>	levure	U	400	Friis et Myers-Keith (1986)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	moisissure	Pb	80	Yetis <i>et al.</i> (2000)

D'autre part, l'enlèvement d'une espèce métallique par des biosorbants est influencé par plusieurs facteurs dont la surface spécifique du biosorbant et les paramètres physico-chimiques de la solution comme la température, le pH, la concentration initiale en ion métallique et la concentration de la biomasse. À titre d'exemple, très souvent la capacité de biosorption diminue appréciablement lorsque l'acidité de l'effluent augmente. Enfin, d'autres facteurs interviennent en présence de plus d'une espèce métallique dont le nombre d'ions métalliques compétitionnant pour les sites

d'adsorption, les concentrations respectives de chacune des espèces métalliques, les interactions entre les espèces, le temps de résidence, etc. (Aksu et Açıkel, 1999).

Du point de vue économique, l'utilisation de biomasse constituant déjà des déchets industriels offre une alternative très intéressante (Atkinson *et al.*, 1998). Ainsi, la levure *S. cerevisiae* et la moisissure *R. arrhizus* sont des biomasses provenant de l'industrie alimentaire alors que la moisissure *P. chrysogenum* est produite lors de la fabrication d'antibiotiques. De plus, la moisissure *Aspergillus niger* peut être obtenue des industries de production d'acide citrique et d'enzymes tandis que les bactéries du genre *Bacillus* sont largement utilisées pour la production d'enzymes, d'acides aminés et d'antibiotiques.

D'autre part, d'autres considérations techniques et économiques inhérentes aux choix et à l'utilisation des biosorbants ont été discutées récemment par Atkinson *et al.* (1998). Ainsi, le développement d'un système performant de récupération des métaux par biosorption dépend principalement de la capacité de fixation, des rendements de récupération et de la sélectivité du biosorbant considéré. De plus, les propriétés régénératrices et de réutilisation de la biomasse, ainsi que son coût d'acquisition et d'immobilisation dans une matrice ou un support facilement récupérable, sont des facteurs également très importants. Hors donc, l'utilisation de biosorbants pour enlever les métaux des effluents industriels semblent offrir une opportunité commerciale intéressante (Brierley, 1990).

2 OBJECTIF ET DÉMARCHE DE LA RECHERCHE

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'hypothèse de recherche et de ses objectifs spécifiques. La démarche expérimentale utilisée pour vérifier l'hypothèse de recherche et atteindre les objectifs visés par cette recherche y est également exposée.

2,1 Hypothèse de recherche

La revue de littérature effectuée dans ce document montre qu'il est difficile pour les propriétaires de sols contaminés par des métaux lourds de réhabiliter ces écosystèmes. En effet, plusieurs méthodes de restauration ou de décontamination sont actuellement disponibles mais chacune d'entre elles engendrent des coûts généralement élevés et des résultats souvent variables.

Ainsi, la majorité des procédés de décontamination comportent une extraction des métaux de la fraction solide par des techniques de lixiviation chimique et/ou biologique. Les métaux solubilisés sont ensuite généralement séparés des solides par déshydratation de ceux-ci. Les métaux en solution sont alors, dans la plupart des cas étudiés, récupérés par précipitation totale et ce, par un ajustement de pH. Ces technologies de décontamination, notamment celles mises au point par les chercheurs de l'INRS-ETE, ont dans bien des cas passés avec succès les étapes de pilotage au banc d'essai en laboratoire, ainsi que de pilotage à l'échelle préindustrielle.

Toutefois, la commercialisation de ces technologies pourrait être grandement facilitée en améliorant l'étape de récupération des métaux. En effet, cette étape lorsque réalisée par la méthode conventionnelle de précipitation à la chaux génère une quantité de résidus métalliques très importante pouvant représenter jusqu'à 10% du poids des résidus traités. Ces résidus métalliques doivent être disposés de manière sécuritaire puisqu'ils sont encore considérés comme des déchets dangereux. Le coût de gestion de ces résidus représente donc une part importante de l'économie de ces technologies. De plus, les teneurs en métaux de ces résidus sont trop faibles pour permettre une récupération efficace et économique de ceux-ci. Enfin, la neutralisation des lixiviats fait en sorte qu'il n'est pas possible de réutiliser une partie de l'acide utilisée lors de l'étape de lixiviation en recirculant l'effluent pour le traitement d'autres sols.

Des études sont donc requises afin d'identifier des alternatives plus performantes et plus économiques pour la récupération en milieu acide des métaux présents dans les lixiviats de décontamination des sols. À cet égard, l'adsorption chimique des métaux sur des matériaux naturels apparaît être une option intéressante particulièrement lorsque les adsorbants utilisés sont très peu dispendieux.

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement de métaux en solution et la nature des adsorbants testés est particulièrement variée tant du point de vue des adsorbants organiques qu'inorganiques. Par contre, la majorité de ces études a été effectuée sur des solutions synthétiques peu acides ($\text{pH} > 3$) contenant souvent un seul métal alors que la plupart des effluents produits par la décontamination des sols, sédiments, boues, et plusieurs autres types d'effluents industriels (comme le drainage minier acide) sont multi-métalliques et très acides (pH entre 1,5 et 2,5).

D'autre part, bien que les diverses études montrent une réduction de la capacité d'adsorption avec une diminution du pH , il est probablement possible d'identifier des adsorbants naturels aptes à capter les métaux toxiques sans neutralisation ou avec une neutralisation partielle des effluents acides générés lors de la décontamination des sols. Des travaux préliminaires effectués à l'INRS-ETE ont d'ailleurs montré le potentiel de certains adsorbants pour capter les métaux toxiques dans des lixiviats très acides (Blais *et al.*, 2002a ; Fiset, 2001).

Hors donc, l'objectif principal de ce document vise à améliorer l'étape de récupération des métaux produit lors de la décontamination des sols par lixiviation chimique en utilisant des matériaux naturels aptent à adsorber chimiquement les métaux toxiques sans neutralisation ou avec une neutralisation partielle des effluents acides générés.

2.2 Objectifs spécifiques de recherche

L'objectif général de ce projet de recherche est donc de mettre à jour les connaissances théoriques et pratiques sur le développement et l'optimisation d'un procédé économique de décontamination des sols qui combinerait la lixiviation et l'adsorption des métaux toxiques, tout en réduisant les besoins en produits chimiques et les quantités de résidus métalliques générés. À ce titre, les objectifs spécifiques du projet de recherche sont présentés dans les énoncés suivants:

1. Comparer l'efficacité de divers matériaux naturels pour la récupération des métaux toxiques à partir des effluents acides de décontamination de sols et évaluer les performances d'adsorption de l'adsorbant le plus efficace pour récupérer les métaux toxiques des effluents de décontamination des sols;
2. Déterminer les principales caractéristiques et les mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus d'adsorption des métaux sur le matériel naturel sélectionné;
3. Tester et optimiser un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel et la régénération de celui-ci;
4. Tester et optimiser un procédé incluant simultanément l'enlèvement des métaux toxiques des sols par lixiviation chimique et leur récupération par adsorption sur un matériel naturel;
5. Tester et optimiser un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel selon un procédé d'enrichissement à contre-courant;
6. Tester et optimiser un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel selon un procédé en colonnes;

2,3 Démarche expérimentale

Cette section présente de façon succincte la démarche expérimentale qui a été suivie afin de vérifier l'hypothèse de recherche proposée et d'atteindre les objectifs ciblés par cette étude.

2,3,1 Efficacité de divers matériaux naturels pour la récupération des métaux toxiques et performances d'adsorption de l'adsorbant le plus efficace

Afin de développer et d'optimiser un procédé économique de décontamination des sols qui combinerait à la fois la lixiviation et l'adsorption des métaux toxiques, il faut tout d'abord identifier des adsorbants naturels susceptibles d'être efficaces dans des conditions acides ($\text{pH} < 3$) et en présence de solutions multi-métalliques.

À cette fin, l'efficacité de quelques matériaux naturels pour la récupération des métaux toxiques a été étudiée en fioles d'ermenmeyers agitées et a consisté à évaluer les capacités d'adsorption de divers adsorbants naturels en présence d'un lixiviat de $\text{pH} \sim 2,00$. Ce lixiviat provenait d'une lixiviation avec acide chlorhydrique d'un sol contaminé.

Une fois la sélection du matériel adsorbant le plus efficace complétée, celui-ci a subi quelques évaluations supplémentaires afin de mieux connaître ses capacités spécifiques d'adsorption par rapport à des solutions synthétiques mono-métalliques et multi-métalliques et des lixiviats de sols enrichis en métaux.

Les essais sur les performances d'adsorption de l'adsorbant le plus efficace ont été réalisés en fioles agitées et ont consisté avec des solutions synthétiques mono-métalliques et multi-métalliques à déterminer les performances spécifiques des adsorbants naturels sélectionnés pour la récupération des différents métaux. Par la suite, d'autres tests en fioles agitées ont été menés avec des lixiviats de sols enrichis avec des cations métalliques (Al, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, K, Fe, Mg, Mn, Na, Ni, Pb et Zn) en concentration importante.

2,3,2 Caractéristiques et mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus d'adsorption des métaux sur le matériel naturel sélectionné

Afin d'augmenter les connaissances théoriques sur les phénomènes d'adsorption en milieu acide, un effort particulier a été mené afin de comprendre les caractéristiques et les principaux mécanismes physico-chimiques impliqués dans le processus d'adsorption des métaux sur le matériel naturel sélectionné. Pour ce faire, une attention particulière a été apportée au relargage des cations susceptibles d'être impliqués dans un processus d'échange cationique entre les cations (Ca, K, Mg, Na) fixés à la surface des adsorbants et les cations métalliques (Al, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) contenus dans les lixiviats de décontamination des sols.

Dès lors, l'influence des fractions granulométriques, de la charge en Pb (0 à 4 mM), du pH (1,5 à 4,0) et de la charge en sels (Ca, Na, K, Mg) sur les caractéristiques d'adsorption du matériel sélectionné ont été évaluées en fioles agitées avec des lixiviats de sols et des solutions synthétiques mono-métalliques (Pb).

La recherche des mécanismes physico-chimiques impliqués dans le phénomène d'adsorption des métaux solubles par le matériel naturel sélectionné a été effectuée en fioles agitées tout d'abord par un blocage des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant susceptibles d'être impliqués dans un phénomène d'échange cationique entre les cations majeurs (Ca, Na, K, Mg) et les métaux solubles. Aussi, la capacité d'échange cationique du matériel naturel sélectionné a été évaluée par un test standard.

De plus, l'adsorbant naturel sélectionné a été analysé par spectroscopie à infrarouge, par microscopie électronique à balayage et par diffraction aux rayons X après avoir été soumis à diverses conditions et ce, afin d'évaluer les groupements fonctionnels susceptibles d'être impliqués dans le processus d'adsorption des métaux en milieu acide.

Enfin, une analyse complète des lixiviats de sols et des solutions synthétiques mono-métalliques (Pb) a été effectuée afin de connaître la composition de ces solutions avant et après le phénomène d'adsorption. Les valeurs obtenus ont ensuite été intégrées au logiciel MINEQL⁺ qui a permis de déterminer, d'un point de vue théorique, les principaux complexes présents dans ces solutions.

2,3,3 Optimisation d'un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel et la régénération de celui-ci

Le développement et l'optimisation d'un procédé économique de décontamination des sols qui combinerait à la fois la lixiviation et l'adsorption des métaux toxiques peut être conçu selon plusieurs variantes. L'une d'entre elles consiste à dissocier l'étape de lixiviation chimique et la récupération par adsorption des métaux toxiques. Cette variante permettrait à la fois d'éliminer partiellement ou totalement la neutralisation du lixiviat et favoriserait la recirculation de l'effluent acide pour le traitement d'autres sols. Ainsi, la possibilité de réutiliser l'adsorbant pour plus d'un cycle d'adsorption contribuerait à diminuer les coûts d'acquisition de ce dernier. De même, la production d'un concentré riche en métaux solubles permettrait d'envisager la revalorisation des métaux récupérés et là aussi d'abaisser les coûts d'opération du procédé.

Conséquemment, l'évaluation d'un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel et la régénération de celui-ci a été effectuée en réacteur de laboratoire. Des lixiviats synthétiques mono-métalliques (Pb) ont été mis en contact avec le matériel naturel sélectionné. Les métaux adsorbés à la surface de l'adsorbant ont alors été élués par une solution fortement acide. L'adsorbant a été réutilisé pour adsorber les métaux issus de la lixiviation des sols contaminés jusqu'à la perte de son efficacité. Les conditions optimales d'éluition des métaux (relarguage des métaux et réutilisation de la solution d'éluition), l'intégrité physique (résistance de la structure des adsorbants aux conditions d'adsorption, d'éluition et de régénération) des adsorbants, ainsi que leur durée de vie seront quelques-uns des paramètres qui ont été étudiés.

2,3,4 Optimisation d'un procédé incluant simultanément l'enlèvement des métaux toxiques des sols par lixiviation chimique et leur récupération par adsorption sur un matériel naturel

Une autre possibilité de développement et d'optimisation d'un procédé économique de décontamination des sols combinant à la fois la lixiviation et l'adsorption des métaux toxiques consiste à effectuer d'une façon simultanée l'étape de lixiviation chimique et la récupération par adsorption des métaux toxiques. Ainsi, cette variante permettrait de récupérer les métaux au fur et à mesure que ceux-ci seraient solubilisés et du point de vue théorique elle devrait accroître les rendements d'enlèvement des métaux. En effet, les ions métalliques solubilisés seraient enlevés

immédiatement par fixation sur les adsorbants ce qui provoquerait une modification des conditions chimiques entre le solide à décontaminer et la phase liquide. Cette perturbation des conditions d'équilibres devrait donc favoriser une solubilisation accrue des métaux associés au solide et augmenter la performance technologique. Enfin, cette variante technologique permettrait aussi la recirculation de l'effluent acide pour le traitement d'autres sols et donc des économies substantielles pour la commercialisation de ce procédé.

Dès lors, les tests sur un procédé incluant simultanément l'enlèvement des métaux toxiques des sols par lixiviation chimique et leur récupération par adsorption sur des matériaux naturels ont été effectués en réacteur de laboratoire comprenant deux parties séparées par une membrane de faible porosité ($< 10 \mu\text{m}$). Les sols y ont été lixiviés chimiquement avec de l'acide chlorhydrique d'un côté alors qu'en même temps le lixiviat passant au travers de la membrane séparatrice a été mis en contact avec les matériaux naturels sélectionnés. Les principaux paramètres d'opération qui ont été étudiés sont la durée de la lixiviation, le temps de contact avec l'adsorbant et la durée du cycle d'adsorption. Une attention particulière a également été apportée à la consommation des produits chimiques et au bilan massique du procédé.

2,3,5 Optimisation d'un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel selon un procédé d'enrichissement à contre-courant

Malgré une gestion optimum du matériel végétal requis pour adsorber les métaux solubles incluant la régénération de celui-ci, la consommation requise en adsorbant pour traiter les lixiviats acides de sol peut s'avérer très importante et donc contraignante du point de vue de la gestion de cette biomasse et de ses coûts d'acquisition. De plus en raison des équilibres chimiques prévalants dans les lixiviats métalliques, la décontamination totale de ces solutions peut s'avérer difficile à obtenir malgré l'utilisation importante de matériel adsorbant. Il semble donc intéressant d'évaluer le potentiel d'un procédé d'adsorption à contre-courant afin de réduire les coûts en adsorbant tout en maximisant l'enlèvement des métaux des lixiviats.

Dès lors, des essais ont donc été effectués en réacteur de laboratoire sur l'enlèvement des métaux d'une lixiviat de sols par l'adsorbant sélectionné selon un procédé à contre-courant. Le procédé à contre-courant consiste à utiliser le même adsorbant pour traiter des solutions métalliques de teneurs

de plus en plus fortes de sorte de saturer complètement le matériel végétal. Les principaux paramètres d'opération qui ont été optimisés sont le nombre de cycle d'adsorption qu'il est possible d'effectuer de façon efficace avec le même matériel végétal avant que celui-ci perde son efficacité d'adsorption. Encore une fois, une attention particulière a été apportée à la consommation des produits chimiques et au bilan massique du procédé.

2,3,6 Optimisation d'un procédé incluant séquentiellement l'enlèvement des métaux par adsorption sur un matériel naturel selon un procédé en colonnes

La mise au point d'un procédé applicable à grande échelle combinant la décontamination par lessivage acide de sols et le traitement des lixiviats générés par adsorption des métaux sur un matériel naturel requière également l'élaboration d'une méthode efficace pour assurer le contact entre le lixiviat à traiter et l'adsorbant. De plus, l'enlèvement de l'adsorbant et son remplacement par du matériel frais doit également se faire d'une manière rapide et efficace. À cet égard, la possibilité d'immobiliser le matériel végétal dans un système d'adsorption en colonnes opéré en phases successives de fixation et d'élution des métaux peut s'avérer une solution adéquate.

Dès lors, des essais ont été effectués sur l'enlèvement des métaux d'un lixiviat de sols selon un procédé où l'adsorbant sélectionné a été immobilisé dans des colonnes. Le débit d'alimentation en lixiviat qu'il est possible de maintenir de façon efficace avec le même matériel végétal avant que celui-ci perde son efficacité d'adsorption a été tout d'abord optimisé. De plus, des cycles combinant la fixation des métaux et la régénération de l'adsorbant ont également été effectués. Encore une fois, une attention particulière a été apportée à la consommation des produits chimiques et au bilan massique du procédé.

3 MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE

Le présent chapitre décrit l'approche méthodologique et les méthodes analytiques utilisées pour étudier la performance des adsorbants naturels à fixer les métaux solubles produits lors de la lixiviation chimique de sols contaminés et ce, en fonction de divers paramètres et selon différentes configurations d'opération.

3,1 Description du sol PAL

Le sol contaminé utilisé pour produire des lixiviats provient du site de Pointe-aux-Lièvres et plus spécifiquement du site numéro 8 (Painchaud *et al.*, 1995). Ce sol, contenant 73% de sable, 21% de limon et 6% d'argile, a subi divers traitements afin d'obtenir un concentré métallique.

Ainsi, le sol du site de Pointe-aux-Lièvres a tout d'abord été dirigé vers un tamis Grizzly pour permettre l'élimination de corps étrangers et le bris des agglomérats de terre. Ensuite, il a été envoyé sur un tamis Tyler, lequel l'a divisé en trois fractions, soit une fraction contenant des particules supérieures à 2 pouces, une autre présentant des particules entre 2 et ½ pouces et la dernière des particules inférieures à ½ pouces. La fraction contenant des particules inférieures à ½ pouces a ensuite été ensachée et tamisée sous forme de pulpe sur un tamis Sweco de 10 mailles (1,9 mm). La fraction de sol du site de Pointe-aux-Lièvres passant au travers ce dernier tamis (particules < 1,9 mm) a par la suite été dirigée vers un bassin de conditionnement servant d'alimentation à une spirale Reichert # 7. Cette étape a généré trois produits, soit le concentré métallique lui-même, soit une fraction mixte qui a été recirculée afin d'améliorer l'efficacité de la séparation gravimétrique et un rejet de particules moins concentrées en métaux. Cette dernière fraction de sol du site de Pointe-aux-Lièvres et identifié comme un rejet de la spirale a alors été épaissie et asséchée sur un filtre à courroie puis mise en barils. L'un de ces barils a été utilisé pour l'ensemble des travaux de recherche présenté dans ce document.

Cependant, afin d'éviter d'éventuels problèmes de colmatage, il a été décidé de procéder à un tamisage humide afin d'enlever les particules inférieures à 20 µm. Suite à cette opération, le sol a été divisé en deux fractions dont l'une de 86 kg (réparties sur 6 chaudières) et de 58% d'humidité contenant les particules de sols inférieures à 20 µm et l'autre de 198,5 kg (réparties sur neuf

chaudières) et de 33% d'humidité ayant 96% des particules supérieures à 20 µm (Tableau 28). Cette dernière fraction sera dorénavant appelé sol PAL (Pointe-aux-Lièvres). D'autre part, l'analyse granulo-chimique moyenne effectuée sur les sols de Pointe-aux-Lièvres pour la fraction supérieure à 20 µm montre bien que les contaminants métalliques (Cu, Pb, Zn) se retrouvent surtout dans les particules fines, soit celles inférieures à 75 µm ce qui représentent environ 11% du sol (Tableau 29).

Le Tableau 30 présente l'analyse chimique effectuée sur les sols de Pointe-aux-Lièvres pour la fraction supérieure à 20 µm et le positionnement de ces sols par rapport aux normes du MENVIQ. À cet égard, le sol PAL n'est pas très contaminé puisque les plus fortes teneurs métalliques (Pb, Cu, Zn) se retrouvent dans la plage B-C. Conséquemment pour les besoins des travaux proposés dans ce document, les efforts de décontamination viseront à faire passer la contamination dans la plage A-B.

Tableau 28 Analyse granulométrique effectuée par le COREM sur les sols de Pointe-aux-Lièvres pour la fraction supérieure à 20 μm (PAL)

Fraction (μm)	Quantité retenue (%)	Fraction (μm)	Quantité retenue (%)
850,00	6,64	37,00	0,73
600,00	10,36	33,93	0,67
425,00	19,17	31,11	0,60
418,60	0,54	28,53	0,54
383,90	3,35	26,16	0,48
352,00	3,41	23,99	0,43
322,80	3,38	22,00	0,39
296,00	3,35	20,17	0,36
271,40	3,31	18,50	0,33
248,90	3,20	16,96	0,30
228,20	3,05	15,56	0,27
209,30	2,88	14,27	0,26
191,90	2,70	13,08	0,23
176,00	2,51	12,00	0,22
161,40	2,31	11,00	0,21
148,00	2,12	10,09	0,19
135,70	1,95	9,25	0,19
124,50	1,80	8,48	0,18
114,10	1,66	7,78	0,17
104,70	1,54	7,13	0,16
95,96	1,45	6,54	0,16
88,00	1,37	6,00	0,15
80,70	1,30	5,50	0,15
74,00	1,25	5,04	0,15
67,86	1,19	4,63	0,14
62,23	1,14	4,24	0,14
57,06	1,08	3,89	0,13
52,33	1,01	3,57	0,13
47,98	0,95	3,27	0,12
44,00	0,88	3,00	0,10
40,35	0,81	2,75	0,06
		Total	100,00

Tableau 29 Analyse granulo-chimique sur les sols de Pointe-aux-Lièvres pour la fraction supérieure à 20 µm (PAL)

Mailage (µm)	Passant (% cumulé)											Retenu (% fraction)										
	Ca	Cd	Cu	Fe (mg/kg)	Mg	Ni	Pb	Zn	Al	Passant (% cumulé)	Retenu (% fraction)	Retenu (% cumulé)	Ca	Cd	Cu	Fe (mg/kg)	Mg	Ni	Pb	Zn		
1000	48 700	1,14	304	42 200	4 160	80,5	695	333	61 000	95,5	4,5	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
425	15 700	0,30	325	6 600	630	45,3	408	97	7 600	0,4	0,4	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
300	39 800	1,00	184	33 600	4 010	85,5	646	413	64 300	72,8	27,2	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
250	4 000	0,20	96	3 200	480	50,1	21	111	3 900	1,9	1,9	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
180	34 100	1,70	146	35 600	3 910	85,2	583	434	75 700	58,6	41,4	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
125	2 700	1,02	22	4 100	380	51,1	111	151	3 800	3,1	3,1	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
75	31 000	1,37	133	32 600	3 630	84,4	589	406	66 800	47,0	53,0	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
45	31 400	1,05	156	35 000	3 990	89,0	699	514	74 000	31,9	68,1	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
53	700	0,24	49	2 500	670	49,2	257	150	17 700	7,1	7,1	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
45	37 400	1,56	163	39 600	4 170	96,1	850	583	67 300	24,8	75,2	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
53	5 900	0,71	50	600	270	49,9	66	96	9 600	4,4	4,4	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
45	34 600	2,05	252	45 500	4 800	113	1 090	774	90 700	15,1	84,9	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
53	3 400	0,58	74	2 500	360	41	44	44	29 300	4,6	4,6	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
45	35 900	2,20	463	51 000	5 680	122	1 220	921	72 200	11,2	88,8	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
<45	1 400	0,42	1 480	4 000	700	36	93	166	7 300	4,7	4,7	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
45	39 100	3,09	4 500	47 900	7 140	140	1 750	1 790	67 400	9,1	90,9	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
45	1 900	0,64	4 100	4 200	980	35	227	510	17 500	4,2	4,2	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
Critère B	100	5	100	4 200	980	100	500	500	17 500	4,2	4,2	±	±	±	±	±	±	±	±	±		
Critère C	500	20	500	1 000	1 500	500	1 000	1 500	17 500	4,2	4,2	±	±	±	±	±	±	±	±	±		

Tableau 30 Analyse chimique (mg/kg) sur les sols de Pointe-aux-Lièvres pour la fraction supérieure à 20 µm (PAL)

Chaudière	Réplicat	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
1/9	6	60 300	33 600	1,35	0,00	118	173	37 400	18 000	4 330	443	16 800	80,5	808	537
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
2/9	12	15 100	3 700	0,50		4	14	1 900	600	440	29	600	6,1	66	88
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
3/9	3	56 800	27 900	1,93	0,00	105	166	33 200	15 000	3 730	420	9 200	84,8	759	519
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Moyenne	21	63 500	31 300	1,12	0,00	115	156	38 000	17 800	4 340	437	16 600	72,9	912	500
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Positionnement par rapport aux normes		13 700	2 800	0,16		11	8	2 600	690	360	38	1 600	1,9	184	55
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Critère A		58 900	30 400	1,61	0,00	115	167	35 400	17 300	4 030	437	15 200	81,7	797	524
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Critère B		15 100	4 100	0,66		8	15	3 200	1 500	480	34	3 300	22,3	93	72
		±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
Critère C		A - B	< A	A - B	< A	A - B	B - C	A - B	B - C	< A	A - B	B - C	B - C	B - C	B - C
		1,5	15	85	40	770	50	50	110						
Critère B		5	50	250	100	1000	100	500	500						
		20	300	800	500	2200	500	1000	1500						

3,2 Caractéristiques et traitements des adsorbants naturels

Les adsorbants retenus pour les essais expérimentaux sont les écailles de cacao (CAO décor), la vermiculite (VIL Vermiculite inc.), les pierres volcaniques (Fafard inc), les écorces de pin (Far West Forests inc.), les écorces de cèdre (Premier Horticulture) et les écorces de pruches (Les exportations Southern inc). Le choix de ces adsorbants a été effectué en fonction de la revue de littérature effectuée et surtout des travaux de Blais *et al.* (2002a) et Fiset (2001). Les facteurs de disponibilité et de coûts ont également été pris en compte. À cet égard, quelques distributeurs ont accepté de donner des informations économiques sur leur produit alors que d'autres ont préféré s'abstenir à ce stade-ci des travaux de recherche. Les informations recueillies sont présentées au Tableau 31.

Les adsorbants ont subi très peu de manipulation avant de procéder aux essais expérimentaux afin de minimiser les coûts de préparation associés à une éventuelle mise à l'échelle. Ainsi d'une façon générale, les EC ont été tamisées à sec sur un tamis de 1 mm de maillage puis la fraction supérieure à 1 mm a été conservée à 4°C afin de réduire la biodégradation de ce matériel. Tous les autres adsorbants (vermiculite, pierres volcaniques, écorces de pin, cèdre et pruche) ont été tamisés à sec sur un tamis de 1 mm de maillage et les fractions supérieures à 1 mm conservées à température ambiante (20-22°C) car ils sont moins biodégradables que les EC.

Par ailleurs, le Tableau 32 donne l'analyse chimique (mg/kg) des EC non-broyées qui seront majoritairement utilisées dans les travaux de recherche exposés ci-dessous.

Tableau 31 Informations recueillies auprès des distributeurs sur les adsorbants sélectionnés

	Écaïlles de cacao	Vermiculite	Pierre volcanique	Écorces de cèdre	Écorces de pruche	Écorces de pin
Fournisseur	Les Distributions Propep inc. (CAOdécór)	VIL Vermiculite inc.	Fafard et frères Ltée	Premier Horticulture	Les Exportations Southern Importers Ltd.	Far West Forests inc.
Coordonnées	605, rue principale St-Paul-D'abbotsford (Qc) J0E 1A0 Tél. : (450) 379-5779	1775, 52 ^{ème} Avenue Lachine (Qc) H8T 2Y1 Tél. : (514) 631-4251	771, rue Principale St-Bonaventure (Qc) J0C 1C0 Tél. : (819) 396-2293	1, avenue Premier Rivière-du-Loup (Qc) G5R 4C9 Tél. : (418) 862-6685	195, route 221 St-Cyprien-de- Napierville (Qc) J0J 1L0 Tél. : (450) 245-7513	Tempe, Arizona, (É.-U.) 85282
Prix de détail suggéré (\$ / kg)	1,08 (par sac de 5,18 kg)	2,32* (par sac de 8,60 kg)	0,60* (par sac de 21,52 kg)	0,17 (par sac de 15,89 kg)	0,45 (par sac de 15,51 kg)	0,62 (par sac de 20,93 kg)
Coût total pour livraison en sac (\$/t)	329,73 (pour des sacs de 5,18 kg)	232,00* (pour des sacs de 8,60 kg)	603,32* (pour des sacs de 21,52 kg)	173,23 (pour des sacs de 15,89 kg)	450,63* (pour des sacs de 15,51 kg)	621,12* (pour des sacs de 20,93 kg)
Coût total pour livraison en vrac (\$/t)	111,00 (par camion de 9 tonnes)	- (information inconnue)	- (information inconnue)	- (pas de livraison en vrac)	- (information inconnue)	- (information inconnue)

* Informations calculées selon les prix de détails puisque les distributeurs ne désiraient pas fournir de plus amples informations.

Tableau 32 Analyse chimique (mg/kg) des écailles de cacao pour la fraction supérieure à 1 000 µm

Échantillon	Al	Ca	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	Zn
1	544	2 470	0,17	-	0,00	22,8	409	-	3 840	-	-	8,0	8,6	47,5
2	476	2 510	0,23	-	0,00	22,3	371	-	3 970	-	-	7,9	0,8	45,3
3	610	3 390	0,81	-	7,09	19,5	482	20 300	5 200	54	70	10,3	7,8	61,4
4	402	2 210	0,00	2,03	5,38	27,4	328	13 400	3 660	32	412	0,0	0,0	39,4
5	519	2 630	0,22	0,76	7,12	103,4	365	18 800	4 920	42	129	10,9	2,2	32,7
<i>Moyenne</i>	510	2 640	0,29	1,39	3,92	39,1	391	17 500	4 320	43	203	7,4	3,9	45,2
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±
	78	450	0,30	0,90	3,64	36,1	58	690	690	11	183	4,4	4,0	10,7

3,3 Description des essais expérimentaux

Plusieurs essais expérimentaux ont été effectués en fioles d'ermenmeyers, en bécchers ou en diverses configurations de réacteur. La description complète de chacun de ces essais est présentée dans cette section.

3,3,1 Sélection d'un adsorbant naturel apte à récupérer les métaux toxiques dans les effluents acides de décontamination des sols

La performance des adsorbants sélectionnés (écailles de cacao, vermiculite, pierre volcanique, écorces de pin, cèdre et pruche) a été étudiée en triplicata en fioles d'ermenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de lixiviat et 20 g/L (4 g) d'adsorbants (granulométrie supérieure à 1 000 μm).

Le lixiviat de sol PAL a été préparé dans un réacteur agité à 500 rpm par une hélice en acier inoxydable (SS-316L) reliée à un moteur de type Caframo RZR50 en mélangeant 100 g de sol PAL par litre d'eau du robinet afin d'obtenir une densité de pulpe de 10% (p/v). Le mélange a été acidifié jusqu'à l'obtention d'un pH stable de 2,00 avec de l'acide chlorhydrique 4 N (Fisher Scientifique, réactif ACS). Après deux heures de lixiviation, le lixiviat a été recueilli par décantation du sol après l'ajout d'une solution (1 g/L) de polymère E-10 (Ciba Specialty Chemicals Water Treatments, inc.). Ce flocculant légèrement anionique de très haut poids moléculaire à base d'acrylate de sodium et de co-polymère d'acrylamide est reconnu en hydrométallurgie pour favoriser la séparation solide/liquide des minerais de fer et autres lixiviats acides chargés en métaux. Par la suite, le lixiviat décanté a été filtré sur un filtre Whatman # 4 (Whatman inc.) avant son utilisation pour les divers tests d'adsorption.

Enfin, les fioles ont été agitées à 150 rpm à température ambiante (22-24°C) durant 24 h. Des mesures de pH et de POR ont été effectuées aux temps 0, 1/2, 1, 2, 4 et 24 h en même temps que des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux et cations majeurs.

3,3,2 Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux contenus dans des solutions synthétiques et des lixiviats de sols

La sélectivité des EC envers les métaux a été étudiée en faisant varier la quantité d'absorbants et en utilisant soit des solutions synthétiques contenant uniquement un cation métallique à la fois (Al, Cd,

Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn), soit une solution synthétique multi-métalliques (tous les éléments précités) ou soit un lixiviat issu de la décontamination du sol PAL.

Ces essais ont été effectués en triplicata en fioles d'erlenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de lixiviat de sol PAL, de solutions synthétiques mono-métalliques ou de solution synthétique multi-métallique et des quantités décroissantes d'EC, soit 40 g/L (8 g), 30 g/L (6 g), 20 g/L (4 g), 15 g/L (3 g), 10 g/L (2 g) et 5 g/L (1 g).

Le lixiviat de sol PAL a été préparé de la même façon que lors de l'essai précédent. Les solutions synthétiques mono-métalliques ont été préparées avec de l'eau millipore et 0,25 mM de cations métalliques sous forme de sels de nitrate ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ de Fisher Scientific, réactif ACS). La solution synthétique multi-métalliques a été préparée avec 0,25 mM de chacun des cations métalliques ci-dessus sous forme de sels de nitrate. Le pH des solutions synthétiques a été ajusté à 2,00 avec du HNO_3 14,2 N (Fisher Scientific, réactif ASC).

Comme lors de l'essai précédent, les fioles ont été agitées à 150 rpm à température ambiante (22-24°C) durant 24 h. Des mesures de pH et de POR ont été effectuées aux temps 0, 2, 4 et 24 h en même temps que des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux et cations majeurs.

3,3,3 Sélectivité des écailles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols

La sélectivité des EC pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols a été évalué avec des lixiviats acides de sol (LAS) naturel (sans dopage) et des LAS enrichis de cations métalliques (mono-métalliques et multi-métalliques) à des concentrations de 100 mg/L et 300 mg/L.

Ces essais ont été effectués en triplicata en fioles d'erlenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de lixiviat de sol PAL, de LAS mono-métalliques ou de LAS multi-métalliques et 15 g/L d'EC.

Le lixiviat de sol PAL a été préparé de la même façon que lors de l'essai précédent mais des ajouts de nitrates de métaux (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) de qualité réactif (voir essai précédent) ont été effectués dans les fioles et ce, afin de doper les LAS à des concentrations ajoutées

de 100 mg/L (SM-100) et 300 mg/L (SM-300) de chaque métal. Des fioles ont également été additionnées de l'ensemble de 10 sels de métaux pour l'obtention de dopages équivalents à 100 mg/L (MM-100) et 300 mg/L (MM-300) de tous les métaux. Un contrôle sans ajout d'EC a aussi été utilisé pour la solution MM-300.

Comme lors des essais précédents, les fioles ont été agitées à 150 rpm à température ambiante (22-24°C) durant 24 h. Des mesures de pH et de POR ont été effectuées aux temps 0, 2, 4 et 24 h en même temps que des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux et cations majeurs.

3,3,4 Effet de la taille des particules d'écaillés de cacao

L'effet de la granulométrie sur la capacité d'adsorption des EC a été étudié en triplicata en fioles d'erlenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de lixiviat de sol PAL et 10 g/L (2 g) d'adsorbants de granulométrie différente.

Les granulométries qui ont été retenues sont : > 1 700 µm, entre 1 700-1 000 µm, entre 1 000-425 µm, entre 425-250 µm, entre 250-125 µm et entre 125-75 µm. Ces différentes fractions granulométriques ont été préparées de deux façons différentes. La première méthode consistait à faire sécher l'adsorbant à 40°C durant 24 h et à le faire passer grâce à l'action mécanique d'un agitateur pour tamis de la compagnie Endecott Sieves Test ltd (Angleterre) au travers de tamis de différents maillages. Les particules naturellement séparées (non-broyées) par cette méthode constituaient donc les diverses fractions retenues. La seconde méthode consistait à faire sécher l'adsorbant à 40°C durant 48 h, puis à récupérer la fraction supérieure à 1 mm selon le même procédé de tamisage décrit ci-haut. Cependant, la fraction supérieure à 1 mm a ensuite été broyée dans un moulin à café afin de créer des particules fines qui ont ensuite été reséparées au travers de tamis de différents maillages grâce à l'agitateur mécanique.

Avec les deux modes de préparation, il a été impossible d'obtenir en quantité suffisante des fractions inférieures à 75 µm. D'ailleurs, la fraction comprise entre 75 et 250 microns est aussi très difficile à produire.

Le lixiviat de sol PAL a été préparé de la même façon que lors des essais précédents et le même protocole expérimental (agitation, température, durée, mesures) a été respecté à l'exception de la

concentration d'adsorbant qui était de 10 g/L (2 g) au lieu de 20 g/L et ce, afin de limiter la capacité d'adsorption. En effet, une trop grande efficacité de l'adsorbant risquant de produire une trop grande similarité dans les capacités d'adsorption des différentes fractions granulométriques et conséquemment une interprétation difficile des résultats.

3,3,5 Effet de la charge en Pb

L'effet de la charge en Pb sur la capacité spécifique d'adsorption des EC a été étudié en maintenant constante la quantité d'absorbants tout en utilisant des solutions synthétiques de Pb de concentrations différentes.

Ces essais ont été effectués en triplicata en fioles d'erlenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de solution synthétique mono-métallique et une concentration de 15 g/L d'EC. Les solutions synthétiques mono-métalliques ont été préparées avec de l'eau millipore et des concentrations différentes de Pb (0, 0,25 mM, 0,50 mM, 1,0 mM, 2,0 mM et 4,0 mM) sous forme de sels de nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Le pH des solutions synthétiques a été ajusté à 2,00 avec du HNO_3 14,2 N.

Comme lors des essais précédents, les fioles ont été agitées à 150 rpm à température ambiante (22-24°C) durant 24 h. Des mesures de pH et de POR ont été effectuées aux temps 0, 2, 4 et 24 h en même temps que des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux et cations majeurs.

3,3,6 Effet du pH

L'effet du pH sur la capacité spécifique d'adsorption des EC a été étudié en maintenant constante la quantité d'absorbants tout en utilisant des solutions synthétiques de Pb de concentrations identiques mais de pH différents.

Ces essais ont été effectués en triplicata en fioles d'erlenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de solutions synthétiques mono-métalliques et une quantité constante d'EC, soit 15 g/L (3 g). Les solutions synthétiques mono-métalliques ont été préparées avec de l'eau millipore et 0,25 mM de Pb sous forme de sels de nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Le pH des solutions synthétiques a été ajusté à 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5 et 4,0 avec du HNO_3 14,2 N.

Comme lors des essais précédents, les fioles ont été agitées à 150 rpm à température ambiante (22-24°C) durant 24 h. Des mesures de pH et de POR ont été effectuées aux temps 0, 2, 4 et 24 h en même temps que des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux et cations majeurs.

3,3,7 Effet de la charge en sels

L'effet de la charge en sels sur la capacité spécifique d'adsorption des EC a été étudié en maintenant constante la quantité d'absorbants tout en utilisant des solutions synthétiques de Pb de concentrations identiques mais préalablement saturées en sels.

Ces essais ont été effectués en triplicata en fioles d'erenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de solutions synthétiques mono-métalliques saturées en sels et une quantité constante d'EC, soit 15 g/L (3 g). Les solutions synthétiques saturées en sels ont été préparées avec de l'eau millipore et 2,35 M de Ca, de K, de Mg et de Na sous la forme de sels nitrates ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3). Ces solutions ont été équilibrées durant 24 h et filtrée sur du Whatman #4 pour enlever d'éventuels dépôts (causés par la saturation en sels des solutions). Par la suite 0,25 mM de Pb sous forme de sels de nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) a été ajouté à ces solutions. Le pH des solutions synthétiques a été ajusté à 2,0 avec du HNO_3 14,2 N.

Comme lors des essais précédents, les fioles ont été agitées à 150 rpm à température ambiante (22-24°C) durant 24 h. Des mesures de pH et de POR ont été effectuées aux temps 0, 2, 4 et 24 h en même temps que des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux et cations majeurs.

3,3,8 Capacité d'échange cationique des écailles de cacao

La méthodologie décrite par Brown *et al.* (2001) a été utilisée pour mesurer la capacité d'échange cationique (CEC) des écailles de cacao. Cette technique est une méthode standard de la société américaine pour les tests et les matériaux (American Society for Testing and Materials) (Thorpe, 1973), laquelle est une méthode modifiée de Puustjarvi (Puustjarvi, 1956).

Cette mesure de la capacité d'échange cationique a été effectuée en triplicata sur des EC > 1mm non-lavées et lavées à l'eau du robinet. De fait, 2 g d'EC sec (> 1 mm) ont été placés dans un erlenmeyer de 300 mL avec 100 mL de HCl 0,5 N. La fiole a ensuite été agitée à l'aide d'un agitateur mécanique durant 2 h. Cette étape a été suivie par une filtration au travers d'un filtre

Whatman 4 (Whatman inc.). Le résidu solide a alors été lavé avec 100 mL d'eau millipore jusqu'à ce qu'un échantillon de l'eau résiduelle n'ait montré aucune précipitation avec 3 mL d'une solution 1% de nitrate d'argent (AgNO₃). Les écailles humides de cacao ont alors été transférées dans un autre erlenmeyer de 300 mL et agitées par l'agitateur mécanique durant 1 h avec 100 mL d'une solution 0,5 N d'acétate de baryum (Ba(Oac)₂). Par la suite, la solution a été filtré (Whatman no 4) et lavée avec trois portions de 100 mL d'eau millipore. La solution résiduelle (filtrat et eau de lavage) a été titrée avec 0,5 N de NaOH, en utilisant 5 gouttes de phénolphthaléine comme indicateur. La capacité d'échange cationique a ensuite été calculée comme ci-dessous :

$$\text{meq}/100 \text{ g d'écailles de cacao sec} = (\text{mL} \times \text{normalité NaOH} \times 100) / \text{g d'adsorbant.}$$

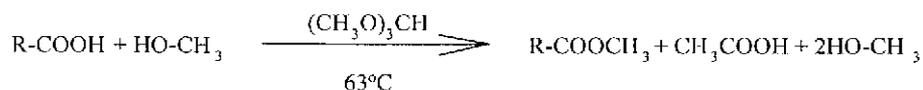
3,3,9 Effet du blocage de groupements fonctionnels

L'effet du blocage de groupements fonctionnels sur la capacité spécifique d'adsorption des EC a été étudié en utilisant des EC modifiées. Les EC ont été modifiés selon les techniques spécifiées ci-dessous afin de bloquer certains groupements fonctionnels (carboxyliques, amines et phosphates) afin qu'ils ne soient plus disponibles comme site potentiel de fixation des cations métalliques.

Ces essais ont été effectués en triplicata en fioles d'erlenmeyers de 500 mL contenant 200 mL de solution synthétique mono-métallique et une quantité constante d'EC modifiées ou non, soit 15 g/L (3 g).

L'estérification des groupements carboxyliques est basée sur la méthode utilisée par Gardea-Torresdey *et al.* (1996) pour estérifier les groupements carboxyliques de la mousse de tourbe *Sphagnum* selon la réaction suivante:

Équation 26



De fait, 1 g d'EC a été transféré dans un ballon de 250 mL auquel 60 mL de méthanol et 20 mL de triméthoxyméthane ont été ajoutés. La température de ce mélange a été élevée jusqu'à 63°C afin de maintenir le reflux. Alors, 1,3 mL de H₂SO₄ concentrée a été ajouté goutte à goutte. Le reflux a ensuite été maintenu durant 2 h et le contenu du ballon a été centrifugée (10 000 g x 15 min).

Finalement le précipité a été lavé trois fois avec de l'eau déminéralisée froide, et séché à 65-70°C (Al-Asheh et Duvnjak, 1998).

La méthylation des groupements amines a été effectuée en chauffant 1 g d'EC sous reflux avec 15 mL de formaldéhyde (HCHO) et 30 mL d'acide formique (HCOOH) durant 4 h selon la réaction suivante (Tobin *et al.*, 1990):

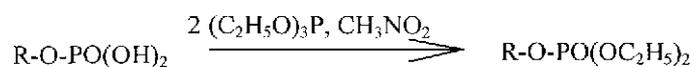
Équation 27



Après la méthylation, le résidu a été centrifugé (10 000 g x 15 min), puis lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séché à 65-70°C.

L'estérification des groupements phosphates a été effectués en chauffant 1 g d'EC sous reflux avec 40 mL de triéthyl phosphite et 30 mL de nitrométhane durant 6 h (Tobin *et al.*, 1990). Après l'estérification, le résidu a été centrifugé (10 000 g x 15 min), puis lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée et séché à 65-70°C.

Équation 28



Quant à elle, la solution synthétique mono-métallique a été préparée avec de l'eau millipore et 0,25 mM de Pb sous forme de sels de nitrate ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$). Le pH de cette solution a été ajusté à 2,0 avec du HNO_3 14,2 N.

Comme lors des essais précédents, les fioles ont été agitées à 150 rpm à température ambiante (22-24°C) durant 24 h. Des mesures de pH ont été effectuées aux temps 0, 2, 4 et 24 h en même temps que des prélèvements de 10 mL pour l'analyse des métaux et cations majeurs.

3,3,10 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les EC soumises à l'analyse en microscopie électronique à balayage (MEB) ont été préparés par suspension durant 24 h dans une solution synthétique de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (600 mg/L) préalablement acidifiée à pH 2,00 avec du HNO_3 14,2 N et agitée par une hélice reliée à un moteur. Par la suite, les EC ont été séchés durant 24 h à 80°C. Enfin les EC ont été fixées sur une lame mince de 25 par 45 mm polie à la pâte de diamant. Une métallisation avec de l'or-paladium a également été effectuée afin de déposer une couche conductrice d'électrons sur la surface.

Par la suite, la lame a été examinée afin de repérer les particules plombifères par un microscope électronique à balayage en mode BSE (électron rétro-diffusés) muni d'un analyseur d'image (logiciel Noran TN8602-5). Aussi, une analyse des rayons X par EDS (spectrophotométrie de dispersion de l'énergie) permet de vérifier la présence de plomb et d'identifier la plupart des éléments de la particule.

3,3,11 Diffraction par rayons X

Les mêmes EC utilisées pour la microscopie électronique à balayage ont été soumises à la diffraction par rayons X (DRX) sur un diffractomètre Siemens D5000 après avoir été broyées en fines particules ($< 125 \mu\text{m}$). Les analyses ont été effectuées avec une source de radiation au cuivre et une longueur d'onde de 1,54 Angstrom. Les angles de Bragg considérés s'étalaient de 10 (position de départ) à 60 degrés (position d'arrêt). Le temps de comptage par pas était de 1,2 secondes avec un pas de 0,020 degré pour une durée totale de mesure de 50 min. L'intensité du courant était de 30 mA avec un voltage de 40 kV.

3,3,12 Simulations sur MINEQL⁺

Afin de mieux comprendre les interactions potentielles entre les éléments contenus dans les solutions métalliques et ceux provenant des EC, des essais d'adsorption des métaux en solution par des EC ont été réalisés en bécher de 1 L contenant 500 mL de lixiviat acide de sol préparé comme lors des essais précédents ou une solution synthétique de Pb en présence de 15 g/L d'EC. La concentration en Pb de la solution mono-métallique a été ajustée afin d'être similaire à celle du LAS pour fin de comparaison. Les suspensions ont été agitées durant 24 h puis les solutions ont été filtrées sur des filtres Whatman no 4. Le contenu de ces solutions a ensuite été analysés afin de

connaître la composition en cations et anions majeurs. De même, les échantillons solides ont été digérés et leurs contenus analysés.

Enfin, l'ensemble des paramètres mesurés ont été utilisées comme variables d'entrée sur le logiciel MINEQL⁺ version 4.5 (Environmental Research Software, Hallowell, ME, États-Unis).

3,3,13 Utilisation et régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les effluents acides

Le protocole utilisé pour étudier l'utilisation et la régénération des EC pour la récupération du Pb dans les effluents acides est présentée dans cette section.

Les EC utilisées lors de ces essais ont été séchées pendant environ 24 h à 65°C, puis ont été tamisées. La fraction supérieure à 1,0 mm a été utilisée pour les essais d'adsorption et aucun autre traitement n'a été appliqué aux EC.

L'ensemble des essais d'adsorption ont été effectués en utilisant une solution synthétique de nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) à une concentration de plomb égale à 300 mg/L. Cette solution a été préparée dans de l'eau distillée, laquelle a été préalablement acidifiée à pH 2,0 avec de l'acide nitrique concentrée. Une solution fraîche de nitrate de plomb a été ainsi préparée à chaque jour et ce, pour éviter la précipitation du plomb pouvant survenir après plusieurs heures de préparation.

3,3,13,1 *Étude de l'optimisation des conditions d'élution*

Les essais d'adsorption ont d'abord été réalisés en triplicata avec des volumes de 1 L de solution synthétique placés dans des réacteurs de type cuve agitée d'une capacité de 2 L. Un apport d'EC de 15 g/L a été effectué dans chaque réacteur. Les solutions ont été brassées pendant une période de 2 h à température ambiante ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) à l'aide d'agitateurs munis d'une hélice de type axiale.

Après l'étape d'adsorption, les solutions ont été filtrées sur des membranes Whatman No. 4 et les EC ont été rinçées deux fois avec des volumes de 100 mL d'eau distillée. Une fois rinçées, les EC ont subi une étape d'élution pendant 2 h avec des volumes de 200 mL de HCl à différentes concentrations (0, 0,25, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 et 8,0 M). Ensuite, les EC ont été filtrées et rinçées selon la procédure décrite précédemment et ont été séchées pendant environ 18 h à 65°C.

Après avoir été séchées et pesées, les EC ont été utilisées pour une autre étape d'adsorption et d'élution selon la méthode décrite antérieurement. Tout au long de ces essais, des échantillons (10 mL) des diverses fractions liquides ont été récoltés, puis filtrés sur des membranes Whatman 934-AH.

3,3,13,2 *Étude de cycles successifs d'adsorption et d'élution*

Les cycles succesifs d'adsorption et d'élution ont été réalisés avec des volumes de 5 L de solution synthétique déposés dans un réacteur en polypropylène de type cuve agitée d'une capacité de 10 L. Une concentration de 15 g EC/L a été utilisée pour l'étape initiale d'adsorption. Pour les cycles subséquents, les EC récupérées à la fin de chaque étape d'élution ont été réutilisées pour les étapes d'adsorption suivantes. Lors de l'adsorption, les solutions ont été agitées pendant une période de 2 h à température ambiante à l'aide d'un agitateur muni d'une hélice de type axiale.

Une fois l'adsorption complétée, les solutions ont été filtrées et les EC ont été rincées selon la méthode présentée ci-dessus. Par la suite, les EC ont subi une étape d'élution pendant 10 min avec des volumes de 1 L de HCl (1 M). Les EC ont été ensuite filtrées et rincées selon la procédure décrite précédemment et ont été séchées pendant environ 18 h à 65°C.

Après avoir été séchées et pesées, les EC ont été utilisées pour une autre étape d'adsorption et d'élution selon la méthode décrite antérieurement.

À chaque cycle, des échantillons (10 mL) des diverses fractions liquides ont été prélevés et filtrés sur des membranes Whatman 934-AH.

3,3,14 **Système de lixiviation-adsorption simultané**

Un réacteur double avec une membrane séparant l'adsorbant et le sol a été utilisé afin de procéder à des tests de lixiviation-adsorption simultanée. Le réacteur double utilisé est constitué de deux cylindres fermés à leur base de 34,5 cm de hauteur et de 20 cm diamètre qui ont été coupés sur le sens de la hauteur en soustrayant 5 cm à leur diamètre. Ces deux cylindres ont ensuite été fixés l'un à l'autre par un cadre ouvert en son centre. Une membrane de porosité de 10 µm a été fixée au cadre reliant les deux cylindres par un système de boulons qui assure une parfaite étanchéité aux niveaux des joints. La membrane est découpée dans la cartouche filtration de modèle BP420-10-155388-03

(description : PO 10 G420) fabriquée par la compagnie Ametek (Plymouth Products Division, 502 avenue Indiana, Sheboygan, Wisconsin, É.-U., code postal 5308). Par ailleurs, chaque cylindre comporte trois chicanes placées à 12, 3 et 6 h pour l'un et 12, 6 et 9 h pour l'autre. Ces chicanes ont 1,5 cm de largeur et une hauteur 29,5 cm. Elles sont fixées à 5 cm du fond des cylindres (Figure 6). Enfin, le réacteur double est agité de chacun des côtés séparés par la membrane sélective par une hélice en acier inoxydable (SS-316L) reliée à un moteur de type Caframo RZR50. Du côté lixiviation, la vitesse de rotation de l'hélice est de 800 rpm alors qu'elle est de 100 rpm du côté adsorption et ce, afin de créer un courant entre les deux parties du réacteur mais surtout pour éviter de briser les EC par friction avec l'hélice et les chicanes.

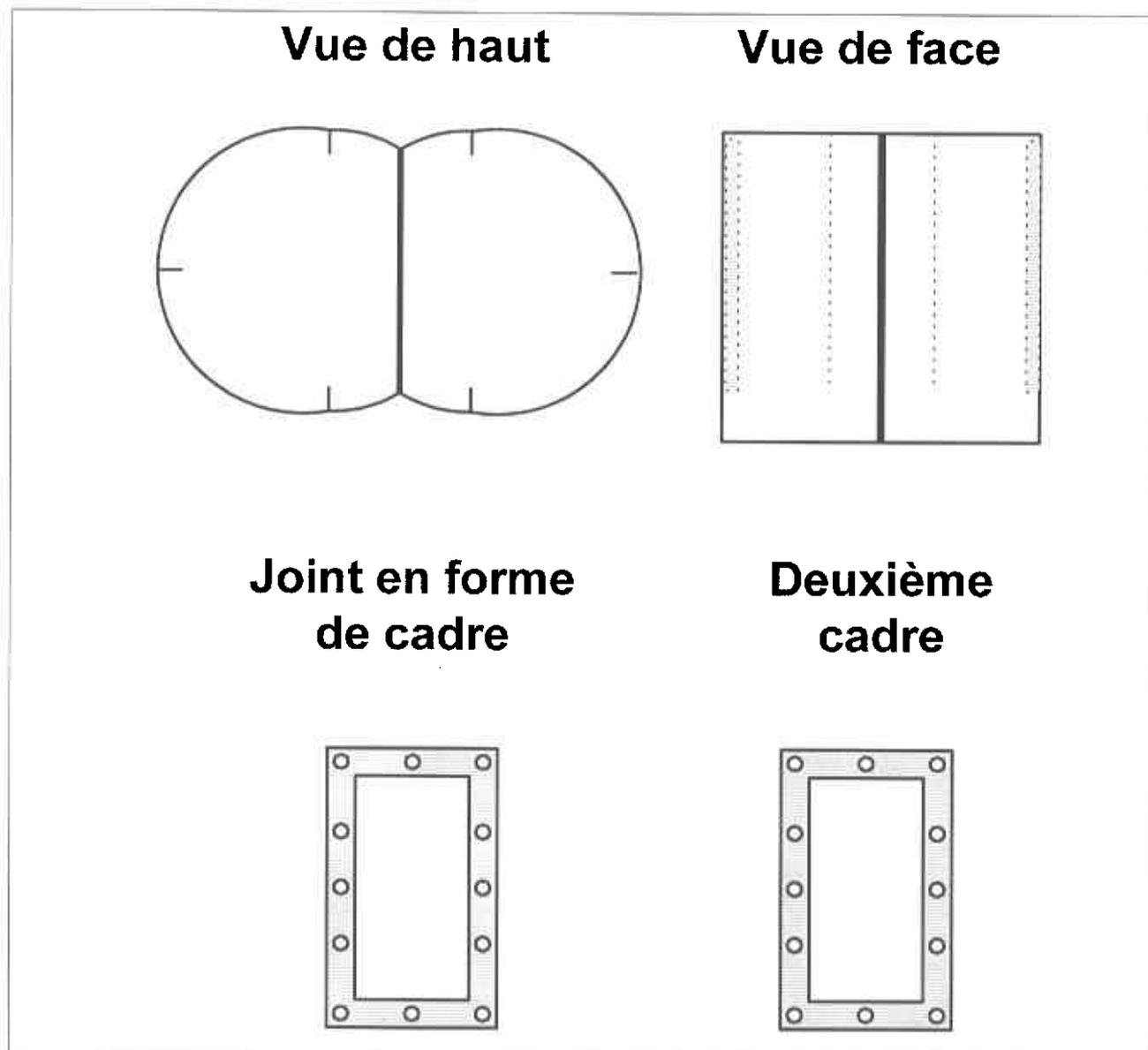


Figure 6 Schéma du double réacteur à membrane

Dans un premier temps, un essai contrôle (A) a été réalisé en l'absence d'EC avec un volume de 10 L d'eau du robinet (5 L de chaque côté de la membrane) mélangé avec 1 kg de sol PAL (densité de pulpe de 10% (p/v)) placé d'un seul côté du réacteur double puis acidifié jusqu'à l'obtention d'un pH stable de 2,0 avec de l'acide chlorhydrique (Fisher Scientifique, réactif ACS) 4 N. La lixiviation du sol s'est effectuées durant 4 h.

Le second essai (B) s'est effectué d'une façon similaire à l'essai contrôle mais 200 g d'EC (sans traitement) ont été ajoutées après 2 h de lixiviation de la suspension de sol à pH 2,00 du côté du réacteur en opposition au côté où le sol a été déposé. La lixiviation-adsorption du sol s'est alors poursuivie durant 2 h.

Le troisième essai (C) s'est aussi effectué d'une façon similaire à l'essai contrôle mais 200 g d'EC (sans traitement) ont été ajoutées avant le début de la lixiviation de la suspension de sol à pH 2,00 du côté du réacteur en opposition au côté où le sol a été déposé. La lixiviation-adsorption du sol s'est alors effectuée durant 4 h.

Le quatrième essai (D) s'est effectué d'une façon similaire à l'essai contrôle mais 200 g d'EC préalablement lavées trois fois à l'eau du robinet (pH proche de la neutralité) ont été ajoutées après 3 h de lixiviation de la suspension de sol à pH 2,00 du côté du réacteur en opposition au côté où le sol a été déposé. La lixiviation-adsorption du sol s'est alors poursuivie durant 3 h.

Le cinquième essai (E) s'est effectué d'une façon similaire à l'essai contrôle mais 200 g d'EC préalablement lavées trois fois à l'eau du robinet (pH proche de la neutralité) ont été ajoutées avant la lixiviation de la suspension de sol à pH 2,00 du côté du réacteur en opposition au côté où le sol a été déposé. La lixiviation-adsorption du sol s'est alors poursuivie durant 6 h.

Pour le sixième essai (F) 200 g d'EC préalablement lavées trois fois à l'eau du robinet (pH proche de la neutralité) ont été ajoutées dans le compartiment en opposition au côté où le sol a été déposé après 2 h de lixiviation de la suspension de sol à pH 2,00 puis retirées après 1 heure d'adsorption. Une autre portion d'EC lavées (200 g) a été rajoutés après deux autres heures de lixiviation du sol et également retirée après 1 heure d'adsorption.

Pour le septième essai (G) 240 g d'EC préalablement lavées trois fois à l'eau du robinet (pH proche de la neutralité) ont été ajoutées après 2 h de lixiviation de la suspension de sol à pH 2,00 en opposition au côté où le sol a été déposé. Les EC ont été ajoutés et retirés par fraction de 20 g à toutes les demi-h (30 min) durant 6 h de lixiviation-adsorption.

Dans tous les cas, le lixiviat a été séparé de la pulpe et de l'adsorbant par ajout d'une solution (1 g/L) de polymère E-10 (Ciba Specialty Chemicals Water Treatments, inc.) et filtration sur du papier Whatman # 4 (Whatman inc.).

Pour chacun des essais, des mesures de pH et métaux solubles ont été prises à toutes les 30 min durant la lixiviation-adsorption de chacun des côtés du réacteur (partie lixiviation et partie adsorption) et des échantillons solides (sol et adsorbant) ont été prélevés à la fin pour analyse des métaux et cations majeurs totaux. Enfin, des mesures de solides totaux et de volumes initiaux et finaux ont été effectuées afin de pouvoir établir des bilans de masse.

3,3,15 Système à contre-courant

Les essais à contre-courant ont été effectués avec 1 L de lixiviat acide de sol (LAS) préparé comme lors des essais précédents et 10 g d'EC (>1 000 µm). Les suspensions ont été agitées par une hélice en acier inoxydable (SS-316L) reliée à un agitateur Caframo RZR50 à température ambiante dans un bécher de 2 L de capacité. Après 1 heure d'agitation, les suspensions ont été filtrées sur des filtres Whatman no 4 (Whatman inc.). Des échantillons (chacun de 10 mL) ont été recueillis et filtrés à travers des filtres Whatman 934-AH. Les filtrats ont été gardés et retraités durant un total de cinq étapes consécutives d'adsorption (étapes 1 à 5). Les EC ont été séchées à 65°C durant une nuit et réutilisées durant un total de 5 étapes d'adsorption (étapes 1 à 5).

3,3,16 Récupération du plomb extrait de sol contaminé par adsorption sur des colonnes d'écaillés de cacao

Les lixiviats acides de sols (LAS) requis pour les essais d'adsorption sur des colonnes d'EC ont été préparés en suspendant des quantités appropriées de sol PAL dans de l'eau du robinet de manière à obtenir une concentration de pulpe de 10% (p/v). Les suspensions ont été effectuées dans une cuve en polypropylène de 40 L de capacité et ont été mélangées avec un agitateur Caframo RZR50 muni

d'une hélice en acier inoxydable (SS-316L) tournant à 500 rpm. Les suspensions ont été acidifiées à pH 2.0 avec HCl (4 N) (Réactif ACS, Fisher Scientifique). Après 2 h de lixiviation, des volumes de 1 mL d'une solution (1 g/L) de polymère anionique E-10 (Ciba Specialty Chemicals Water Treatments, inc.) par litre de pulpe ont été ajoutés aux suspensions et celles-ci ont été séparées par décantation. Les lixiviats (surnageants) obtenus ont ensuite été filtrés sur des membranes Whatman no. 4.

Une masse de 1 kg d'EC a été lavée à trois reprises dans des volumes de 10 L d'eau du robinet acidifiée à pH 2.0 avec HCl (4 N). Les EC ont été séchées pendant environ 18 h à 80°C, puis ont été tamisées. La fraction supérieure à 1.0 mm a été utilisée pour les essais d'adsorption. Aucun autre traitement n'a été appliqué aux EC.

Les 12 colonnes utilisées ont été conçues en Plexiglas de 0.64 cm d'épaisseur de paroi, de 3.82 cm de diamètre extérieur et de 120 cm de hauteur. Dans le cas de l'étude de l'effet de la charge hydraulique, le remplissage des huit colonnes utilisées a été réalisé avec 50 g de cacao (poids sec), ce qui permettait d'avoir une hauteur moyenne de cacao de 80 cm (densité apparente de l'adsorbant de 0.123 g/cm³).

En ce qui concerne les essais avec le système d'adsorption constitué de quatre colonnes disposées en série, des masses de 80 g de cacao ont été utilisées, pour une hauteur moyenne initiale de 100 cm d'adsorbants (densité apparente de l'adsorbant de 0.158 g/cm³).

Une hauteur de 5 cm de gravier a été ajoutée à la base des colonnes afin d'éviter le colmatage de l'entrée du système. De même, une hauteur de 5 cm de gravier a été placée sur le dessus des EC afin d'empêcher la remontée de l'adsorbant au cours des essais.

L'alimentation des colonnes était assurée par la base des colonnes (courant ascendant) de manière à assurer un meilleur contact du lixiviat à traiter avec les EC. Des pompes péristaltiques digitales Masterflex ont été utilisées pour l'alimentation en mode continu des colonnes. Les colonnes étaient fermées à la base et dans la partie supérieure par des bouchons visés en acrylique, lesquels étaient munis d'une ouverture par un petit tube.

En ce qui concerne le système de quatre colonnes disposées en série, celles-ci étaient raccordées par des conduites flexibles en Tygon reliant l'ouverture supérieure des colonnes et la base des colonnes.

Ce système hermétique permettait l'alimentation de tout le système avec une seule pompe reliée à la première colonne du système (colonne A). Des valves d'échantillonnage permettaient le prélèvement d'échantillons à la sortie de chaque colonne.

3,3,16,1 *Étude de l'effet de la charge hydraulique*

L'effet de la charge hydraulique a été étudié en alimentant les huit colonnes avec des débits de LAS différents soient de 2.0, 2.5, 5, 10, 20, 30, 40 et 50 mL/min. Le volume de LAS traité dans chaque colonne a varié entre 5 420 et 6 000 mL. Des échantillons de 10 mL ont été prélevés à chaque 20 min pour les analyses de plomb en solution.

3,3,16,2 *Essais de cycles d'adsorption-élution du plomb*

Quatre cycles complets d'adsorption-élution ont été effectués avec le système de quatre colonnes opérées en série. L'étape d'**adsorption** a été effectuée avec un débit d'alimentation des LAS de 40 mL/min. Les phases d'adsorption ont été menées jusqu'à ce que la concentration en plomb à l'effluent de la quatrième colonne soit approximativement équivalente (écart $\leq 5\%$) à la concentration en plomb de l'affluent du système. Ainsi, des volumes respectifs de 60.4, 35.1, 39.8 et 42.4 L de LAS ont été traités lors de chaque cycle de traitement.

Après chaque étape d'adsorption, une étape d'**élution** a été réalisée. L'élution comprenait d'abord l'addition pendant 3 h d'une solution d'acide chlorhydrique (1 N) à un débit de 40 mL/min. Par la suite, les colonnes ont subi une étape de **rinçage** pendant 1 h avec de l'eau distillée, suivi d'une période de **régénération** de 1 h par ajout d'eau distillée préalablement acidifiée à pH 2.0 avec de l'acide chlorhydrique. Un débit de 40 mL/min a également été utilisé pour le rinçage et la régénération des colonnes. Des échantillons de 10 mL ont été prélevés à la sortie de chacune des quatre colonnes opérées en série et ce, lors de chaque étape de chaque cycle.

3,4 Mesures analytiques

Pour l'ensemble des essais effectués au cours de ces travaux, les mesures de potentiel d'oxydo-réduction (POR) et de pH ont été prises sur un pH-mètre Fisher Acumet modèle 915 avec des électrodes Cole-Parmer à double-jonction, cellule de référence de type Ag/AgCl pour le pH et à bande de platine pour le POR.

Les échantillons recueillis pour la détermination du contenu en métaux et cations majeurs ont été acidifiés avec du HCl (5% v/v) et conservés à 4°C jusqu'aux analyses. De fait, les métaux et cations majeurs ont été dosés sous forme soluble directement dans les échantillons liquides ou à la suite d'une digestion dans le cas des échantillons solides. Les appareils de mesure qui ont été utilisés sont un ICP-AES de marque Varian, modèle Vista et un adsorption atomique SpectrAA 220FS de marque Varian, modèle Vista. Des contrôles de qualité ont été effectués avec des échantillons liquides certifiés (Étalon multi-éléments, numéro de catalogue 900-Q30-002, numéro de lot SC0019251, SCP Science, Lasalle, Québec) afin d'assurer la conformité de l'appareil de mesure (Tableau 33). De fait, lorsque l'analyse des échantillons liquides certifiés variait de plus de 10%, l'appareil de mesure a été recalibré jusqu'à l'obtention de résultats plus satisfaisants.

La méthode de digestion retenue pour les échantillons solides a été effectuée avec 0,5 g d'échantillon sec auquel a été ajouté du HNO₃, de l'acide fluorhydrique (HF) et de l'acide perchlorique (HClO₄), le tout étant repris dans une matrice à 5% HCl (méthode de digestion totale, APHA, 1995). Des échantillons certifiés de RTS-3 (Énergie, Mines et Ressources Canada, Centre canadien de la technologie des minéraux et de l'énergie (CANMET), Canadian Certified Reference Materials Project (CCRMP)) ont été digérés en parallèle afin de s'assurer de l'efficacité de la méthode de digestion (Tableau 34).

Tableau 33 Contrôle de qualité obtenu lors des analyses sur ICP-AES et Spectra AA des échantillons liquides certifiés

Éléments (mg/L)	ICP-AES		Spectra AA		Étalon 900-Q30-002
	Moyenne	Nb d'analyse	Moyenne	Nb d'analyse	Valeurs certifiées
Al	107,0 ± 6,5	129	-	-	99,00
Ca	127,4 ± 47,6	127	-	-	99,60
Cd	9,15 ± 0,94	129	-	-	10,02
Co	10,17 ± 0,40	80	-	-	9,92
Cr	10,24 ± 0,38	80	-	-	10,01
Cu	9,67 ± 0,55	129	-	-	9,92
Fe	98,95 ± 4,58	129	-	-	99,20
K	85,90 ± 4,81	80	-	-	99,50
Mg	114,1 ± 13,1	129	-	-	99,80
Mn	9,96 ± 0,35	80	-	-	9,95
Na	99,94 ± 8,99	80	-	-	99,50
Ni	9,79 ± 0,73	129	-	-	10,00
P	88,39 ± 21,95	76	-	-	99,50
Pb	9,19 ± 0,50	129	10,07 ± 0,62	130	9,93
S	100,0 ± 5,7	75	-	-	101,00
Zn	9,79 ± 0,66	129	-	-	9,95

Tableau 34 Contrôle de qualité obtenu lors des analyses sur ICP-AES des échantillons solides certifiés (mg/kg)

Éléments (mg/kg)	Digestion du RTS-3 et analyse sur ICP-AES		RTS-3 (CCRMP)
	Moyenne	Nb d'analyse	Certificat d'analyse
Al	39 000 ± 10 600	11	47 900 ± 1 700
Ca	19 000 ± 2 400	11	22 000 ± 900
Cd	9,6 ± 2,3	11	9,1 ± 1,6
Co	209 ± 25	8	260 ± 16
Cr	42 ± 7	8	75
Cu	2 860 ± 330	11	2 820 ± 90
Fe	203 600 ± 29 800	11	210 400 ± 6 600
K	3 670 ± 690	8	3 500
Mg	26 900 ± 4 700	11	24 500 ± 600
Mn	1 800 ± 150	8	2 000
Na	5 220 ± 520	8	5 100
Ni	71 ± 31	11	71 ± 13
P	409 ± 46	8	500
Pb	170 ± 30	11	146 ± 20
S	92 400 ± 12 800	8	99 800 ± 2 600
Zn	1 800 ± 190	11	1 850 ± 80

Le dosage des anions a été effectué avec un chromatographe ionique Dionex DX 300 avec une colonne AS14, une pré-colonne AG14 et un suppresseur AMMS-II. Une boucle d'injection de 20 µL a aussi été utilisée. Pour le dosage du NH₄⁺, une méthode du Lachat Quichemm 10-17-06-B a été adaptée en méthode manuelle et dosée avec un spectrophotomètre UV-visible Varian Cary 100 Bio.

3,5 Formules mathématiques

La concentration métallique dans les phases liquides est déterminée initialement (C_i) et après (C_f) équilibre (après 24 h d'adsorption). Les équations suivantes ont été utilisées afin de calculer le pourcentage de métaux fixés par l'adsorbant (q):

$$\text{Équation 29 } \% \text{ d'adsorption} = ((C_i - C_f) / C_i) * 100$$

$$\text{Équation 30 } q = ((C_i - C_f) / C_f) * (V/m)$$

où V est le volume de l'échantillon et m la quantité sèche d'adsorbant utilisée.

Certaines des données acquises sur le phénomène d'adsorption ont été utilisées pour déterminer des isothermes de Langmuir. La forme linéaire de cet isotherme est la suivante:

$$\text{Équation 31 } 1/q = 1 / q_{max} + 1 / (b q_{max} [C_e])$$

où C_e représente la concentration du métal dans la solution à l'équilibre, q_{max} est la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant à l'équilibre et b est la constante d'équilibre.

4 PERFORMANCE DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA RÉCUPÉRATION DE MÉTAUX TOXIQUES EN SOLUTION

Les connaissances acquises sur les phénomènes de fixation des métaux par des adsorbants en sont encore à l'enfance de l'art et les fastidieux travaux de recherche effectués sur des adsorbants facilement disponibles demeurent la base des découvertes majeures en ce qui a trait au potentiel des nouveaux matériaux étudiés (Volesky et Holan, 1995). À cet égard, les premiers essais effectués sur la récupération de métaux toxiques des lixiviats de sol ont tout d'abord été orientés vers la recherche de matériaux naturels susceptibles d'avoir de bonnes capacités d'adsorption en milieu très acide (pH 2,0) (Blais *et al.*, 2002a ; Fisct *et al.*, 2002). Ce chapitre traite de la capacité des écailles de cacao à récupérer les métaux toxiques contenu dans des solutions métalliques synthétiques et des effluents acides de décontamination des sols.

4,1 Sélection d'un adsorbant naturel apte à récupérer les métaux toxiques dans les effluents acides de décontamination des sols

La performance des adsorbants sélectionnés (écailles de cacao, vermiculite, pierres volcaniques, écorces de cèdre, écorces de pin, écorces de pruche), telle qu'étudiée en fioles d'erlenmeyers, est présentée dans cette section. De fait, les adsorbants sélectionnés sont mis en présence d'un lixiviat acide issu de la décontamination d'un sol (LAS) et ce, afin de déterminer lequel est le plus apte à capter les métaux en conditions naturelles (solution multi-métalliques, présence de beaucoup de sels minéraux, milieu très acide). En effet, la plupart des études antérieures et actuelles sur les capacités d'adsorption de composés naturels sont effectuées avec des solutions synthétiques mono-métalliques à des pH peu acides (> 3,0). Les résultats obtenus sont souvent forts intéressants mais ils ne permettent pas d'extrapoler le comportement d'un adsorbant donné en présence des conditions retrouvées lors de la lixiviation chimique d'un sol. Il apparaît donc plus intéressant de faire la démarche inverse c'est-à-dire de sélectionner un adsorbant selon son efficacité dans les conditions rencontrées lors de l'application d'un procédé standard de décontamination des sols (lixiviation à l'acide chlorhydrique à pH 2,0).

Hors donc, le Tableau 35 présente les variations du pH, du POR et des concentrations en métaux solubles après 24 h d'adsorption en présence de 20 g/L des différents matériaux évalués. Ces

résultats montrent que la présence d'EC fait augmenter sensiblement le pH du lixiviat à 3,00 après 24 h, alors que pour les écorces (pin, cèdre, pruche) le pH se situe entre 2,08 et 2,34. Cette augmentation du pH suggère un échange protonique avec ces matériaux végétaux. D'ailleurs, ce phénomène a été souvent observé avec des solutions acides où les fortes concentrations en protons tendent à compétitionner les cations métalliques pour la fixation sur les sites disponibles à la surface de ces matériaux (Cimino *et al.*, 2000). D'autre part, le POR décroît en présence de tous les adsorbants étudiés mais cette baisse est plus importante avec l'utilisation d'EC (POR = 307 mV). La diminution du POR peut être reliée à l'acrosissement du pH et/ou la fixation de certains cations métalliques. Enfin, le pH et le POR tendent à se stabiliser après 1 à 4 h d'agitation pour tous les adsorbants.

Tableau 35 Concentration des métaux en solution dans le lixiviat de sol (LAS) après 24 h d'adsorption avec 20 g/L d'adsorbants naturels

Adsorbants	pH	POR (mV)	Concentration des métaux en solution (mg/L)									
			Al	Ca	Cd	Cu	Fe	Mg	Ni	Pb	Zn	
<i>Lixiviat acide de sol (LAS)</i>	1,97	525	39,3	2 300	0,061	3,91	11,2	139	0,237	28,4	10,04	
Écailles de cacao	3,00	307	19,8	2 000	0,059	1,31	9,0	247	0,232	2,7	8,69	
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	0,02	7	1,1	70	0,003	0,02	0,1	5	0,013	0,2	0,35	
Vermiculite	2,05	428	29,9	2 130	0,060	3,69	21,0	191	0,228	25,9	9,47	
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	0,03	5	1,0	80	0,004	0,10	1,2	8	0,007	1,3	0,29	
Pierres volcaniques	1,95	517	41,5	2 270	0,058	3,84	10,7	140	0,236	27,5	9,85	
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	0,02	5	1,3	70	0,004	0,13	0,1	3	0,009	0,9	0,34	
Écorces de pin	2,08	409	38,0	2 280	0,057	3,26	11,3	146	0,217	20,0	9,73	
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	0,06	13	1,4	100	0,002	0,13	0,3	4	0,013	2,1	0,38	
Écorces de cèdre	2,12	390	33,3	2 370	0,058	2,22	11,4	143	0,227	12,5	9,48	
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	0,03	9	2,1	80	0,005	0,20	0,2	2	0,013	1,4	0,40	
Écorces de pruche	2,34	390	38,8	2 440	0,060	2,92	12,4	146	0,219	16,8	9,74	
	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	±	
	0,41	22	2,5	150	0,004	0,37	1,9	7	0,019	2,5	0,44	

D'autre part, les concentrations en métaux solubles dans le lixiviat de sol sont modifiées de façon significative en présence de certains matériaux. Ainsi, les pierres volcaniques n'ont aucun effet sur le contenu métallique du lixiviat et les rendements d'enlèvement sont inférieurs à 5% pour tous les métaux étudiés. La vermiculite permet une certaine diminution du contenu en Al (24%) du lixiviat avec un accroissement du Mg (37%) et du Fe (88%). Ces deux derniers éléments sont néanmoins des constituants importants de la vermiculite qui est composée principalement de silicates de magnésium-aluminium-fer (Windholz *et al.*, 1983). De plus, la présence de vermiculite n'induit pas un abaissement significatif de la concentration des autres éléments (Ca, Cd, Cu, Ni, Pb et Zn) retrouvés dans le lixiviat de sol.

Les écorces de pin, de cèdre et de pruche lorsque ajoutées au lixiviat, font diminuer de façon sensible les concentrations en cuivre (respectivement 17%, 43% et 25%) et en plomb (respectivement 30%, 56% et 41%) du lixiviat de sol. De même, les écorces de cèdre induisent un léger enlèvement de l'Al (15%). Par contre, ces écorces (pin, cèdre, pruche) n'ont aucun effet notable sur l'enlèvement des autres cations (efficacité d'enlèvement inférieur à 10%). Ces résultats sont assez similaires à ceux obtenus par d'autres chercheurs qui ont observés un impact important des pH acides sur la capacité de fixation des écorces. Ainsi, Gaballah *et al.* (1997) ont trouvé que des pH entre 4,0 et 7,0 permettaient d'obtenir une meilleure récupération du Cu. De même, Kumar et Dara (1980) ont déterminé que des pH entre 4,0 et 7,0 permettaient une meilleure fixation du Cu (72-76%, C_i : 40 mg/L) et du Pb (90-96%, C_i : 110 mg/L). Néanmoins, les résultats obtenus avec le lixiviat acide de sol (LAS) montrent que les écorces de cèdre peuvent constituer un matériel naturel intéressant pour enlever les métaux lourds, particulièrement dans le cas du Cu et du Pb, contenus dans des solutions très acides (pH < 2.0).

Pour leur part, les EC permettent d'obtenir un plus grand enlèvement en Al (50%), Cu (67%), Fe (20%) et Pb (91%) du LAS que les autres adsorbants étudiés. De plus, un accroissement important de la concentration en Mg (77%) est observé en présence d'EC. Ce dernier aspect semble suggérer un mécanisme de fixation des métaux lourds sur les EC par un procédé d'échange cationique. À cet égard, les EC contiennent généralement 3% d'azote, 1% de phosphore, 1% de potassium et des quantités appréciables de Mg et de Ca (Greenwood-Barton, 1965).

Par ailleurs, les capacités de fixation du Pb par les divers adsorbants ont aussi été évalués. Ainsi, la capacité de fixation du plomb mesurée lors de ces tests est de 1,28 mg/g d'EC, de 0,12 mg/g de vermiculite, de 0,05 mg/g de pierres volcaniques, de 0,58 mg/g d'écorces de pin, de 0,80 mg/g d'écorces de cèdre et de 0,42 mg/g d'écorces de pruche. Les EC sont également plus efficaces pour enlever l'Al (0,98 mg/g), le Cu (0,13 mg/g), le Fe (0,11 mg/g) et le Zn (0,07 mg/g) que les autres matériaux étudiés quoique les rendements soient plutôt faibles dans le cas du Fe (19,6%) et du Zn (13,4%).

D'autre part, la Figure 7 illustre la cinétique d'adsorption du plomb sur une période de 24 h pour l'ensemble des adsorbants étudiés. En fait, un équilibre est atteint après 4 h pour tous les matériaux étudiés à l'exception des écorces de pin qui semblent réagir plus lentement.

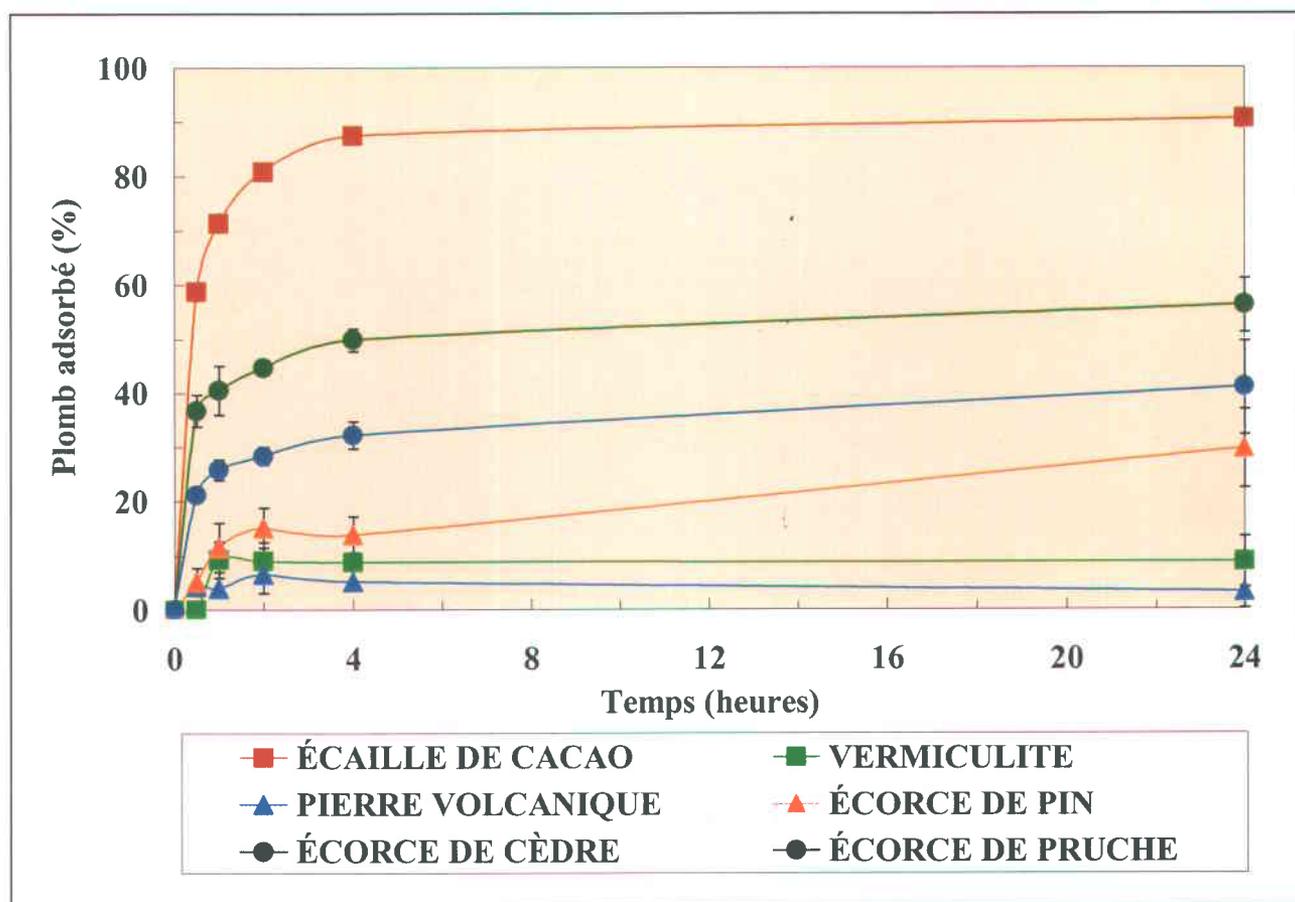


Figure 7 Enlèvement du plomb lors de l'étude des performances des divers adsorbants

4,2 Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux contenus dans des solutions synthétiques et des lixiviats de sols

Les travaux présentés précédemment montrent que les écailles de cacao constituent un adsorbant naturel intéressant pour récupérer les métaux toxiques des effluents acides de décontamination des sols. Par contre, ces essais n'apportent que très peu d'informations sur la sélectivité des écailles de cacao envers les divers cations métalliques. En effet, certains adsorbants peuvent fixer la majorité des métaux lourds sans priorité spécifique, alors que d'autres peuvent être plus ou moins sélectifs envers certains métaux (Hosea *et al.*, 1986; Volesky et Kuyucak, 1988). Cette section traite donc de façon spécifique des affinités des écailles de cacao envers différents cations métalliques contenus dans des solutions mono-métalliques (un seul cation métallique), multi-métalliques (10 cations métalliques) et des lixiviats de sol PAL (10 cations métalliques mesurés et d'autres non-mesurés).

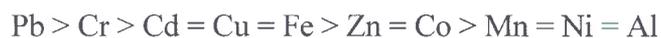
4,2,1 Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux présents dans des solutions acides contenant un seul métal (SSM)

Les EC peuvent avoir des affinités plus fortes envers certains cations métalliques qu'envers d'autres. Des travaux ont donc été effectués avec des solutions synthétiques acides contenant un seul cation métallique (0,25 mM Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) à la fois.

À cet égard, le Tableau 36 et la Figure 8 présentent l'enlèvement des métaux de solutions mono-métalliques par différentes quantités d'EC après 24 h de contact. Ces résultats montrent une préférence marquée des EC envers le Pb. En fait, l'utilisation de 40 g/L d'EC produit un enlèvement du Pb de 94% comparativement à 0% pour l'Al, 82% pour le Cd, 52% pour le Co, 63% pour le Cr, 61% pour le Cu, 50% pour le Fe, 59% pour le Mn, 45% pour le Ni et 61% pour le Zn.

En terme de capacité de fixation par l'adsorbant, les meilleurs résultats sont généralement obtenus lorsque les plus petites quantités (5 g/L) d'EC sont utilisées car il y a alors saturation de l'adsorbant (beaucoup de métaux pour peu d'adsorbant) : 1,8 μ moles de Cd, 2,9 μ moles de Co, 3,1 μ moles de Cr, 7,4 μ moles de Cu, 18,9 μ moles de Fe, 1,1 μ moles de Mn, 2,8 μ moles de Ni, 25,0 μ moles de Pb et 0,1 μ moles de Zn par gramme d'EC.

À partir de ces résultats, il est possible d'établir une séquence préférentielle de fixation des métaux sur les EC avec la sélectivité molaire de chacun des cations métalliques en comparaison avec le Pb. Cette séquence se décrit de la façon suivante :



Même si les mécanismes physiques et/ou chimiques régissant cette ordre sont très difficiles à identifier (pas de corrélation avec la série de Irving-Wallace ou les pK de dissociation entre autres), ces résultats sont néanmoins cohérents avec ceux obtenus par Gaballah et Kilbertus (1995). Ainsi lors de leurs essais avec des solutions de pH inférieurs à 3.0 mises en contact avec des écorces de bois modifiées, le Pb^{2+} a été enlevé préférentiellement au Cu^{2+} et au Zn^{2+} . De même, Al-Asheh et Duvnjak (1998) ont observé une séquence d'enlèvement allant du Cu^{2+} au Cd^{2+} et au Ni^{2+} en utilisant des écorces de pin comme adsorbant.

Tableau 36 Concentration en métal dans la solution synthétique mono-métallique (SSM) après 24 h de contact avec différentes quantités d'écaïlles de cacao

Écaïlles de cacao		Concentration du métal en solution en mg/L (mM)									
(g/L)	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
<i>Initial</i>	7,66 ± 0,14 (0,284)	25,66 ± 0,62 (0,228)	15,11 ± 0,12 (0,257)	14,42 ± 0,13 (0,258)	16,68 ± 0,17 (0,262)	13,97 ± 0,22 (0,250)	13,11 ± 0,15 (0,238)	13,98 ± 0,18 (0,238)	48,41 ± 1,04 (0,234)	14,72 ± 0,50 (0,225)	
5	6,52 ± 0,08 (0,242)	24,67 ± 0,64 (0,220)	14,27 ± 0,15 (0,242)	12,62 ± 0,31 (0,243)	14,34 ± 0,42 (0,226)	8,72 ± 0,03 (0,156)	12,81 ± 0,13 (0,233)	13,16 ± 0,08 (0,224)	22,50 ± 1,03 (0,109)	14,68 ± 0,02 (0,224)	
10	5,84 ± 0,18 (0,216)	19,66 ± 0,44 (0,175)	12,38 ± 0,44 (0,210)	8,63 ± 0,08 (0,166)	12,06 ± 0,37 (0,190)	7,75 ± 0,58 (0,139)	11,75 ± 0,28 (0,214)	11,64 ± 0,17 (0,198)	7,20 ± 1,21 (0,035)	12,11 ± 0,10 (0,185)	
15	6,24 ± 0,13 (0,231)	10,30 ± 0,21 (0,092)	9,96 ± 0,75 (0,169)	4,32 ± 0,18 (0,083)	9,15 ± 0,09 (0,144)	6,81 ± 0,10 (0,122)	9,16 ± 0,18 (0,167)	9,21 ± 0,09 (0,157)	2,84 ± 0,11 (0,014)	8,58 ± 0,26 (0,131)	
20	6,73 ± 0,09 (0,250)	6,83 ± 0,18 (0,061)	9,22 ± 0,20 (0,157)	3,65 ± 0,11 (0,070)	7,43 ± 0,05 (0,117)	6,43 ± 0,01 (0,115)	7,12 ± 0,16 (0,129)	7,97 ± 0,12 (0,136)	2,49 ± 0,04 (0,012)	6,71 ± 0,09 (0,103)	
30	7,44 ± 0,32 (0,276)	5,13 ± 0,34 (0,046)	7,48 ± 0,29 (0,127)	4,27 ± 0,13 (0,082)	6,90 ± 0,07 (0,109)	6,07 ± 0,31 (0,109)	5,73 ± 0,20 (0,104)	7,63 ± 0,29 (0,130)	2,62 ± 0,15 (0,013)	5,84 ± 0,10 (0,089)	
40	7,77 ± 0,13 (0,288)	4,63 ± 0,06 (0,041)	7,26 ± 0,33 (0,123)	5,04 ± 0,21 (0,097)	6,58 ± 0,06 (0,104)	7,00 ± 0,31 (0,125)	5,37 ± 0,08 (0,098)	7,65 ± 0,00 (0,130)	2,88 ± 0,10 (0,014)	5,79 ± 0,17 (0,088)	

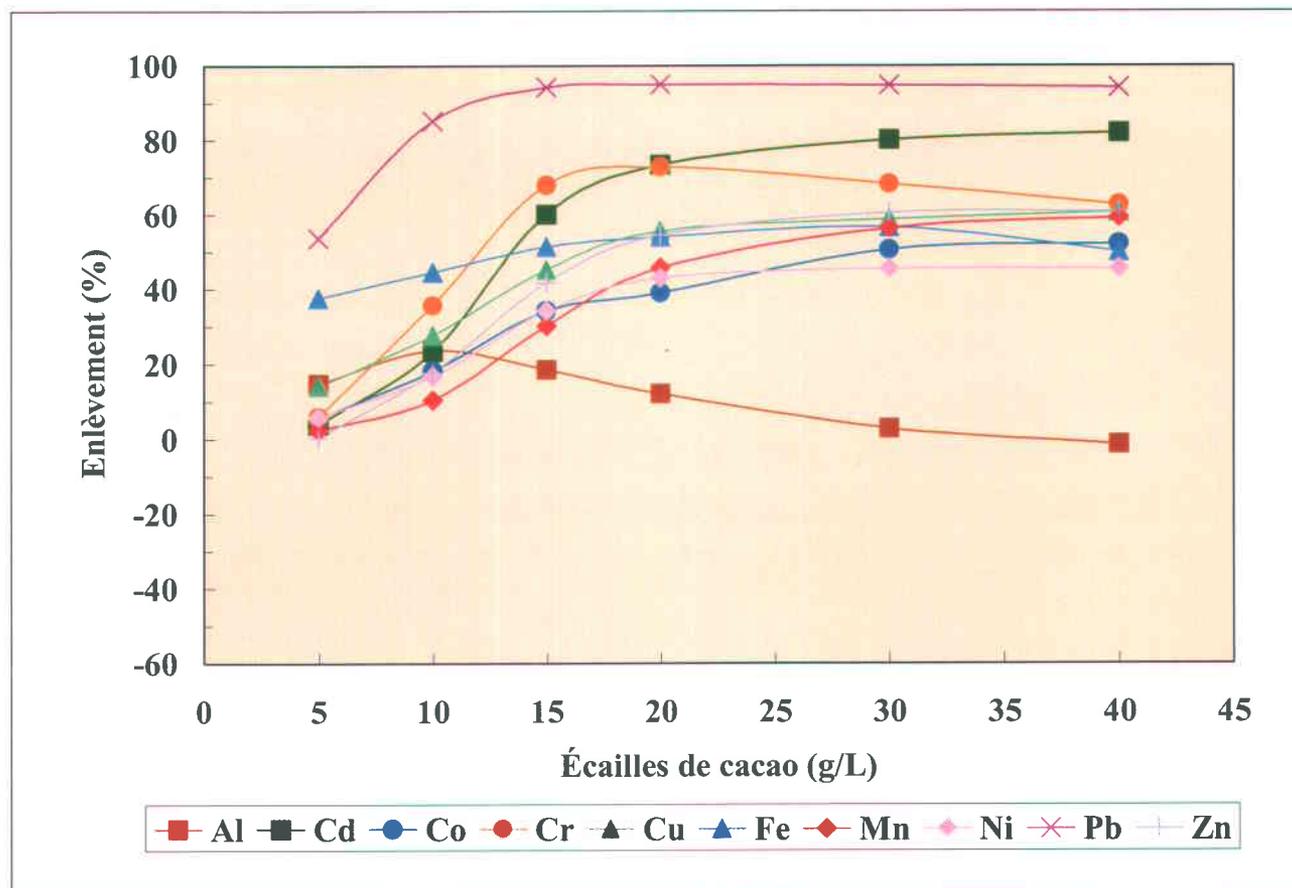


Figure 8 Enlèvement des métaux des solutions synthétiques mono-métalliques par les écailles de cacao

D'autre part, la fixation des cations métalliques à la surface des adsorbants est souvent associée avec la libération d'autres cations comme le Na, le Ca, le Mg et le K (Stumm et Morgan, 1996). En fait, les phénomènes de fixation de métaux étudiés par de nombreux chercheurs peuvent être expliqués à la fois par des procédés d'adsorption et d'échange ionique. L'expression échange-ionique définit le remplacement d'un ion fixé par un autre.

Dès lors, le Tableau 37 et le Tableau 38 montrent le comportement des protons, du Ca, du K, du Mg et du Na en présence de quantités variables d'EC pour une solution acide contrôle (SAC) dépourvue de métaux (Tableau 37) et une solution acide contenant uniquement du Pb (SSL) (Tableau 38). Ces résultats montrent que la présence d'une solution acide avec un (SSL) ou plusieurs métaux (SMM et LAS) ou sans métaux (SAC) induit par les EC une consommation des protons (Figure 9). En fait,

après une période de 24 h de contact entre les EC et les solutions synthétiques monométalliques, il y a toujours une augmentation du pH proportionnelle à la quantité d'adsorbant utilisée (un pH final de $4,13 \pm 0,01$ pour les essais effectués avec 40 g/L d'EC et un pH de $2,19 \pm 0,02$ pour les essais avec 5 g/L d'adsorbant). Quant à elle, la solution acide contrôle (sans cations métalliques) produit un accroissement similaire du pH pour les mêmes quantités d'EC. De même, l'addition d'EC à une solution légèrement acide (pH initial de 5,35) a aussi induit une augmentation du pH à 6,10 ce qui semble confirmer la présence de groupements anioniques à la surface de ce matériel.

Tableau 37 Bilan massique entre les cations fixés et libérés par les écailles de cacao dans la solution acide contrôle (SAC)

Écailles de cacao (g/L)	Cations fixés (mÉquivalent)		Cations libérés (mÉquivalent)				R f/l ¹	
	H ⁺	Pb ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	Tous	sans K ⁺ - Na ⁺
5	3,97	0,00	0,85	2,67	2,12	0,04	0,70	1,34
	±	±	±	±	±	±		
10	0,98	0,00	0,08	0,07	0,04	0,00	0,79	1,65
	±	±	±	±	±	±		
15	8,30	0,00	1,10	5,48	3,93	0,06	0,72	1,71
	±	±	±	±	±	±		
20	0,95	0,00	0,05	0,17	0,11	0,01	0,58	1,50
	±	±	±	±	±	±		
30	9,50	0,00	1,03	7,53	4,54	0,07	0,45	1,29
	±	±	±	±	±	±		
40	0,94	0,00	0,09	0,37	0,54	0,00	0,36	1,04
	±	±	±	±	±	±		
40	9,79	0,00	0,87	10,17	5,66	0,10	0,36	1,04
	±	±	±	±	±	±		
40	0,00	0,00	0,04	0,19	0,06	0,01	0,36	1,04
	±	±	±	±	±	±		
40	9,91	0,00	0,86	14,12	6,82	0,12	0,36	1,04
	±	±	±	±	±	±		
40	0,98	0,00	0,02	0,32	0,19	0,01	0,36	1,04
	±	±	±	±	±	±		
40	9,94	0,00	1,03	18,19	8,53	0,16	0,36	1,04
	±	±	±	±	±	±		
40	0,98	0,00	0,02	0,22	0,23	0,01	0,36	1,04
	±	±	±	±	±	±		

¹ Ratios entre les cations fixés et libérés.

Tableau 38 Bilan massique entre les cations fixés et libérés par les écailles de cacao dans la solution monométallique de Pb (SSL)

Écailles de cacao (g/L)	Cations fixés (mÉquivalent)		Cations libérés (mÉquivalent)				R f/l1	
	H+	Pb2+	Ca2+	K+	Mg2+	Na+	Tous	sans K+ - Na+
5	2,76	0,25	0,84	2,80	2,21	0,06	0,51	0,90
	±	±	±	±	±	±		
	0,95	0,01	0,02	0,14	0,01	0,01		
10	6,69	0,40	1,14	5,48	4,12	0,07	0,66	1,27
	±	±	±	±	±	±		
	0,95	0,01	0,02	0,19	0,05	0,00		
15	9,02	0,44	1,16	7,98	5,66	0,09	0,64	1,32
	±	±	±	±	±	±		
	0,95	0,00	0,00	0,26	0,07	0,00		
20	9,57	0,44	0,92	9,82	6,19	0,08	0,59	1,35
	±	±	±	±	±	±		
	0,95	0,00	0,01	0,26	0,06	0,00		
30	9,82	0,44	0,93	14,21	7,68	0,11	0,45	1,14
	±	±	±	±	±	±		
	0,98	0,00	0,02	0,44	0,09	0,00		
40	9,88	0,44	0,93	16,94	8,53	0,13	0,39	1,04
	±	±	±	±	±	±		
	0,98	0,00	0,01	0,13	0,02	0,01		

Ratios entre les cations fixés et libérés

Par contre, ces élévations de pH sont contraires aux résultats obtenus par Al-Asheh et Dujnjak (1999). Ainsi, ces chercheurs ont notés que les pH finaux de solutions peu-acides (pH initial de 4,0) lorsque mises en contact avec des écorces de pin ou de la mousse de tourbe comme matériel adsorbant avaient une tendance à décroître de 1 à 2 unités logarithmiques. De même, Randall *et al.* (1975) ont mentionné que les acides tanniques contenus dans les écorces de pin agissent comme des résines échangeuses d'ions de faible acidité où deux atomes d'hydrogènes sont libérés pour chaque cation métallique divalent fixés par l'adsorbant. Selon d'autres chercheurs, les conditions très acides induisent souvent une compétition entre les protons et les cations métalliques pour les sites de fixation disponibles à la surface des adsorbants naturels (Tee et Khan, 1988).

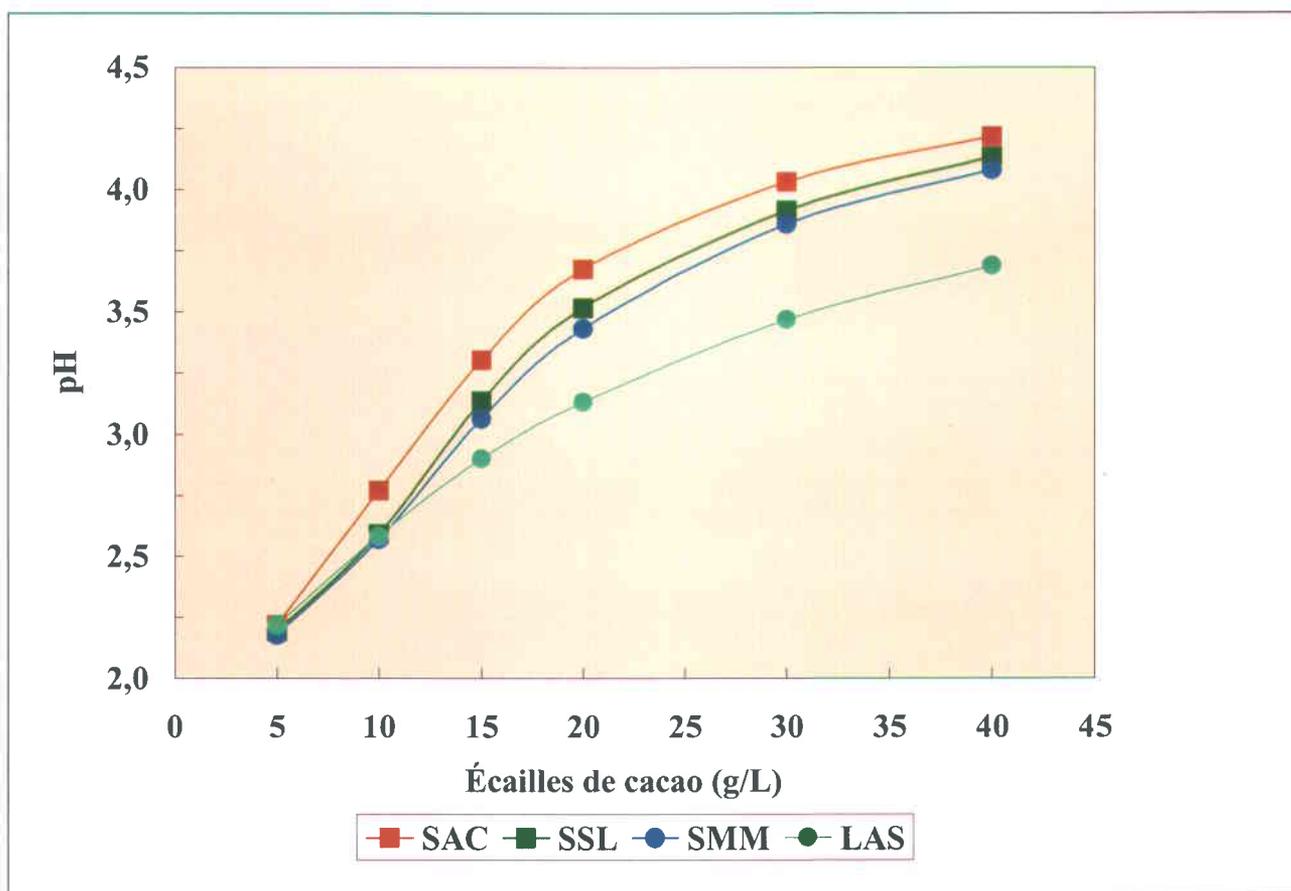


Figure 9 Variation du pH lorsque différentes solutions acides sont en contact avec différentes quantités d'écailles de cacao

D'autre part, Greenwood-Barton (1965) a mentionné que la présence de conditions oxydantes induit la transformation des polyphénols contenus dans les EC en polyphénoquinones ce qui provoque une grande mobilité des protons. Cette dernière observation peut expliquer l'accroissement du pH observé quand des solutions acides sont mises en contact avec des EC (Figure 9).

Le Tableau 37 et le Tableau 38 montrent également une libération de cations (Ca, K, Na, Mg) en quantité plus importante que la quantité de protons et de Pb fixés. Ces résultats sont indépendants de la solution étudiée (SAC ou SML). Ainsi, le ratio entre les ions fixés et libérés (R f/l) pour la solution acide contrôle (SAC) en contact avec 5 g/L d'EC est de 0,70 alors que celui-ci est de 0,36 pour 40 g/L d'EC. Par contre, en présence de Pb (SML), ces ratios sont de 0,51 avec 5 g/L d'EC et de 0,39 avec 40 g/L.

À cet égard, un ratio de 1 entre les ions fixés et libérés indique un échange ionique effectif à 100% alors qu'un ratio supérieur à 1 implique la présence d'autres mécanismes comme la formation de complexes. Finalement, un ratio inférieur à 1 peut provenir de la dissolution naturelle des minéraux de Ca, Na, Mg et K dans des milieux très acides. Dès lors, en prenant en considération la dissolution naturelle du K et du Na dans les milieux très acides, un autre ratio a été calculé entre les ions fixés et libérés. Ce ratio montre une fixation des protons supérieure à la libération du Ca et du Mg pour la solution acide contrôlée. Donc, il ne semble pas que la fixation des protons soit totalement reliée à un procédé d'échange ionique. Par ailleurs, les mêmes ratios ont été calculés pour la solution monométallique de Pb et ceux-ci semblent plus proches de 1.

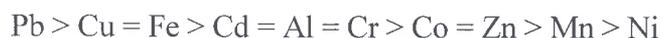
Ces résultats peuvent s'expliquer par une compétition partielle entre les protons et les autres cations (Ca, Mg, K et Na) pour les sites disponibles à la surface des EC. Lorsqu'un cation métallique (en l'occurrence le Pb) est ajouté à la solution acide une nouvelle compétition s'instaure entre les protons et les cations métalliques mais cette compétition n'influence pas ou très peu la libération des autres cations (Ca, Mg, K et Na). En fait, le Tableau 38 montre que les protons et le Pb compétitionnent réellement pour les sites disponibles à la surface des EC parce que moins de protons sont fixés lorsqu'il y a peu d'EC (5 à 10 g/L). En présence de quantité suffisante d'EC (≥ 15 g/L), il y a suffisamment de sites présents pour permettre à la fois la fixation des métaux et des protons. La libération observée des autres cations (Ca, Mg, K et Na) peut être tout simplement reliée à la dissolution du matériel carboné ou peut aussi être accentuée par des phénomènes d'échange ionique. À ce stade, il n'est pas possible de statuer de façon définitive sur le mécanisme exact de fixation des métaux sur les EC (cet aspect sera discuté plus en détail au Chapitre 7).

4,2,2 Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux présents dans des solutions acides contenant plusieurs métaux (SMM)

La capacité des EC à fixer des cations métalliques peut aussi être fortement influencée par une compétition entre les différents cations métalliques pour les sites de fixation disponibles à la surface de l'adsorbant. De fait, la présence d'autres ions en solution complique l'évaluation du système d'adsorption selon la façon dont les nouvelles espèces en solution interagissent entre elles et avec l'adsorbant de sorte qu'une réelle connaissance des phénomènes en cours peut être extrêmement difficile à acquérir (Volesky et Holan, 1995).

Le Tableau 39 et la Figure 10 montrent les résultats obtenus lors des essais effectués avec une solution synthétique multi-métalliques (0,25 mM Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) en présence de quantités croissantes d'EC. Ces résultats indiquent que l'enlèvement du Pb n'est pas affecté par la présence des autres cations métalliques. En fait, avec 40 g/L d'EC, 95% du Pb est enlevé de la solution ce qui est de beaucoup supérieur à l'enlèvement des autres cations métalliques (15% Al, 81% Cd, 57% Co, 53% Cr, 70% Cu, 45% Fe, 53% Mn, 50% Ni, 64% Zn). D'ailleurs, ces résultats sont assez similaires à ceux obtenus lors des essais avec les solutions synthétiques mono-métalliques (Tableau 36). Ainsi, l'enlèvement du Cr décroît de 10% en présence des autres cations métalliques, l'enlèvement de l'Al s'accroît de 16%, celui du Cu augmente de 9% alors que celui du Mn décroît de 7% tandis que l'enlèvement des autres cations métalliques n'est modifié que de 5% ou moins.

De plus, les capacités des EC à enlever les cations métalliques sont très proches de celles retrouvées lors des essais avec les solutions synthétiques mono-métalliques. Dès lors, la séquence préférentielle de fixation des cations métalliques a pu être établie comme suit :



soit, une séquence similaire à celle retrouvée avec les solutions synthétiques mono-métalliques.

Tableau 39 Concentration en métaux dans la solution multi-métallique (SMM) après 24 h de contact avec différentes quantités d'écaillés de cacao

Écaillés de cacao		Concentration du métal en solution en mg/L (mM)									
(g/L)	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
<i>Initial</i>	6,12 ± 0,24 (0,227)	24,84 ± 0,18 (0,221)	15,25 ± 0,06 (0,259)	13,00 ± 0,06 (0,250)	15,78 ± 0,08 (0,248)	13,78 ± 0,23 (0,247)	13,11 ± 0,23 (0,238)	12,21 ± 0,06 (0,208)	48,04 ± 0,33 (0,232)	14,83 ± 0,07 (0,227)	
5	5,38 ± 0,20 (0,199)	24,78 ± 0,29 (0,220)	15,21 ± 0,12 (0,258)	12,66 ± 0,15 (0,243)	13,16 ± 0,16 (0,207)	8,74 ± 0,34 (0,157)	13,12 ± 0,06 (0,239)	12,18 ± 0,06 (0,207)	21,83 ± 0,89 (0,105)	15,50 ± 0,19 (0,237)	
10	3,78 ± 0,16 (0,140)	21,07 ± 0,51 (0,187)	13,70 ± 0,25 (0,232)	9,28 ± 0,20 (0,190)	9,28 ± 0,11 (0,146)	5,49 ± 0,37 (0,098)	12,20 ± 0,35 (0,222)	10,80 ± 0,09 (0,184)	5,59 ± 0,51 (0,027)	13,51 ± 0,55 (0,207)	
15	3,16 ± 0,01 (0,117)	14,61 ± 0,19 (0,130)	11,68 ± 0,22 (0,198)	6,12 ± 0,19 (0,118)	7,03 ± 0,16 (0,111)	3,29 ± 0,58 (0,059)	11,36 ± 0,16 (0,206)	9,01 ± 0,07 (0,154)	2,47 ± 0,20 (0,012)	10,60 ± 0,16 (0,162)	
20	3,37 ± 0,06 (0,125)	9,40 ± 0,16 (0,084)	9,40 ± 0,08 (0,160)	4,99 ± 0,04 (0,096)	5,72 ± 0,01 (0,090)	4,38 ± 0,32 (0,078)	9,55 ± 0,03 (0,174)	7,39 ± 0,01 (0,126)	2,22 ± 0,06 (0,011)	7,89 ± 0,33 (0,121)	
30	4,18 ± 0,45 (0,155)	5,53 ± 0,06 (0,049)	7,54 ± 0,88 (0,178)	5,70 ± 0,54 (0,110)	5,29 ± 0,78 (0,083)	5,52 ± 0,45 (0,099)	7,49 ± 0,77 (0,136)	6,51 ± 0,35 (0,111)	2,42 ± 0,02 (0,012)	6,81 ± 0,48 (0,104)	
40	5,20 ± 0,16 (0,193)	4,70 ± 0,13 (0,042)	6,59 ± 0,02 (0,112)	6,09 ± 0,08 (0,117)	4,82 ± 0,04 (0,076)	7,63 ± 0,45 (0,137)	6,20 ± 0,10 (0,113)	6,07 ± 0,03 (0,103)	2,50 ± 0,14 (0,012)	5,39 ± 0,06 (0,082)	

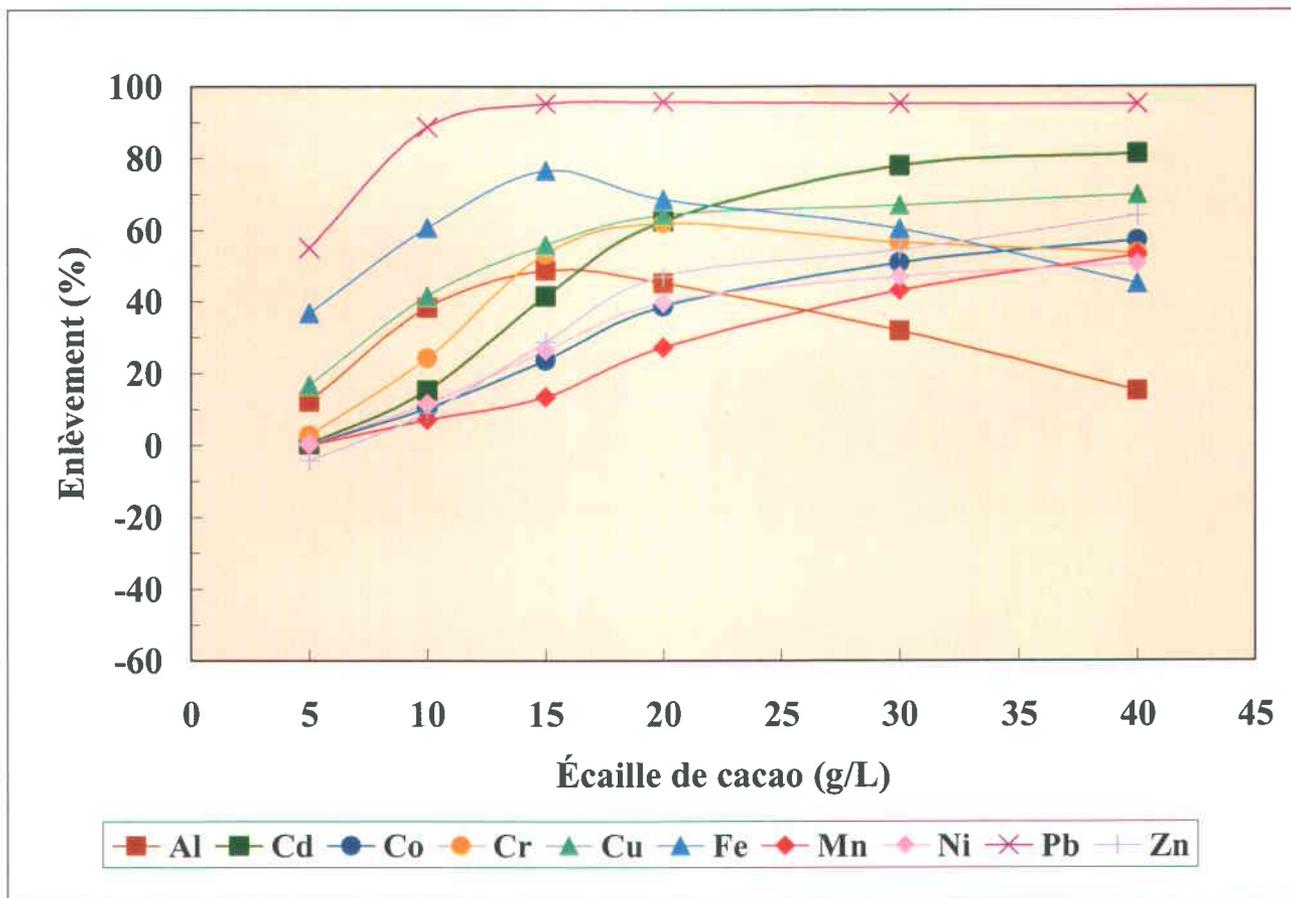


Figure 10 Enlèvement métallique dans la solution synthétique multi-métallique après 24 h de contact avec différentes quantités d'écaillés de cacao

D'autre part, la Figure 11 montre la cinétique de fixation des cations métalliques sur les EC au cours d'une période de 24 h. Ces courbes montrent que la fixation métallique est très rapide dans tous les cas (à l'exception du Fe) car la majorité des métaux sont fixés en moins de 2 h. Cette caractéristique est évidemment très importante du point de vue pratique, car un temps de contact court est requis pour diminuer la capacité (dimensions) des systèmes d'adsorption qui pourraient être utilisés pour le traitement d'effluents avec les EC.

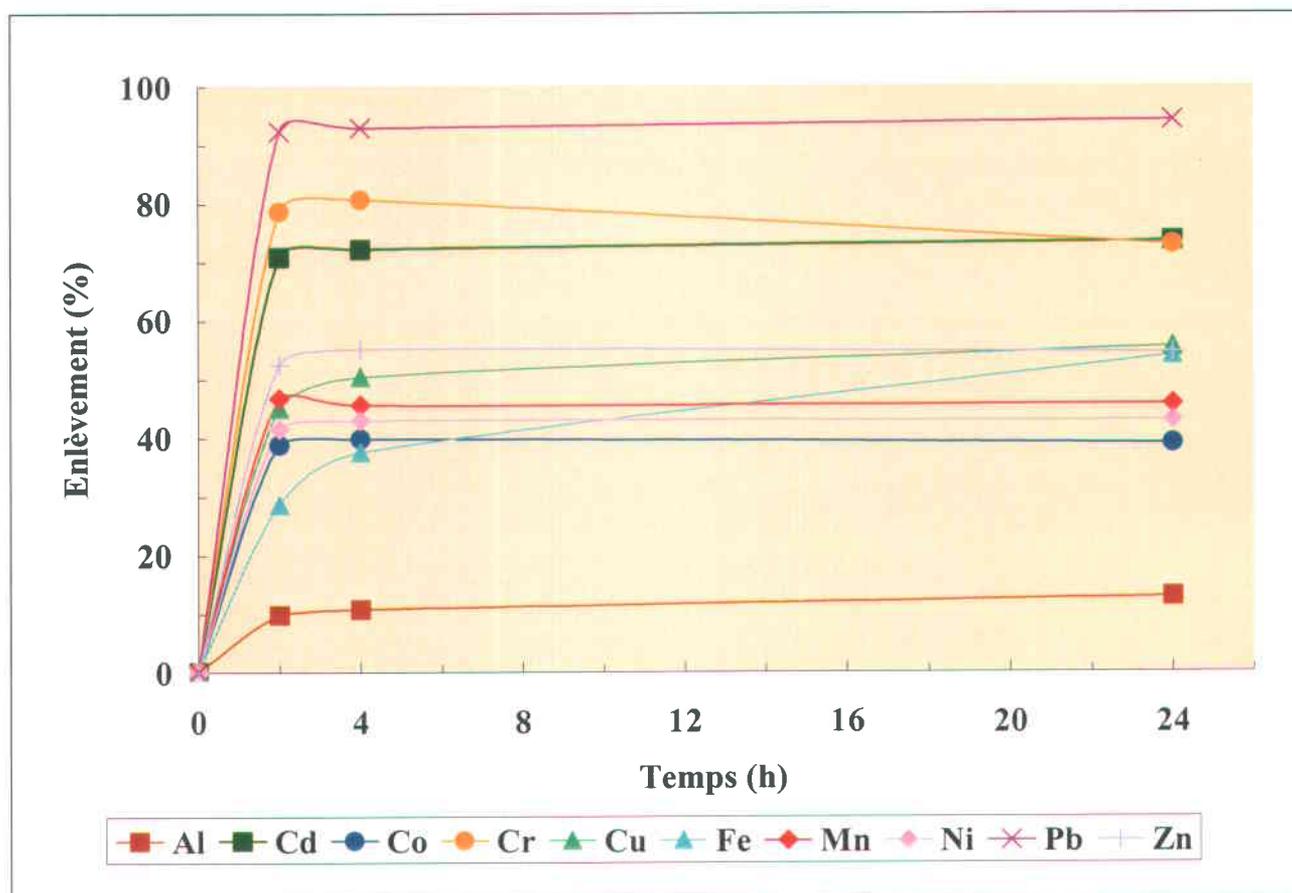


Figure 11 Cinétique d'enlèvement des cations métalliques dans la solution synthétique multi-métallique avec 20 g/L d'écaillés de cacao

Pour le fer, un léger accroissement de la fixation de ce dernier sur les EC est observé après cette période de temps. L'oxydation des ions ferreux (Fe^{2+}) en ions ferriques (Fe^{3+}), qui sont habituellement plus fortement adsorbés sur une biomasse que les ions ferreux, peut expliquer cette différence par rapport aux autres cations métalliques.

Ces observations sont conformes avec d'autres travaux qui ont montré que la plupart des adsorptions métalliques s'effectuent dans les premiers 5 à 15 min de contact solide-liquide (Kuyucak et Volesky, 1989a, b) alors qu'une fixation résiduelle et plus lente de métal est également souvent observé (Tsezos et Volesky, 1981). Ce dernier élément pouvant suggérer l'implication d'un deuxième mécanisme de fixation différent du premier (Volesky et Holan, 1995).

4,2,3 Sélectivité des écailles de cacao envers les métaux présents un lixiviat de sol (LAS)

Les précédents essais effectués sur la sélectivité des EC envers les métaux contenus dans des solutions très acides se sont limités à des solutions synthétiques dont la composition a été soigneusement contrôlée (sélection et concentration des cations métalliques, minimalisation des anions et cations non-métalliques, absence de composés organiques naturels). Par contre, en conditions naturelles, les lixiviats issus de la décontamination des sols auront une composition très diverses selon les contaminants retrouvés dans ces matrices et il est possible que la sélectivité des EC envers les cations métalliques soit alors modifiée. Des travaux ont donc été effectués avec un lixiviat acide provenant de la lixiviation chimique d'un sol.

Ces résultats présentés au Tableau 40 montrent que la préférence des EC envers le Pb ne décroît pas malgré la présence des multiples composés qui peuvent être retrouvés dans le lixiviat de sol. En fait, un enlèvement de 93% du Pb est obtenu avec 40 g/L de Pb comparativement à 64% pour le Cu. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues avec les solutions synthétiques monométalliques et multimétalliques. Parallèlement, l'enlèvement du Mn (4%) et du Zn (27%) semblent avoir chuté. Enfin, une légère augmentation de l'enlèvement de l'Al (55%) et du Fe (66%) toujours avec 40 g/L est observée. Cet accroissement peut aussi provenir de la formation de complexes avec les acides humiques normalement retrouvés dans les sols et potentiellement solutilisés lors de la lixiviation chimique de ce dernier.

Tableau 40 Concentration en métaux dans le lixiviat acide de sol (LAS) après 24 h de contact avec différentes quantités d'écaillés de cacao

Écaillés de cacao		Concentration du métal en solution en mg/L (mM)									
(g/L)	Al	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn	
<i>Initial</i>	39,47 ± 0,59 (1,463)	0,07 ± 0,00 (0,0006)	0,09 ± 0,00 (0,0015)	0,15 ± 0,00 (0,0029)	4,10 ± 0,03 (0,065)	8,04 ± 0,10 (0,144)	12,28 ± 0,16 (0,223)	0,32 ± 0,01 (0,0054)	32,10 ± 0,27 (0,155)	17,34 ± 0,13 (0,265)	
5	37,88 ± 1,04 (1,404)	0,07 ± 0,00 (0,0007)	0,11 ± 0,00 (0,0019)	0,16 ± 0,00 (0,0030)	3,46 ± 0,10 (0,054)	6,77 ± 0,19 (0,122)	12,69 ± 0,36 (0,233)	0,41 ± 0,04 (0,0074)	17,48 ± 0,49 (0,084)	18,32 ± 0,49 (0,278)	
10	32,46 ± 0,17 (1,203)	0,07 ± 0,00 (0,0006)	0,10 ± 0,01 (0,0016)	0,15 ± 0,00 (0,0028)	2,43 ± 0,05 (0,038)	6,28 ± 0,07 (0,113)	12,79 ± 0,07 (0,233)	0,46 ± 0,04 (0,0078)	7,46 ± 0,21 (0,036)	17,64 ± 0,17 (0,270)	
15	27,12 ± 0,43 (1,005)	0,07 ± 0,00 (0,0006)	0,09 ± 0,02 (0,0016)	0,13 ± 0,00 (0,0025)	1,93 ± 0,02 (0,030)	5,19 ± 0,11 (0,093)	12,53 ± 0,24 (0,228)	0,41 ± 0,00 (0,0069)	4,40 ± 0,18 (0,021)	16,59 ± 0,13 (0,254)	
20	23,60 ± 0,37 (0,875)	0,07 ± 0,00 (0,0006)	0,09 ± 0,00 (0,0015)	0,12 ± 0,01 (0,0024)	1,75 ± 0,03 (0,028)	4,02 ± 0,02 (0,072)	12,53 ± 0,23 (0,228)	0,42 ± 0,01 (0,0072)	3,23 ± 0,27 (0,016)	15,78 ± 0,18 (0,241)	
30	20,04 ± 0,46 (0,743)	0,07 ± 0,00 (0,0006)	0,10 ± 0,01 (0,0017)	0,12 ± 0,00 (0,0023)	1,62 ± 0,03 (0,026)	3,11 ± 0,09 (0,056)	12,42 ± 0,22 (0,226)	0,44 ± 0,01 (0,0074)	2,64 ± 0,13 (0,013)	14,35 ± 0,41 (0,219)	
40	17,78 ± 2,01 (0,659)	0,06 ± 0,00 (0,0005)	0,08 ± 0,01 (0,0014)	0,12 ± 0,01 (0,0023)	1,48 ± 0,05 (0,023)	2,72 ± 0,28 (0,049)	11,75 ± 0,39 (0,214)	0,45 ± 0,02 (0,0076)	2,35 ± 0,20 (0,011)	12,63 ± 0,55 (0,193)	

4,2,4 Isotherme de Langmuir décrivant l'enlèvement du Pb par les écailles de cacao

La capacité maximale d'adsorption des métaux sur des adsorbants peut aussi être définie mathématiquement par des isothermes qui, pour une température donnée, établissent une relation entre la concentration d'un élément en solution et la quantité adsorbée sur un substrat donné.

À cet égard, la Figure 12 montre la concentration de Pb fixé à l'équilibre selon la concentration de Pb en solution pour des solutions métalliques de contenu différent (SSM, SMM et LAS).

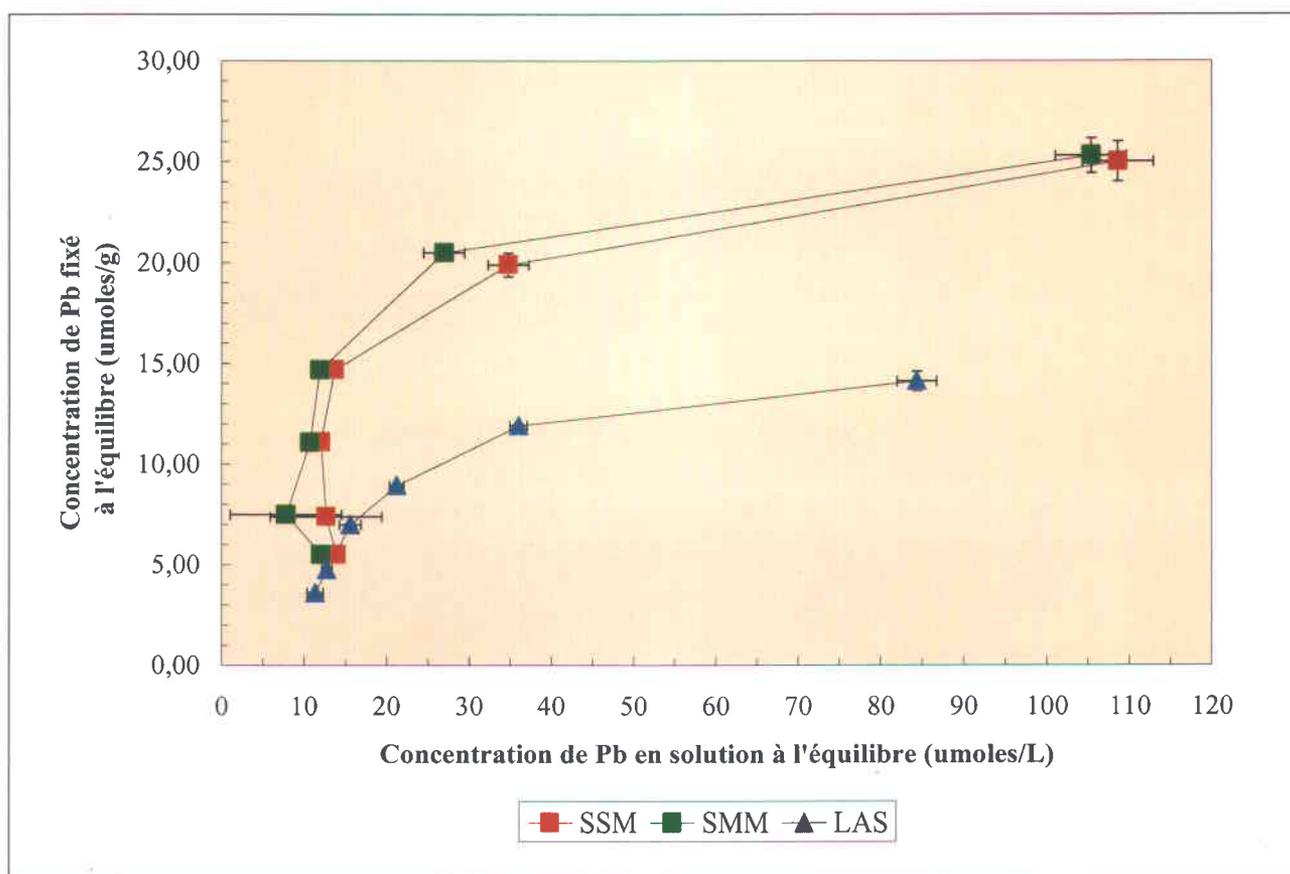


Figure 12 Concentration à l'équilibre du plomb en solution en fonction de la quantité de plomb adsorbé par quantité d'écailles de cacao (isotherme de Langmuir) lors de différents tests d'adsorption avec différentes solutions métalliques avec des concentrations d'adsorbant entre 5 et 20 g/L

De plus, la Figure 13 montre l'isotherme de Langmuir qui peut être tracé pour des concentrations en écailles de cacao variant de 5 à 20 g/L (au-delà, il y a une forte diminution du coefficient de détermination, r^2).

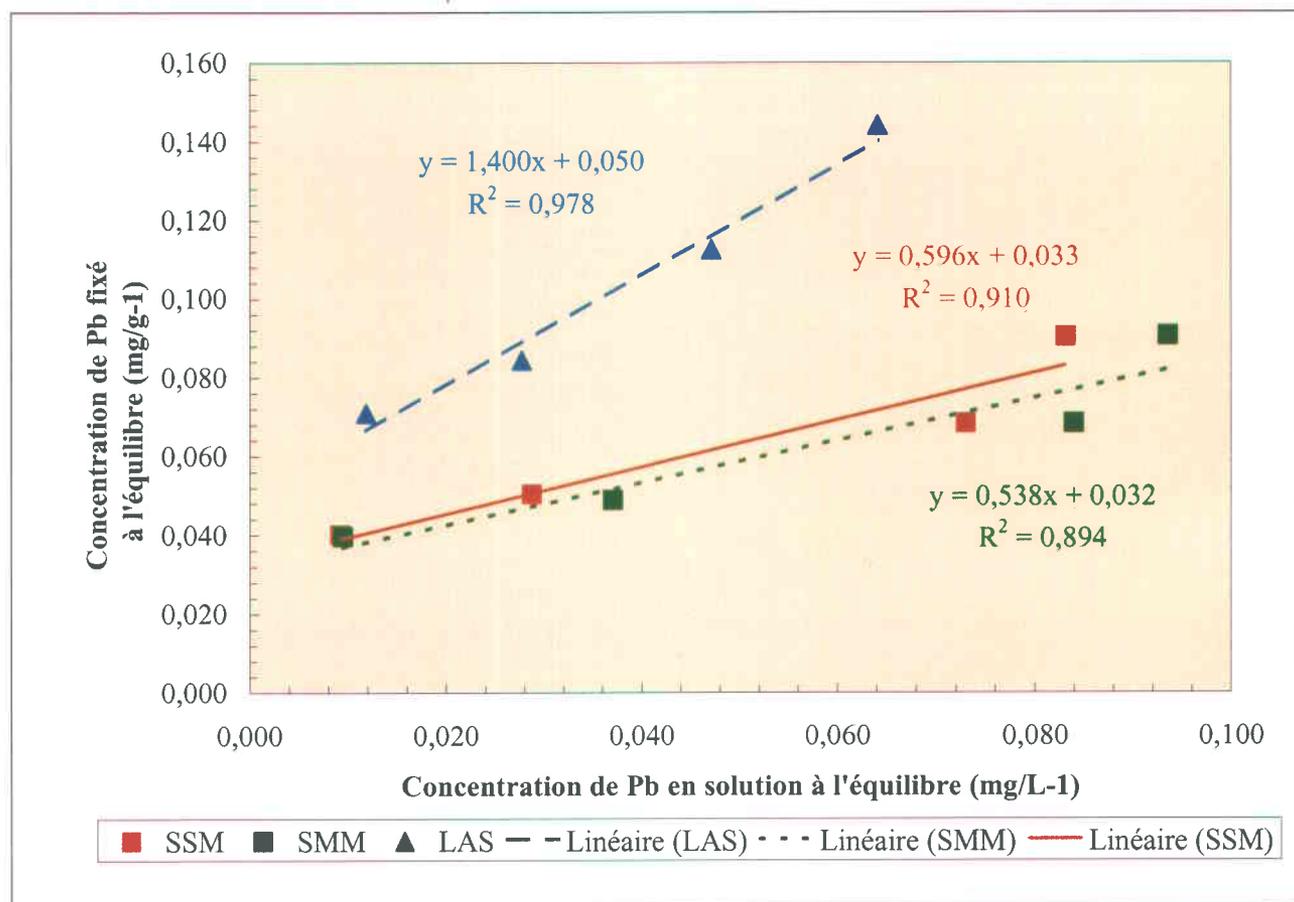


Figure 13 Isotherme linéarisée de Langmuir décrivant l'enlèvement du Pb par les écailles de cacao lors de différents tests d'adsorption avec différentes solutions métalliques avec des concentrations d'adsorbant entre 5 et 20 g/L

Enfin, le Tableau 41 donne la capacité maximale d'adsorption du Pb (q_{max}) par les EC selon l'isotherme de Langmuir et en fonction de la composition métallique des milieux étudiés (SSM, SMM, LAS).

En fait, la capacité maximale d'adsorption du Pb est similaire dans le cas des solutions synthétiques monométalliques et multimétalliques alors qu'elle est plus faible pour le lixiviat de sol. Par contre, cette différence n'est pas attribuée à une moindre grande affinité des EC envers le Pb mais plutôt à une concentration initiale plus faible (un tiers en moins) en Pb dans le lixiviat de sol. Ces résultats montrent également que l'isotherme de Langmuir décrit de façon adéquate l'enlèvement du Pb car les coefficients de détermination sont supérieurs ou équivalents à 0,90.

Tableau 41 Paramètres de l'isotherme de Langmuir décrivant l'enlèvement du Pb par les écailles de cacao lors de différents tests d'adsorption avec différentes solutions métalliques avec des concentrations d'adsorbant entre 5 et 20 g/L

Paramètres	SSM	SMM	LAS
q _{max} (mg/g)	6,23	6,54	4,16
q _{max} (μmol/g)	30,1	31,6	20,1
Constante d'équilibre (b)	0,269	0,113	0,003
Coefficient de détermination (r ²)	0,910	0,894	0,978

4,3 Sélectivité des écailles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols

Les sols peuvent être contaminés par divers métaux et ce, en concentrations très variables les unes des autres. De fait, quoique le Pb soit le contaminant le plus souvent retrouvé sur les sites pollués, il n'en demeure pas moins que d'autres métaux peuvent être présents en quantités plus importantes. Dès lors, il faut se demander si les EC seront aptes à décontaminer des matrices contenant des métaux autres que le Pb en des teneurs importantes et des travaux ont donc été effectués afin de démontrer cet important enjeu.

4,3,1 Test d'adsorption sans dopage du LAS

La performance des EC pour la récupération des métaux présents dans les lixiviats de sol a tout d'abord été évaluée en utilisant le lixiviat de sol non-dopé (LAS). Les compositions initiales du LAS après 24 h d'adsorption en présence de 15 g/L d'EC sont livrées au Tableau 42. Le LAS est principalement contaminé en Pb et Zn avec des concentrations respectives de 23,0 et 18,0 mg/L. Il faut également souligner les concentrations élevées de Ca (2 190 mg/L) et Mg (70,0 mg/L) provenant de la dissolution d'une partie du sol lors de l'étape de lixiviation chimique.

Un bon rendement d'enlèvement du Pb, soit 87,3%, est obtenu lors de cet essai et ce, de façon similaire aux résultats obtenus précédemment. La charge calculée de Pb fixée sur les EC est de 1 340 mg/kg. La performance des EC pour l'enlèvement des autres métaux s'avère nettement moins bonne. Les concentrations initiales très faibles en métaux du LAS expliquent dans ce cas les faibles rendements (%) et charges en métaux (*q*) obtenus lors de cette expérimentation.

Une hausse notable du pH a été observée lors de cet essai, soit de $\text{pH}_i = 2,40$ à $\text{pH}_f = 3,48$. Cette augmentation du pH résulte probablement du processus d'échange d'ions impliquant les ions H^+ et Ca^{2+} , lesquels se fixent sur les groupements fonctionnels des EC, et les ions K^+ et Mg^{2+} , lesquels sont relargués de l'adsorbant.

Tableau 42 Rendements d'enlèvement des métaux et éléments dans le lixiviat de sol non-dopé après 24 h d'adsorption en présence de 15 g/L d'écaillés de cacao (EC) ($\text{pH}_i = 2,40$ et $\text{pH}_f = 3,48$)

Éléments	Composition du lixiviat (mg/L)		Enlèvement (%)	q (mg/kg)
	Initial	Final		
Al	30,2	21,9	27,5	553
Ca	2 190	2 020	7,8	11 300
Cd	0,10	0,08	20,0	1,33
Co	0,00	0,00	-	-
Cr	0,09	0,04	55,6	3,33
Cu	2,73	1,03	62,3	113
Fe	1,13	1,35	-19,5	- 14,7
K	7,75	379	-4790	- 24 800
Mg	70,0	131	-87,1	- 4 070
Mn	8,89	8,69	2,2	13,3
Na	22,6	20,7	8,4	127
Ni	0,37	0,32	13,5	3,33
Pb	23,0	2,92	87,3	1 340
S	18,7	19,3	-3,2	- 40,0
Zn	18,0	18,8	-4,4	- 53,3

4,3,2 Essais d'adsorption avec dopage multi-métallique

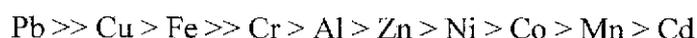
La sélectivité des EC envers les métaux contenus dans les lixiviats de sol a été évaluée en utilisant le lixiviat de sol LAS dopé avec 10 cations métalliques (Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) à des concentrations de 100 et 300 mg/L (MM-100 et MM-300 respectivement). Ces concentrations représentent pour une densité de pulpe de 10% (p/v), des contaminations de l'ordre de 1 000 et 3 000 mg de cations métalliques/kg de sol, soit dans le cas du dopage avec 300 mg/L, des teneurs excédants le critère C de la grille des critères génériques du MEFQ (Tableau 2) pour les 10 cations métalliques à l'étude. Un contrôle a aussi été effectué avec le lixiviat MM-300, mais sans ajout

d'EC et ce, afin d'évaluer les éventuelles précipitations ou complexations possibles dans une solution aussi fortement chargée.

Le Tableau 43 fournit les résultats de l'essai réalisé avec la solution MM-100. En présence de plusieurs métaux, les EC montrent une préférence notable pour la fixation des ions Pb et Cu avec des rendements d'enlèvement respectifs de 64,1% et 42,3%. Les charges calculées de Pb et de Cu adsorbés sont de 5 170 mg/kg et 3 080 mg/kg respectivement. En fait, l'ordre de sélectivité basé sur les charges calculées est le suivant :



Le Tableau 44 présente les résultats du test effectué avec la solution MM-300. De manière semblable à l'essai précédent, les EC ont adsorbé préférentiellement le Pb avec un rendement d'enlèvement de 37,1% et une charge calculée de 7 390 mg/kg. Un ordre de sélectivité légèrement différent, lequel est présenté ci-dessous, a été obtenu lors de cet essai :



Un comportement différent du Ca a été noté lors des essais avec les solutions MM-100 et MM-300 en comparaison avec l'essai mené avec la solution non-dopée (LAS). Ainsi, la concentration de cet élément en solution est demeurée stable lors des expérimentations réalisées avec les solutions dopées, alors qu'une baisse notable a été mesurée lors de l'essai avec la solution LAS. Cette observation peut s'expliquer par la présence de concentrations plus élevées de métaux dans les solutions dopées, lesquels métaux (principalement le Pb) compétitionnent avantageusement avec le Ca pour les sites d'échanges cationiques. Le même phénomène peut expliquer la plus faible hausse de pH notée avec les solutions MM-100 et MM-300 en comparaison avec la solution LAS. D'autre part, un relarguage très important de K et Mg, semblable à celui noté lors du test avec la solution LAS, a été remarqué avec les solutions dopées.

Tableau 43 Rendements d'enlèvement des métaux et éléments dans le lixiviat de sol dopé MM-100 après 24 h d'adsorption en présence de 15 g/L d'écaillés de cacao (EC) ($pH_i = 2,25$ et $pH_f = 2,83$)

Éléments	Concentration MM-100 (mg/L)		Enlèvement (%)	<i>q</i> (mg/kg)
	Initial	Final		
Al	120	105	12,7	1 020
Ca	2 180	2 200	-0,65	-947
Cd	91,6	88,1	3,82	233
Co	109	107	1,68	122
Cr	102	92,5	9,33	634
Cu	109	62,9	42,3	3 080
Fe	86,1	66,9	22,4	1 280
K	7,42	408	-5400	-26 700
Mg	70,1	139	-98,8	-4 610
Mn	112	110	1,77	132
Na	22,7	24,2	-6,56	-99,3
Ni	86,7	83,7	3,46	200
Pb	121	43,4	64,1	5 170
S	19,2	20,8	-8,42	-108
Zn	116	113	2,39	185

Le Tableau 44 montre également les rendements d'enlèvement des métaux obtenus pour l'essai contrôle sans ajout d'EC. Ce contrôle témoigne de la stabilité des solutions dopées, puisqu'une variation inférieure à 8% a été déterminée pour les 10 métaux ajoutés à la solution MM-300.

Tableau 44 Rendements d'enlèvement des métaux et éléments dans le lixiviat de sol dopé MM-300 après 24 h d'adsorption en présence de 15 g/L d'écailles de cacao (EC) ($pH_i = 2,15$ et $pH_f = 2,40$)

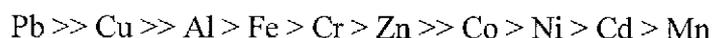
Éléments	Enlèvement (contrôle) (%)	Concentration MM-300 (mg/L)		Enlèvement (%)	<i>q</i> (mg/kg)
		Initial	Final		
Al	-4,42	314	291	7,38	1 540
Ca	-4,58	2 140	2 130	0,72	1 030
Cd	0,23	273	259	4,92	894
Co	0,41	315	299	5,23	1 098
Cr	-0,04	299	276	7,95	1 590
Cu	-2,02	316	249	21,2	4 470
Fe	0,73	259	193	25,3	4 370
K	-292	7,54	393	-5120	-25 700
Mg	-9,59	69,3	134	-92,9	-4 290
Mn	-7,99	297	281	5,42	1 070
Na	0,78	23,8	24,1	-1,38	-21,9
Ni	-6,41	297	279	5,88	1 160
Pb	1,31	299	188	37,1	7 390
S	4,43	19,5	19,4	0,72	9,33
Zn	1,64	326	308	5,48	1 190

4,3,3 Essais d'adsorption avec dopage mono-métallique

La présence simultanée de concentrations élevées de plusieurs métaux a permis de vérifier la sélectivité des EC pour ces métaux. Toutefois, d'autres essais ont été effectués en dopant la solution LAS avec un seul métal à la fois à des concentrations de 100 et 300 mg/L et ce, de manière à établir l'efficacité des EC pour traiter des effluents présentant divers cas de contamination.

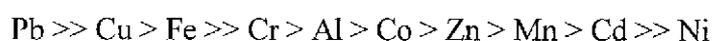
Le Tableau 45 montre les résultats des essais d'adsorption avec des ajouts individuels de métaux de 100 mg/L. Comme pour les essais avec la solution multi-métallique (MM-100), les meilleurs rendements ont été atteints pour le Pb (85,1%) et le Cu (57,8%). Les charges calculées pour ces deux métaux sont respectivement de 5 770 et 3 710 mg/kg, lesquelles sont légèrement supérieures à celles obtenues avec la solution MM-100 (5 170 mg Pb/kg et 3 080 mg Cu/kg).

L'ordre de sélectivité suivant basé sur les charges calculées correspond assez bien à celui déterminé pour la solution MM-100 :

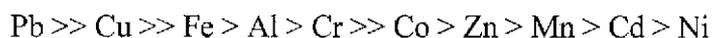


Les résultats des essais d'adsorption avec des ajouts de métaux de 300 mg/L sont montrés au Tableau 46. Encore une fois, le rendement d'enlèvement le plus élevé a été obtenu pour le Pb (74,9%), ce qui correspond à une charge fixée de 17 400 mg/kg. Cette charge est nettement supérieure à celle calculée dans le cas de l'essai avec la solution multi-métallique MM-300 qui est de 7 390 mg/kg. Cette différence s'explique sans doute par une compétition moins importante avec les autres métaux pour les sites d'échange cationique.

L'ordre de sélectivité obtenu, lequel est montré ci-dessous, correspond très bien à celui établi pour la solution MM-300 :



Finalement, les divers essais réalisés avec des lixiviats acides de sol dopés avec un (SM-100 et SM-300) ou plusieurs métaux (MM-100 et MM-300) ont montré que les EC s'avèrent efficaces principalement pour l'enlèvement du Pb et en second lieu du Cu. Cette étude a aussi montré que cet adsorbant naturel est d'une efficacité moyenne pour l'enlèvement du Fe, Al et Cr. De plus, les EC sont peu efficaces pour l'adsorption des autres métaux, soit le Co, le Zn, le Mn, le Cd et le Ni. En fait, l'efficacité des EC pour l'adsorption des divers métaux à l'étude peut être définie globalement selon l'ordre de sélectivité suivant :



Le plomb étant le contaminant inorganique le plus souvent mis en cause dans les terrains contaminés, l'utilisation des EC dans un procédé de lessivage en milieu acide pourrait représenter une option intéressante puisqu'elle permettrait possiblement la réutilisation des lixiviats acides sans avoir recours à leur neutralisation pour effectuer la précipitation des métaux. Cette pratique permettrait ainsi de réduire les coûts en acide et en base pour le traitement des sols contaminés. Toutefois dans le cas où l'effluent final ne rencontrerait pas les normes de rejet à l'égoût, la précipitation des métaux demeurerait nécessaire lors du rejet final des eaux recyclées.

Tableau 45 Rendements d'enlèvement des métaux et éléments dans les lixiviats de sol dopés (SM-100) après 24 h d'adsorption en présence de 15 g/L d'écaillés de cacao (EC)

Éléments	pH		Concentration (mg/L)		Enlèvement		q (mg/kg)
	Initial	Final	Initial	Final	(%)		
Al	2,37	2,91	124	91,8	26,0	2 150	
Cd	2,38	3,33	101	92,1	8,81	606	
Co	2,38	3,37	97,8	88,1	9,92	649	
Cr	2,37	3,15	95,8	69,9	27,0	1 730	
Cu	2,38	3,24	96,3	40,6	57,8	3 710	
Fe	2,25	3,05	80,4	52,2	35,1	1 880	
Mn	2,40	3,30	105	97,7	6,95	456	
Ni	2,39	3,43	92,2	82,7	10,3	635	
Pb	2,39	3,43	102	15,2	85,1	5 770	
Zn	2,39	3,43	116	97,2	16,2	1 250	

Tableau 46 Rendements d'enlèvement des métaux et éléments dans les lixiviats de sol dopés (SM-300) après 24 h d'adsorption en présence de 15 g/L d'écailles de cacao (EC)

Éléments	pH		Concentration (mg/L)		Enlèvement (%)	q (mg/kg)
	Initial	Final	Initial	Final		
Al	2,35	2,72	303	253	16,5	3 320
Cd	2,38	3,38	330	313	5,15	1 120
Co	2,37	3,32	333	286	14,1	3 070
Cr	2,35	2,99	297	243	18,2	3 560
Cu	2,39	3,16	303	186	38,6	7 790
Fe	2,16	2,62	255	152	40,4	6 830
Mn	2,39	3,29	310	285	8,06	1 670
Ni	2,38	3,37	305	302	0,98	208
Pb	2,40	3,42	348	87,2	74,9	17 400
Zn	2,38	3,37	317	285	10,1	20 90

Des travaux sur différentes configurations (systèmes d'adsorption en colonnes ou en pulpe agitée opérés en cuvette, en continu et à contre-courant) de procédés d'adsorption utilisant les EC pour le traitement de divers types d'effluents acides issus de la décontamination de sols et de rejets industriels et urbains pollués par les métaux seront présentés au Chapitre 8.

5 INFLUENCE DE CERTAINS PARAMÈTRES ET RECHERCHE DES MÉCANISMES IMPLIQUÉS LORS DE L'ENLÈVEMENT DU PB PAR LES ÉCAILLES DE CACAO

D'une façon générale, la recherche de matériaux efficaces pour fixer les métaux solubles serait complétée plus rapidement si les phénomènes de fixation des métaux sur les adsorbants étaient mieux compris. Ces connaissances serviraient alors de guide dans la recherche de matériaux ayant un potentiel élevé à fixer les métaux en solution (Volesky et Holan, 1995). Au niveau des écailles de cacao l'étude de l'influence de certains paramètres sur la fixation des métaux peut permettre de mieux comprendre voir d'identifier les mécanismes associés à la prise en charge métallique par cet adsorbant. Conséquemment, ce chapitre traite de l'impact de certains paramètres sur l'enlèvement du Pb et identifie les principaux mécanismes impliqués dans ce phénomène.

5,1 Effet de la taille des particules d'écailles de cacao

Les capacités de fixation des métaux lourds par les EC ont jusqu'à présent été déterminées avec une fraction bien spécifique d'adsorbant soit les particules supérieures à 1 000 μm . Cependant, une analyse de l'effet de la taille des adsorbants sur leurs capacités de fixation semble nécessaire. Ainsi, l'utilisation de fractions plus fines d'EC pourrait hausser de façon substantielle les capacités de fixation de celles-ci. De plus, le broyage des EC pourrait permettre d'augmenter le nombre de sites disponibles pour l'adsorption particulièrement si certains sites d'adsorption se retrouvent à l'intérieur des grosses particules de cacao. Par contre, il est évident que la production de fractions de tailles différentes par séparation simple ou broyage induira à l'échelle réelle (application commerciale) une augmentation des coûts reliés à la manipulation de l'adsorbant. Toutefois, si une telle manipulation entraîne des gains importants au niveau des capacités de fixation, la rentabilité d'une telle opération serait alors assurée. L'effet de la tailles des EC sur leur capacité à fixer le Pb est donc présenté dans cette section.

À cet égard, le Tableau 47 montre les résultats d'enlèvement du Pb obtenus avec différentes fractions d'EC broyées ou non. D'une façon générale, le broyage des EC permet d'obtenir un meilleur enlèvement du Pb qu'avec les EC non-broyées (Tableau 44). De même, les capacités de fixation du Pb sont plus élevés avec les EC broyées.

Au niveau de la taille des particules, les résultats montrent que le pH final est presque identique d'une fraction granulométrique à l'autre et ce, tant pour les EC broyées et non-broyées. Au niveau, de l'enlèvement du Pb, les différentes fractions d'EC broyées permettent d'obtenir des concentrations finales de Pb similaires et donc des rendements d'enlèvement et des capacités de fixation quasi identiques. Ces résultats sont différents de ceux de Ajmal *et al.* (1998) qui en modifiant la taille des particules des écorces de *Mangifera indica* (10 g/L) de < 100 µm à < 500 µm ont réduit l'enlèvement du Cu(II) ($C_i = 17$ mg/L) de 81 à 41% lors d'essais effectués à pH 6,0. Selon ces chercheurs, la baisse d'efficacité de fixation est la conséquence de la réduction de la surface spécifique disponible pour la fixation métallique ce qui ne semble donc pas être le cas avec les EC.

D'autre part, il y a une importante variation des résultats entre les petites particules et les grosses particules d'EC non-broyées. Ainsi, les rendements d'enlèvement du Pb et les capacités de fixation sont plus grandes avec les grosses particules qu'avec les fines particules d'EC non-broyées. Par ailleurs, la nature des fines particules générées par la séparation mécanique sans broyage préalable n'est pas clairement définie. Ainsi, elles peuvent être constituées de poussières ou de fines particules attachées aux écailles de cacao lors des diverses étapes de manipulation de ce matériel. Il n'y a donc aucune garantie que toutes les fines particules soient réellement des écailles de cacao. En fait, selon ces résultats il semble judicieux d'utiliser des particules d'EC non-broyées supérieures à 1 000 µm car elles sont plus efficaces et que leur constituant est plus clairement établi.

Finalement, les résultats montrent que l'utilisation de fractions broyées d'EC semble préférable à l'utilisation d'EC non-broyées pour fixer les métaux lourds provenant de la lixiviation d'un sol contaminé. Par contre, l'utilisation de fines particules peut causer des problèmes de colmatage dans les systèmes de percolation. De même, leur séparation des phases solides/liquides peut être entravée et conséquemment, leur réutilisation dans des systèmes où les adsorbants sont directement agités avec les effluents à traiter peut être difficile à exécuter. Dès lors, il semble plus intéressant pour enlever les métaux en solution d'utiliser des EC de taille supérieure à 1 000 µm. Enfin, si le broyage des EC permet d'obtenir une légère amélioration dans les capacités de fixation, ces gains ne semblent pas justifier du point de vue de l'économie de l'ensemble du procédé.

Tableau 47 Enlèvement du Pb du lixiviat de sol PAL après 24 h d'adsorption avec 10 g/L d'écailles de cacao broyées ou non de différentes tailles

Taille des particules (μm)	pH_{final}	Pb_{final} (mg/L)	Enlèvement (%)	q (mg Pb/g)
Écailles de cacao non-broyées				
<i>Contrôle</i>	$1,71 \pm 0,00$	$38,7 \pm 1,5$	$0,0$	-
> 1700	$1,89 \pm 0,00$	$17,9 \pm 2,0$	53,9	2,09
1000-1700	$1,89 \pm 0,00$	$19,0 \pm 1,0$	50,9	1,97
425-1000	$1,84 \pm 0,03$	$21,6 \pm 2,8$	44,1	1,71
250-425	$1,88 \pm 0,01$	$27,6 \pm 2,1$	28,7	1,11
125-250	$1,86 \pm 0,01$	$31,0 \pm 2,1$	19,9	0,77
75-125	$1,88 \pm 0,01$	$34,3 \pm 0,3$	11,6	0,45
Écailles de cacao broyées				
<i>Contrôle</i>	$1,74 \pm 0,00$	$45,0 \pm 7,2$	$0,0$	-
> 1700	$2,03 \pm 0,03$	$16,2 \pm 0,1$	64,0	2,88
1000-1700	$2,05 \pm 0,00$	$18,6 \pm 0,8$	58,8	2,64
425-1000	$1,96 \pm 0,03$	$16,1 \pm 1,0$	64,1	2,89
250-425	$2,01 \pm 0,01$	$15,5 \pm 0,6$	65,6	2,95
125-250	$1,95 \pm 0,04$	$17,2 \pm 0,6$	61,7	2,78
75-125	$1,99 \pm 0,01$	$20,2 \pm 0,7$	55,0	2,47

5,2 Effet de la charge en Pb

L'effet de la charge en Pb sur son enlèvement par les EC a été évalué en fioles d'erlenmeyers. Le Tableau 48 montre un accroissement de la concentration de Pb en solution et une baisse de l'enlèvement du Pb avec une augmentation des quantités initialement ajoutés de Pb. Les tests contrôles sans la présence des EC démontre que le Pb ne précipite pas dans ces solutions même en de fortes quantités (près de 800 mg/L). Cet aspect peut également être observé à la Figure 14 qui représente la variation du Pb fixé par les EC en fonction de la concentration de Pb en solution à l'équilibre. La Figure 14 montre aussi que la plus grande quantité de Pb fixé est de 161 mmole/kg (33,4 mg Pb/g de EC) qui a été mesuré avec une solution initiale de 3,66 mmole/L de Pb.

La capacité de fixation du Pb évalué lors de ces essais est de beaucoup supérieure à celle obtenue par Khalid *et al.* (1998) pour les coques de riz (19,3 mmole/kg) sous des conditions moins acides (pH = 6,0). Quant à eux, Tee et Khan (1988) ont observé une capacité de fixation du Pb de 381 mmole/kg pour les feuilles de thé avec un pH entre 4,0 et 7,0. Dans une autre étude, Kumar et Dara

(1980b) ont calculé une capacité de fixation de 30,2 mmole/kg d'écorces d'accacia avec une solution de pH = 2,0. En comparaison à ces études, les EC semblent très efficaces pour enlever le Pb de solutions très acides (pH = 2,0) et peu d'adsorbants naturels ont les mêmes capacités à enlever le Pb en conditions acides.

Enfin, le Tableau 48 montre aussi un accroissement linéaire de la fixation du Pb^{2+} avec l'augmentation de la charge en solution pour des concentration inférieures ou égales à 400 mg/L. Au-delà de cette concentration, il est possible que les sites disponibles pour la fixation des cations métalliques soient tous occupés et donc qu'il n'y ait plus de place disponible pour les cations restants en solution (pour cette quantité d'adsorbants – 15 g/L).

Tableau 48 Enlèvement du Pb à partir de solutions synthétiques mono-métalliques contenant différentes concentrations de Pb après 24 h de contact avec 15 g/L d'écaillés de cacao

Essais avec 15 g/L d'écaillés de cacao							
pH _{final}	Contrôle sans adsorbant			Essais avec 15 g/L d'écaillés de cacao			
	Pb _{initial} en mg/L (mmol/L)	Pb _{final} en mg/L (mmol/L)	Enlèvement (%)	pH _f	Pb _{initial} en mg/L (mmol/L)	Pb _{final} en mg/L (mmol/L)	Enlèvement (%)
-	-	-	-	2,77 ± 0,03	0,52 (0,002)	0,00 ± 0,00 (0,000 ± 0,000)	100,0 ± 0,0
2,17	51 (0,246)	52 (0,253)	-2,85	2,87 ± 0,05	50 (0,240)	2,52 ± 0,23 (0,012 ± 0,001)	94,9 ± 0,5
2,15	104 (0,500)	103 (0,497)	0,60	2,83 ± 0,01	107 (0,516)	7,66 ± 1,58 (0,037 ± 0,008)	92,8 ± 1,5
2,15	197 (0,948)	202 (0,976)	-2,95	2,74 ± 0,01	206 (0,995)	25,0 ± 1,5 (0,121 ± 0,007)	87,9 ± 0,7
2,14	416 (2,011)	415 (2,005)	0,30	2,76 ± 0,03	408 (1,971)	67,7 ± 3,1 (0,327 ± 0,015)	83,2 ± 0,8
2,13	782 (3,776)	782 (3,774)	0,05	2,57 ± 0,02	758 (3,656)	257 ± 1 (1,241 ± 0,005)	66,2 ± 0,1

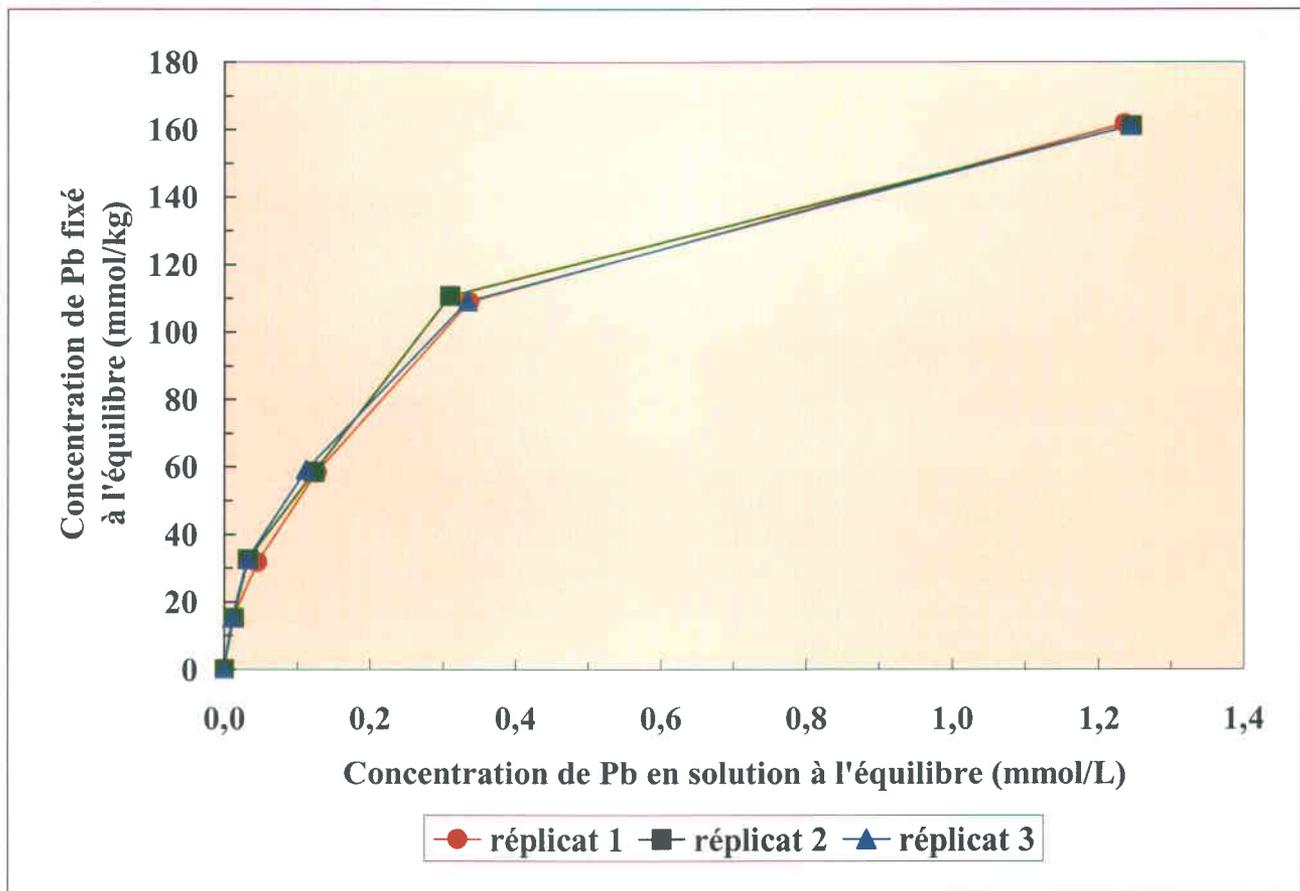


Figure 14 Isotherme d'adsorption en triplicat du Pb par les écailles de cacao à $pH_{initial}$ de 2,0

5,3 Effet du pH

Les travaux effectués jusqu'ici ont montré une relation directe entre la quantité d'EC en solution acide et les pH finaux obtenus. De fait, dans la plupart des cas rapportés dans la littérature, l'enlèvement des métaux cesse lorsque le pH initial de la solution en contact avec l'adsorbant est égal ou inférieur à 3,0 – 3,5 (Randall *et al.*, 1974a). De plus, l'adsorption des métaux lourds conduit généralement à l'acidification des solutions (Volesky et Holan, 1995). Ainsi, Randall *et al.* (1974a) ont démontré avec des écorces de bois que la fixation des cations métalliques est dépendante du pH initial de la solution et ce, probablement parce que les tannins contenus dans les écorces agissent comme des résines échangeuses d'ions de faible acidité où deux protons sont libérés dans la solution pour chaque cation métallique divalent fixé au solide (Kumar et Dara, 1980b). Aussi, Brooks (1986)

indique que le procédé d'échange ionique est moins efficace quand le pH de la solution est très acide car il y a alors une très forte compétition entre les protons et les cations métalliques pour les sites de fixation disponibles. Enfin, selon Yin *et al.* (1999) et Fourest et Roux (1992), les acides faibles comme ceux retrouvés dans les groupements carboxyliques sont des groupements fonctionnels souvent impliqués dans la fixation des cations métalliques et à pH très acides ces groupements deviennent fortement protonés. Ainsi, à de faibles valeurs de pH, la concentration en protons vient en compétition directe avec les métaux lourds pour la fixation sur les sites disponibles à la surface des adsorbants comme les groupements carboxyliques (Klimmek *et al.*, 2001).

Conséquemment, l'effet de la concentration en protons sur la fixation du Pb^{2+} à la surface des EC a été étudiée avec différentes solutions synthétiques de Pb (0,25 mM \approx 50 mg/L) de pH entre 1,5 et 4,0. L'effet de pH supérieur à 4,0 n'a pas été évalué car à partir d'un pH de 5,0, il y a des risques de précipitation des complexes $Pb(NO_3)_2Pb(OH)_2$ et $Pb(NO_3)_25Pb(OH)_2$ et donc d'une altération des résultats d'adsorption (Volesky et Holan, 1995).

Le Tableau 49 présente la fixation du Pb^{2+} sur les EC selon le pH initial de la solution métallique. Ces résultats montrent que la fixation du Pb^{2+} est très similaire pour les pH initiaux se situant entre 2,0 et 4,0 (\approx 95%) alors qu'une diminution du tiers de celle-ci est observée avec une solution métallique de pH initial de 1,5 (\approx 68%). Conséquemment, la capacité des EC à fixer le Pb^{2+} en quantité similaire pour une gamme de pH initiaux se situant entre 2,0 et 4,0 est sans contredit très intéressante pour le traitement des lixiviats très acides issus de la décontamination des sols, des sédiments, des résidus miniers et des eaux usées (municipale et industrielle).

Tableau 49 Enlèvement du Pb à partir de solutions synthétiques mono-métalliques de pH différents après 24 h de contact avec 15 g/L d'écailles de cacao

$\text{pH}_{\text{initial}}$	pH_{final}	Pb_{final} (mg/L)	Enlèvement (%)	q (mg/g)
1,52	$1,85 \pm 0,01$	$16,13 \pm 0,35$	$67,6 \pm 0,7$	$2,24 \pm 0,01$
2,03	$3,25 \pm 0,03$	$2,41 \pm 0,10$	$95,1 \pm 0,2$	$3,14 \pm 0,01$
2,52	$5,10 \pm 0,39$	$1,80 \pm 0,08$	$96,1 \pm 0,2$	$2,99 \pm 0,01$
2,95	$5,96 \pm 0,28$	$2,23 \pm 0,05$	$95,6 \pm 0,1$	$3,21 \pm 0,00$
3,55	$6,16 \pm 0,17$	$2,08 \pm 0,09$	$96,0 \pm 0,2$	$3,31 \pm 0,01$
3,95	$6,23 \pm 0,14$	$2,25 \pm 0,18$	$95,6 \pm 0,3$	$3,29 \pm 0,01$

5,4 Effet de la charge en sels

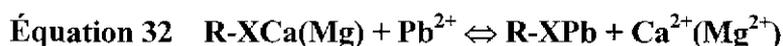
Des études récentes effectuées sur les phénomènes de biosorption ont révélé que les biosorbants, comme les résines échangeuses d'ions, peuvent être préparés selon différentes formes ioniques soit protonées (- H) ou saturées avec du Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , etc. par des lavages de la biomasse avec les acides minéraux, des sels ou des bases. Conséquemment, plusieurs questions sont soulevées à savoir quelles formes ioniques devraient être favorisées pour enlever les métaux et quels produits chimiques devraient sélectionnés pour procéder à la désorption des métaux afin d'assurer des performances optimales d'adsorption-désorption (Kratochvil et Volensky, 1998).

Dans le cas des EC, les travaux antérieurs ont montré que la fixation des cations métalliques s'accompagnait également d'un relargage de certains cations non-métalliques comme le calcium, le potassium, le magnésium et le sodium. Quoique ces cations soient particulièrement solubles en conditions acides, il est aussi fort possible qu'un phénomène d'échange cationique soit à l'origine de la fixation des cations métalliques par les EC. Ainsi, des essais de saturation en sels (Na, K, Ca et Mg) ont été effectués afin de déterminer si la présence excessive de l'un de ces cations limite les réactions d'échange cationique entre ceux-ci et les cations métalliques.

À cet égard, les résultats du Tableau 50 montrent une importante réduction de la fixation du Pb^{2+} (23,4% au lieu de 94,2%) en présence de fortes quantités de Ca^{2+} dans la solution synthétique mono-métallique. Par ailleurs, la présence d'une importante quantité d'ions Mg^{2+} induit également une réduction de la fixation du Pb^{2+} mais à un degré moindre (64,6% d'enlèvement). Le rôle des

ions Mg^{2+} semble donc moins important que celui des ions Ca^{2+} . Enfin, les quantités importantes d'ions K^+ ou Na^+ ne semble pas avoir un impact majeur sur la capacité de fixation des ions Pb^{2+} par les EC car l'enlèvement de ce métal n'est réduite que de respectivement 4,7 et 5,4% dans ces conditions.

Dès lors, il est possible que la prise en charge du Pb par les EC sont régis par un procédé d'échange ionique avec le Ca et le Mg selon la réaction X présentée ci-dessous :



Enfin, en raison de la compétition entre les protons, les métaux et les sels (particulièrement Ca^{2+} et Mg^{2+}), il semble possible d'utiliser une solution acide ou saline (par exemple Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $CaCl_2 \cdot 2H_2O$, H_2SO_4 , HCl) pour procéder à l'élution des métaux et régénérer l'adsorbant.

Tableau 50 Enlèvement du Pb à partir de solutions synthétiques mono-métalliques ($[Pb]_i \approx 50 \text{ mg/L}$, $pH_i = 2.0$) contenant 2,35 M de différents sels après 24 h de contact avec 15 g/L d'écaïlles de cacao

Sel ajouté	pH_{final}	Pb_{final} (mg/L)	Enlèvement (%)	q (mg/g)
Sans sels	$2,91 \pm 0,02$	$2,82 \pm 0,21$	$94,2 \pm 0,4$	$3,06 \pm 0,01$
Sel de Ca	$2,78 \pm 0,03$	$22,11 \pm 1,58$	$23,4 \pm 5,5$	$0,45 \pm 0,11$
Sel de K	$3,25 \pm 0,03$	$3,59 \pm 0,17$	$89,5 \pm 0,5$	$2,03 \pm 0,01$
Sel de Mg	$2,76 \pm 0,06$	$9,98 \pm 0,51$	$64,6 \pm 1,8$	$1,21 \pm 0,03$
Sel de Na	$3,50 \pm 0,03$	$4,29 \pm 0,31$	$88,8 \pm 0,8$	$2,26 \pm 0,02$

5,5 Capacité d'échange cationique des écaïlles de cacao

Il n'est pas possible de déterminer avec précision, à ce stade, si la diminution des cations métalliques en solution est provoquée par leur fixation sur des sites à la surface des EC selon un mécanisme d'adsorption, par de l'échange ionique avec des composés à la surface des EC qui s'accompagne alors d'un relargage d'autres composés, ou des phénomènes de précipitation et/ou de complexation suite à la hausse du pH qu'induit la présence d'EC.

Néanmoins, plusieurs éléments tendent à démontrer que le phénomène d'échange ionique puisse constituer un élément important pour la fixation des métaux. À cet égard, la capacité d'échange cationique des EC a été évaluée. De fait, la capacité d'échange cationique est basée sur la théorie que les adsorbants tels la tourbe et les molécules de lignite sont constitués de grosses molécules et que l'activité de surface de ces molécules provient de groupements fonctionnels de charge résiduelle négative. Ces charges négatives permettent de fixer des protons à la surface de ces molécules. Dès lors, les protons libres ou non-fixés représente l'acidité du matériel alors que les protons fixés sont considérés comme potentiel acide. Ces deux formes sont habituellement en équilibre chimique et lorsque les protons libres sont neutralisés ou enlevés de la matrice, les protons liés sont alors remplacés par d'autres ions de charge positive comme le cuivre (Cu^{2+}), le sodium (Na^{2+}) et le calcium (Ca^{2+}). Ce remplacement des ions positifs (cations) d'une espèce par une autre espèce dans la matrice constitue alors l'échange cationique. La quantité totale de charges positives ou de cations fixés par l'adsorbant est appelée capacité d'échange cationique (CEC). Cette quantité est exprimée en meq/100 g d'adsorbant sec (Brown *et al.*, 2001).

La CEC a donc été mesurée pour des EC naturelles (non-lavées) mais aussi pour des EC lavées. En effet, les EC libèrent plusieurs substances organiques solubles, tels les flavonides, les tannins, les terpènes, etc. qui accroissent la demande biologique et chimique en oxygène tout comme la quantité totale de carbone. Ces substances interagissent aussi avec les cations métalliques et donc peuvent modifier la CEC réelle des EC. Ce problème peut être résolu en utilisant une simple étape de lavage à l'eau des adsorbants avant leur utilisation (Fiset *et al.*, 2002).

Hors donc, la CEC mesurée pour les EC non-lavées a été évaluée à $54,2 \pm 3,8$ meq NaOH /100 g d'adsorbant sec et à $91,7 \pm 5,2$ meq NaOH /100 g d'adsorbant sec pour les EC préalablement lavées avec de l'eau. Ces valeurs correspondent très bien à celles obtenues avec différents types de mousse (14 variétés) qui se situent entre 20 et 210 meq NaOH /100 g d'adsorbant sec (Brown *et al.*, 2001). Par contre, des travaux effectués au laboratoire d'assainissement de l'INRS-ETE antérieurement aux travaux actuels ont montré que la mousse de tourbe est nettement moins efficace que les EC pour enlever les métaux lourds de solutions très acides ($\text{pH} = 2$) (Fiset, 2001).

5,6 Effet du blocage de groupements fonctionnels

Les travaux effectués sur les capacités d'adsorption des cations métalliques par les EC ont montré jusqu'à présent qu'au moins une partie du phénomène d'adsorption étudié est régie par la concentration en protons, en sels et en cations métalliques. Par contre, selon plusieurs chercheurs les protéines, les hydrates de carbones et les composés phénoliques sont également responsables de l'adsorption des métaux lourds par des composés naturels grâce aux groupements carboxyliques, hydroxyliques, sulfates, phosphates et amines qu'ils renferment (Volesky et Holan, 1995; Al-Asheh et Duvjnak, 1998). Conséquemment, des essais d'adsorption du Pb^{2+} ont été effectués avec des EC modifiées où les groupements carboxyliques, amines ou phosphates ne sont plus disponibles comme site de fixation potentiel.

Le Tableau 51 présente les résultats obtenus lors de ces essais. Ainsi, lorsque les groupements carboxyliques ne sont pas présents à la surface des EC, il y a alors une importante diminution de la fixation du Pb^{2+} (63,7% de réduction). De même, mais de façon moindre, la disparition des groupements amines induit une baisse de 20,9% de la capacité de fixation du Pb^{2+} par les EC. Par contre, l'élimination des groupements phosphates semblent n'avoir aucun effet (baisse de 1%) sur la capacité de fixation du Pb^{2+} par cet adsorbant. Ces résultats sont très cohérents à ceux récoltés par Gu *et al.* (1994) qui mentionnent que l'échange cationique entre les groupements carboxyliques et hydroxyliques retrouvés dans les matériaux naturels constitue le mécanisme dominant de fixation des métaux en solution et ce, particulièrement en conditions acides.

Tableau 51 Enlèvement du Pb à partir de solutions synthétiques mono-métalliques ($[Pb]_i = 0,25$ mM, $pH_i = 2.0$) après 24 h de contact avec 15 g/L d'écaillés de cacao modifiées

Écaillés de cacao	pH_{final}	Pb_{final} (mg/L)	Enlèvement (%)	Adsorption (mg Pb/g)
Non-modifiées	$3,61 \pm 0,10$	$2,25 \pm 0,07$	95,8	3,36
Sans COOH	$2,34 \pm 0,01$	$36,78 \pm 3,56$	32,1	1,16
Sans NH_2	$2,29 \pm 0,01$	$13,61 \pm 1,58$	74,9	2,70
Sans PO_4	$3,23 \pm 0,03$	$2,83 \pm 0,46$	94,8	3,42

De même, Gardea-Torresdey *et al.* (1996) ont décrit l'importance des anions carboxylates dans la biosorption du cuivre et de l'aluminium par cinq types d'algues alors que d'autres études ont montré la grande influence des sites anioniques à la surface des adsorbants (Klimmek *et al.*, 2001). D'autre part, l'échange ionique entre les protons et les métaux sur les groupements amines s'effectueraient à des pH optimums d'adsorption plus élevés pour ces groupements que pour les groupements carboxyliques (pK_a entre 3,5 et 5,5) (Kratochvil et Volesky, 1998), ce qui pourrait également expliquer les résultats obtenus. Il est également intéressant de noter que, selon Majidi *et al.* (1990), les groupements carboxyliques ont été identifiés comme les principaux sites de fixation des métaux mais qu'ils ne constituent pas nécessairement les seuls sites actifs. Ainsi, après l'estérification des groupements carboxyliques de certains algues, la fixation du cuivre a chuté de façon importante alors que la fixation de l'or a augmenté substantiellement (Gardea-Torresdey *et al.*, 1990).

Par ailleurs, lors des divers essais réalisés avec des lixiviats acides de sol dopés avec un (SM-100 et SM-300) ou plusieurs métaux (MM-100 et MM-300) (section 4,3 du présent document), l'efficacité des EC pour l'adsorption des divers métaux à l'étude a été définie globalement selon l'ordre de sélectivité suivant :



Cet ordre de sélectivité peut désormais s'expliquer par la stabilité généralement plus grande des liens formés entre les ions de plomb et de cuivre et les ligands organiques (comme ceux comportant les fonctions carboxyliques ($R\text{-COO}^-$)) que ceux formés avec les autres métaux à l'étude. Des simulations informatiques ont d'ailleurs été effectuées à l'aide du logiciel MINEQL+ (version 4.5) afin de vérifier d'un point de vue théorique la prédominance des différents complexes d'acétate de métaux pour une solution multimétallique (concentrations équimolaires des divers métaux à l'étude) à pH acide (pH 2,4). Ces simulations ont montré que les complexes d'acétate de plomb devraient s'y retrouver en plus fortes concentrations, suivi de ceux de cuivre et, ensuite, des autres métaux (Cd, Cr, Zn, Mn, Fe, Co, Ni, Al). Cette classification est donc tout à fait conforme à l'ordre de sélectivité déterminé expérimentalement.

5,7 Microscopie électronique à balayage

Afin de compléter les renseignements recueillis sur la fixation des métaux et particulièrement du Pb sur les EC, des échantillons d'EC ayant adsorbé 3,5% de Pb ont été examinés par microscopie électronique à balayage (MEB). Quoique cette technique soit le plus souvent utilisée en minéralogie, la MEB couplée à l'analyse des rayons X par EDS est une technique qui permet non seulement de voir à de forts grossissements des particules de matériel bien spécifique mais aussi de vérifier la présence de Pb (ou autres métaux) et d'identifier la plupart des éléments majeurs de la particule.

Dès lors, la Figure 15 montre une particule type d'EC agrandie 100 fois. Cette particule a une longueur moyenne de 1,75 μm et une largeur de 0,6 μm . Elle présente une forme irrégulière et une surface crevassée. Elle montre également des zones de brillance très variable.

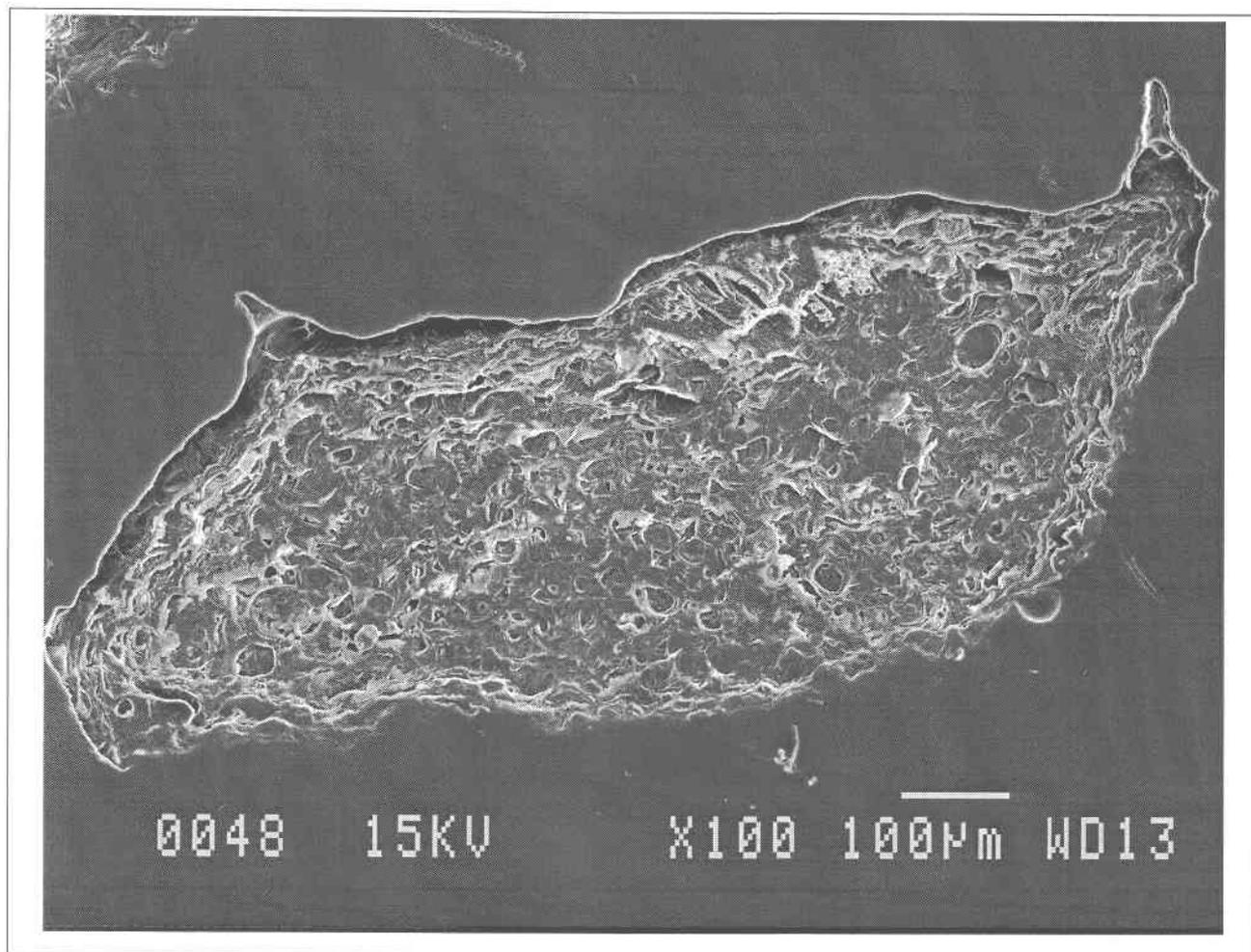


Figure 15 Particule type d'écailles de cacao (agrandissement 100 X)

La Figure 16 montre une région crevassée de cette particule agrandit 250 fois. Une zone plus brillante de 5 par 0,5 μm indique la présence de Pb, de Ca et de K. D'ailleurs, la Figure 17 présente le spectre de l'analyse aux rayons X par EDS de cette région.

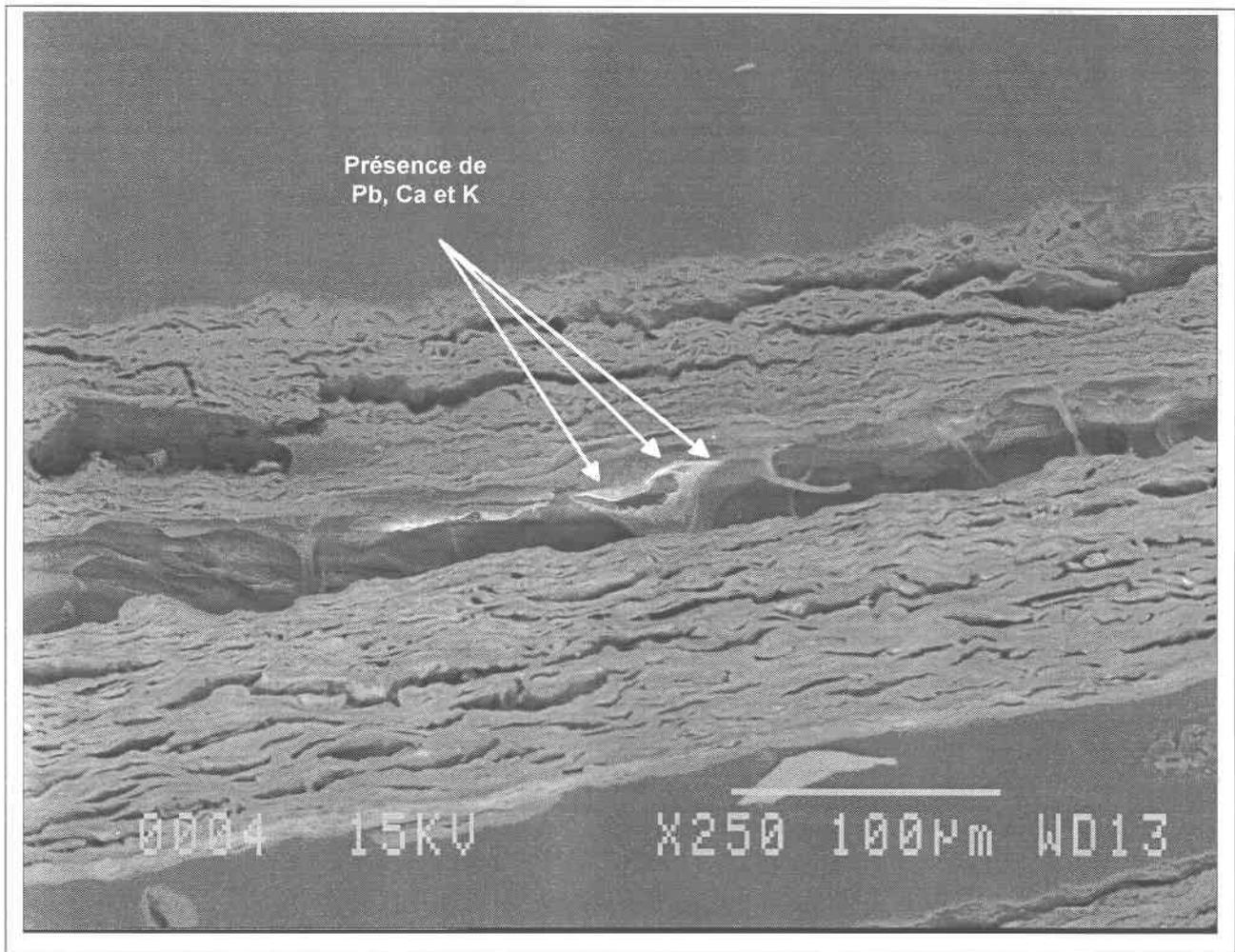


Figure 16 Zone crevassée d'une particule d'écailles de cacao (agrandissement 250 X)

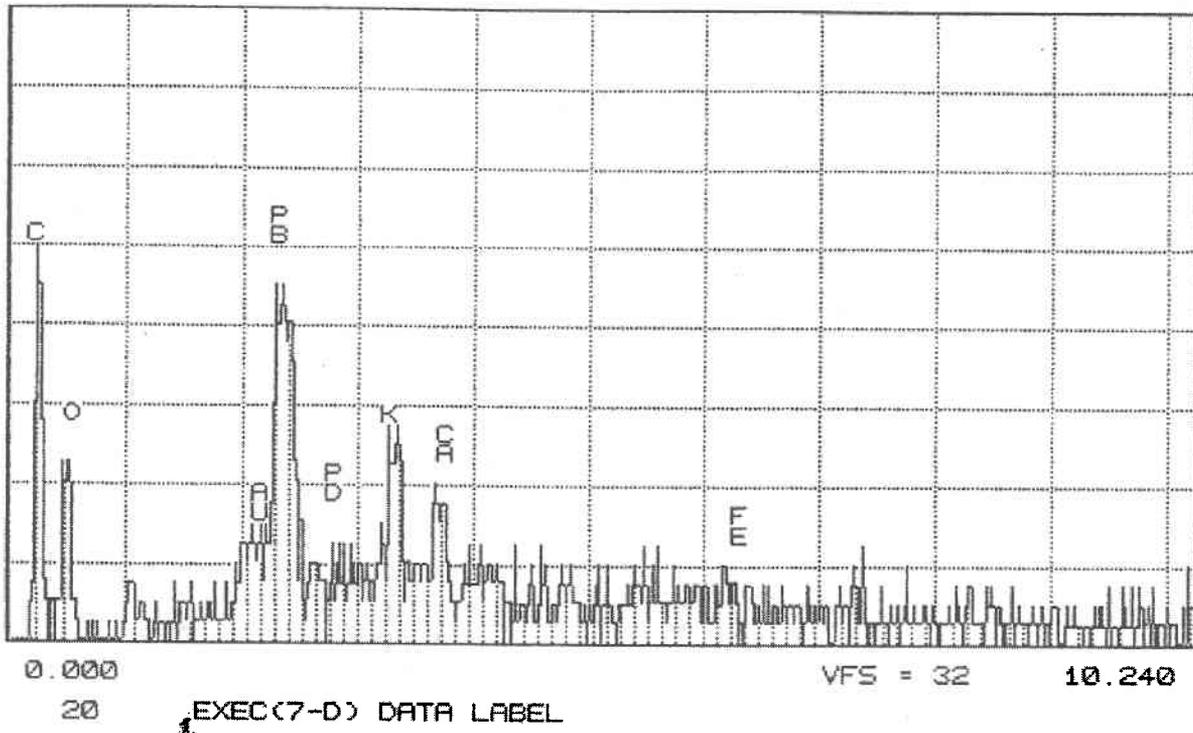


Figure 17 Spectre de l'analyse aux rayons X par EDS d'une zone crevassée (Figure 14) d'une particule d'écaillés de cacao

La Figure 18 et la Figure 19 montrent une particule discrète d'oxyde, de carbonate ou d'hydroxocarbonates de Pb d'une longueur 333 μm et d'une largeur de 133 μm et son spectre située en bordure d'un échantillon d'EC. Cette particule peut avoir été formée par la précipitation du Pb en excès contenu dans la solution de 600 mg/L utilisée pour préparer les EC et qui n'aurait pas été fixé sur l'adsorbant. La précipitation sous forme d'hydroxocarbonates de Pb ($\text{Pb}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$) peut également être un phénomène courant survenant simultanément avec le phénomène d'adsorption sur les EC.

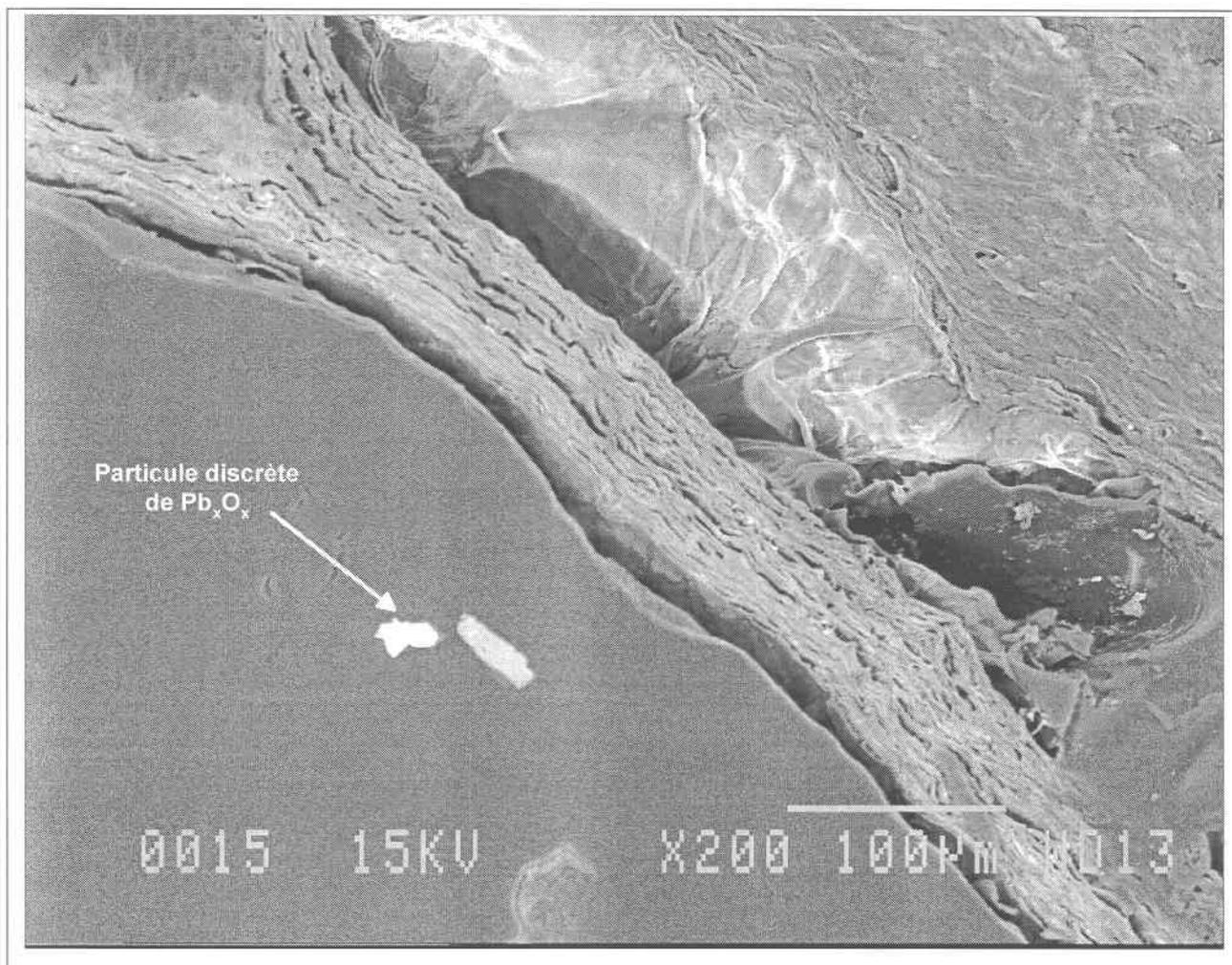


Figure 18 Particule discrète de Pb_xO_x retrouvée près d'une particules d'écailles de cacao (agrandissement 200 X)

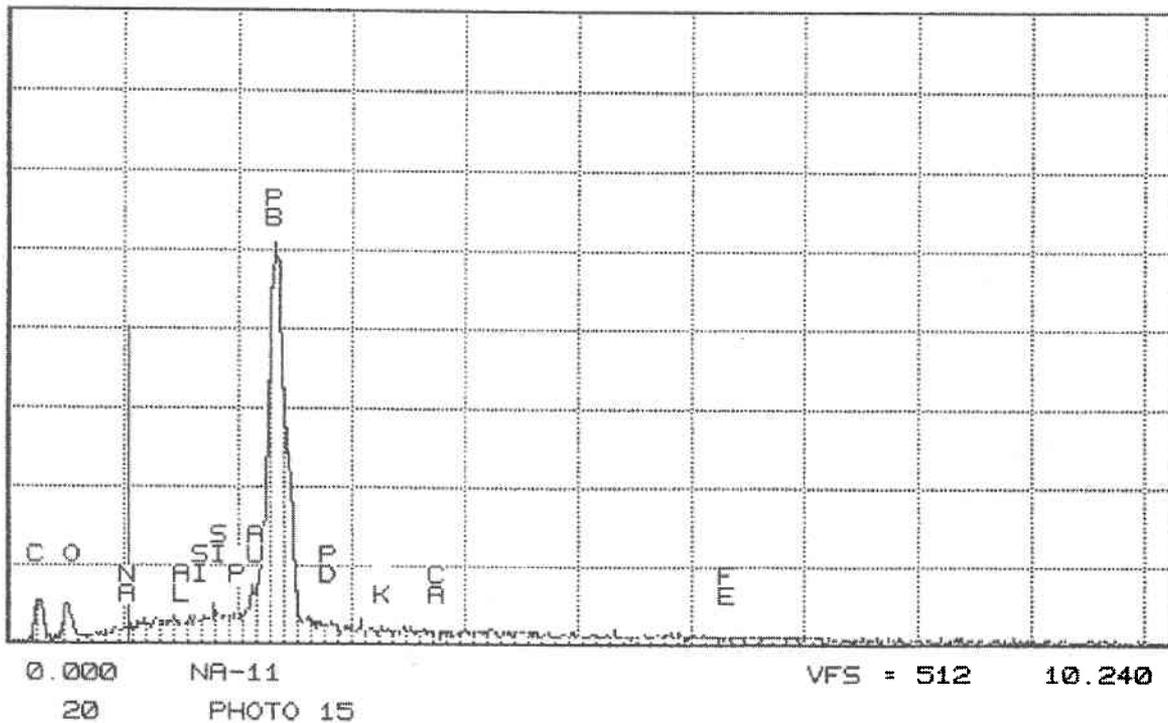


Figure 19 Spectre de l'analyse aux rayons X par EDS d'une particule d'oxyde de Pb retrouvée près d'une particule d'écaillés de cacao (Figure 16)

La Figure 20 montre une autre région d'une particule d'EC qui présente plusieurs formes métalliques diverses. Ainsi, en bordure de la particule, une zone très brillante ($15 \times 30 \mu\text{m}$) est associée à la présence d'un oxyde de fer. Une autre région brillante beaucoup plus petite ($10 \mu\text{m}$) provient d'une particule de $\text{Pb}_x\text{Si}_x\text{O}_x$. Enfin, une zone spécifique de très faible brillance est montrée à l'aide de flèches et est associée à la présence de Pb très diffus. La Figure 21 donne le spectre de l'analyse aux rayons X par EDS de cette région. En fait, la présence de ce Pb de forme très diffuse est retrouvée sur la quasi totalité de la surface de l'ensemble des particules d'EC examinées (16 particules au total) au MEB. Ces zones sont très difficiles à voir même à de forts grossissements (2 000 X) en raison de leur petite taille mais le déplacement de la sonde à rayons X a très bien montré que le Pb est présent en faibles quantités à peu près partout. Selon ces résultats, il semblerait donc que les phénomènes d'adsorption ou d'échange cationique gèrent une très grande partie de la

fixation du Pb sur les EC. Par contre, même s'il y a précipitation partielle du plomb sous formes diverses (Pb_xO_y , $Pb(OH)_x(CO_3)_y$, $Pb_xSi_yO_2$, etc.), il est probable que ces précipités ne se seraient pas formés si une concentration en Pb plus faible (et plus proche des teneurs réelles retrouvées dans les lixiviats de sol) avait été utilisée.

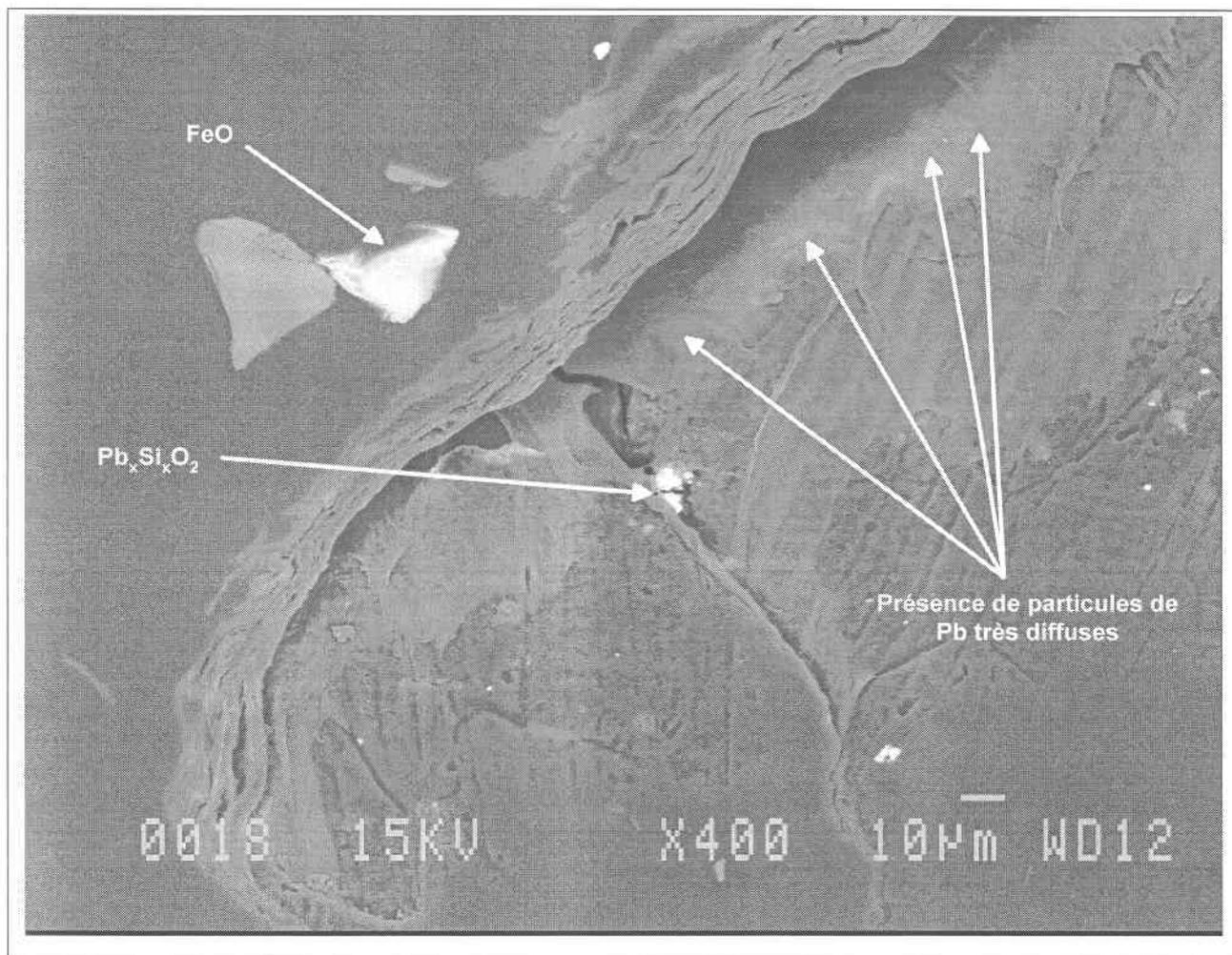


Figure 20 Zone d'une particule d'écaillés de cacao (agrandissement 400 X)

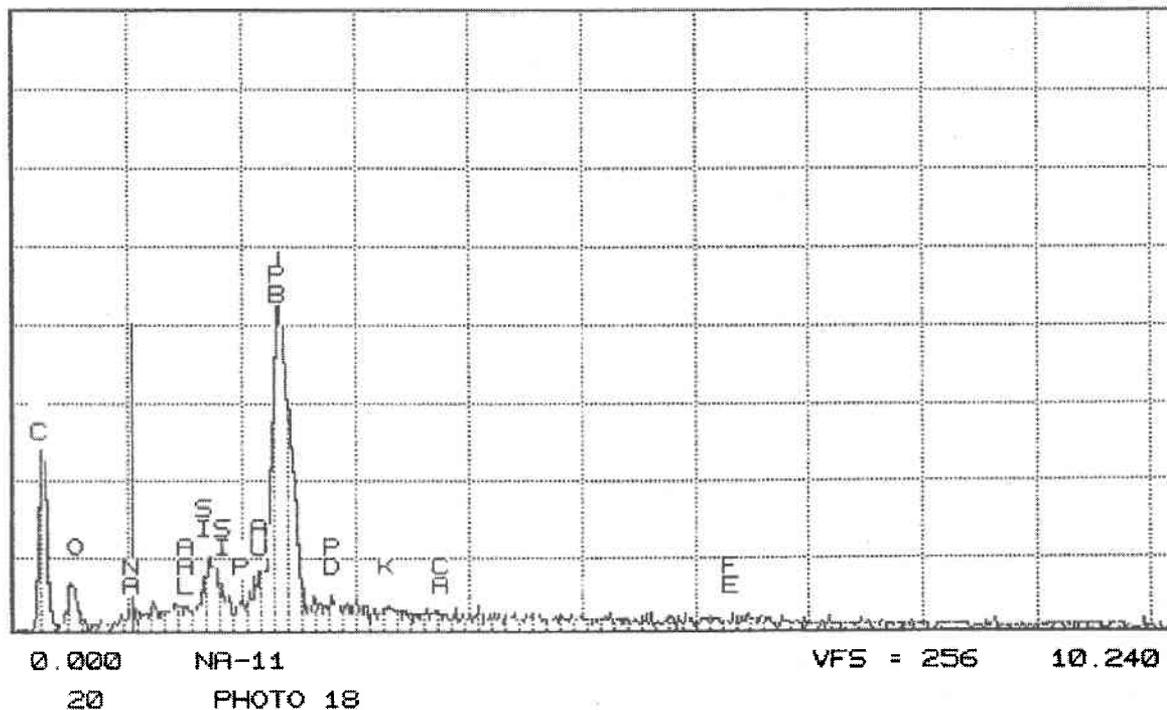


Figure 21 Spectre de l'analyse aux rayons X par EDS d'une zone contenant du Pb diffus près d'une particule d'écaïlles de cacao (Figure 18)

Enfin, certaines zones sur les EC ont montré une absence totale de Pb selon les analyses par rayons X. Il s'agit des zones de forme hélicoïdale souvent associée à la présence de ponts disulfures (S-S) (Figure 22) (Lehninger, 1982). Cette particularité peut confirmer que la fixation du Pb sur les EC est associée à des sites bien spécifiques comme les groupements carboxyliques et amines et qu'elle n'est pas aléatoirement distribuée sur les EC.

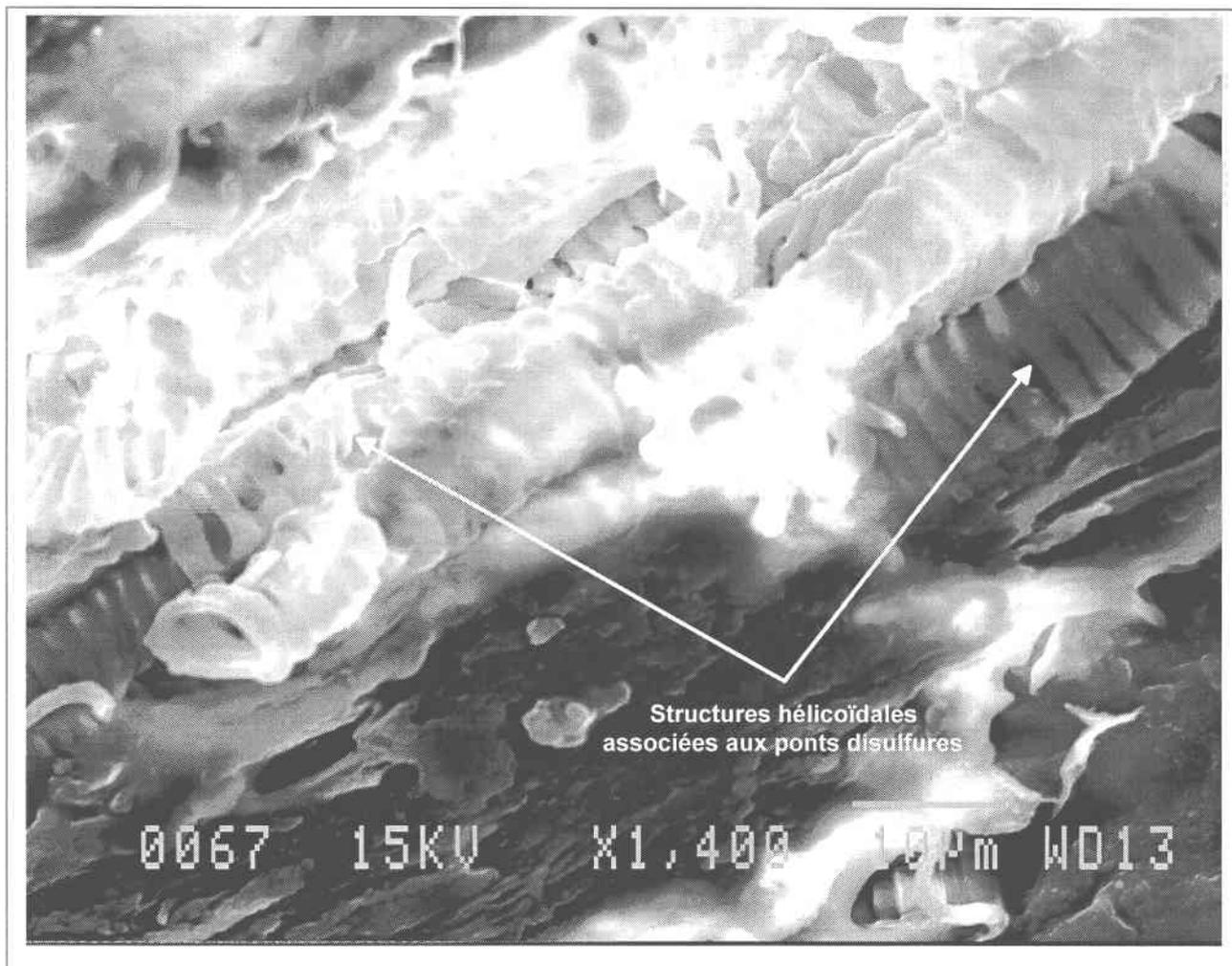


Figure 22 Structures hélicoïdales retrouvées sur les particules d'écaillés de cacao (agrandissement 1 400 X)

5,8 Analyse par diffraction aux rayons X

L'analyse par diffraction aux rayons X permet d'identifier les principaux minéraux retrouvés dans un échantillon solide en autant qu'ils constituent plus de 2% des éléments du composé. Ainsi, il est souvent possible de faire la distinction entre les carbonates (PbCO_3 , $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$) et les oxydes (PbO_2 ; Pb_3O_4 et PbO) de Pb.

La Figure 23 montre donc l'analyse par DRX d'un échantillon d'EC saturés en Pb (3,5%). Malheureusement, un seul pic est visible lors de l'analyse de cet échantillon et il correspond à du

carbone soit l'élément majeur composant les EC. Il n'a pas été possible de distinguer d'autres pics pouvant dénoter la présence d'une forme dominante de Pb dans cet échantillon. Il semble donc que le Pb fixé sur les EC lors du processus d'adsorption ne se retrouve pas sous une forme principale (< 2%) identifiable par cette technique d'analyse. Ces résultats semblent démontrer que le Pb se retrouve dans les EC soit sous plusieurs formes de concentration trop faible pour être identifiée adéquatement par l'appareil ou soit qu'il ne se retrouve pas sous une forme cristalline.

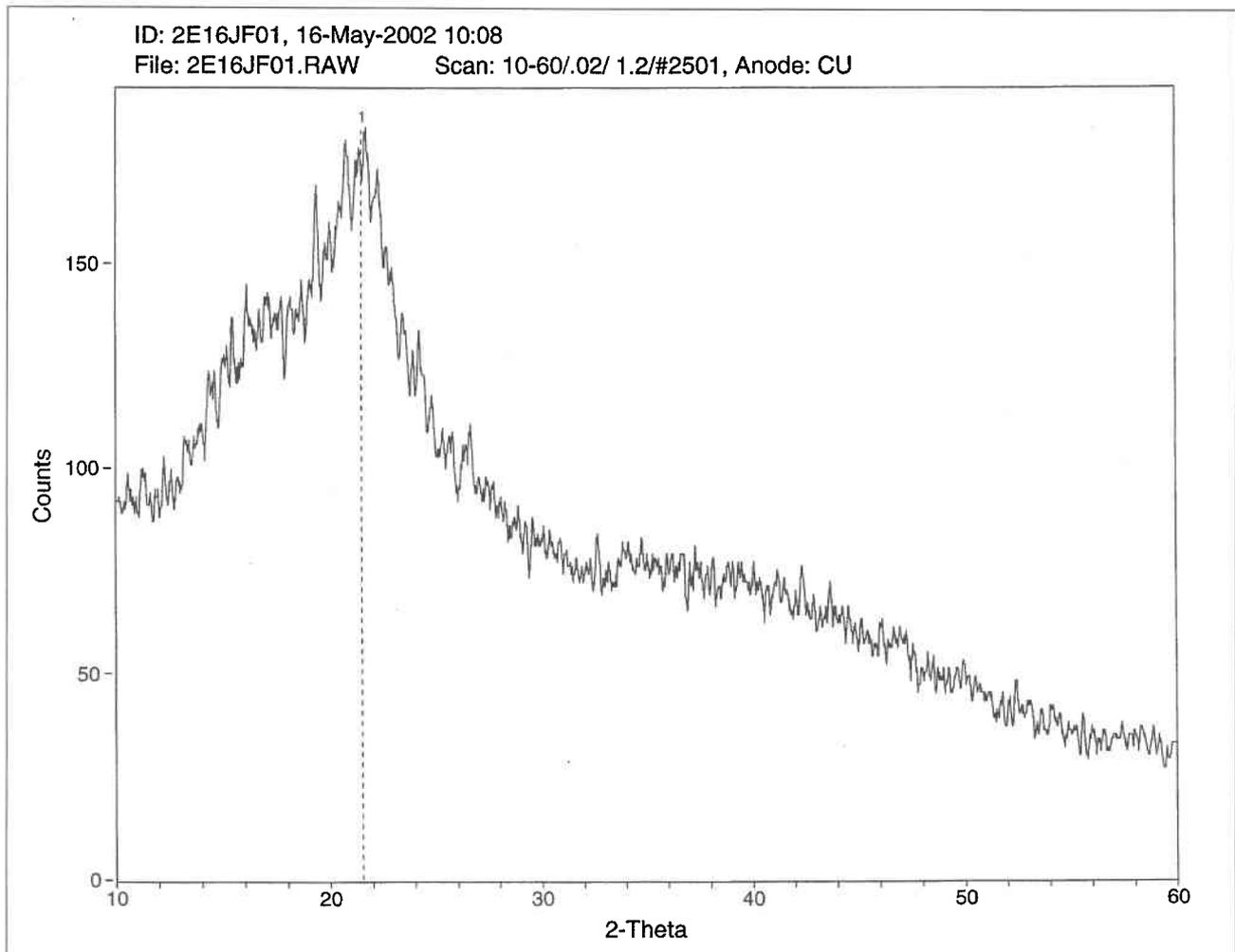


Figure 23 Analyse par diffraction aux rayons X d'un échantillon d'écailles de cacao

5,9 Simulation sur MINEQL⁺

Afin de mieux comprendre les équilibres chimiques prévalant entre les divers éléments composant les solutions synthétiques et les lixiviats acides de sols lorsque en présence d'EC, des simulations sur le logiciel MINEQL⁺ ont été effectuées. Bien que ce logiciel ne puisse modéliser les interactions de molécules organiques complexes présentes dans les lixiviats de sol et sur les EC avec les ions métalliques, cet outil performant permet de prédire les formes sous lesquelles devraient se présenter les métaux solubles retrouvés dans les lixiviats à l'état initial (avant adsorption) et final (après adsorption). Ce logiciel peut également prédire la formation de précipités en tenant compte de l'état initial du système étudié.

À cet égard, le Tableau 52 donne la composition de la solution synthétique de Pb et du lixiviat acide de sol avant et après mise en contact durant 24 h avec des EC. Ainsi, la solution synthétique de Pb, est initialement composée principalement de chlorure et de plomb. Il y a également quelques traces d'autres métaux (Al, Cu, Fe, Mg, Zn) mais en très faibles quantités. De plus, elle comporte peu de potassium et de faibles quantités de calcium, magnésium et sodium. Après 24 h de mise en contact avec les EC, la solution synthétique de Pb a un contenu accru en Al, Cu, Fe, Mn, Ni et Zn soit des métaux présent en faibles quantités dans les EC. Elle contient également plus de Ca, K, Mg, P et Na qu'avant l'ajout des EC.

Pour sa part, la composition initiale du lixiviat acide de sol est plus complexe car il comporte plus d'espèces en solution. Ainsi, il contient plus de Al, Cu, Fe, Mn, Pb et Zn que la solution initiale synthétique de Pb. Il contient aussi plus de Ca, K, Mn et Na. Après l'exposition durant 24 h avec des EC, le contenu en Al, Ca, Cu et Pb du lixiviat acide de sol diminue substantiellement, alors qu'il augmente pour le K, Mg, P et Na.

Tableau 52 Composition de la solution synthétique de Pb et du lixiviat acide de sol en mM avant et après contact avec les écaïlles de cacao durant 24 h

Paramètres	SYN-0	SYN-24	LAS-0	LAS-24
pH	2,25	4,10	2,24	3,41
Al	0,0046	0,1268	1,5267	1,0398
Ca	0,1856	0,4862	60,5739	52,3004
Cd	0,0000	0,0000	0,0005	0,0005
Cr	0,0000	0,0003	0,0039	0,0029
Cu	0,0002	0,0034	0,0572	0,0195
Fe	0,0004	0,0329	0,0646	0,0518
K	0,0000	15,6491	0,3355	18,1512
Mg	0,0099	2,5248	2,8960	7,1304
Mn	0,0007	0,0092	0,2203	0,2137
Na	0,0071	0,2330	0,5816	0,7211
Ni	0,0000	0,0015	0,0034	0,0045
P	0,0015	1,6285	0,5009	1,6022
Pb	0,1956	0,0128	0,1546	0,0133
Zn	0,0013	0,0150	0,3800	0,2665
NH ₄ ⁺	0,0014	0,9300	0,0200	0,9150
Cl	10,1269	5,0994	141,0437	141,0437
Br	0,0001	0,0316	0,0001	0,0024
NO ₃ ²⁻	0,3837	0,4808	0,0462	0,0954
PO ₄ ²⁻	0,0038	1,4970	0,4377	1,2430
SO ₄ ²⁻	0,0259	0,3418	0,5028	0,7486

Le Tableau 53 présente les complexes dominants retrouvés dans la solution synthétique de Pb et dans le lixiviat de sol avant et après la mise en contact durant 24 h avec des EC selon les simulations effectuées sur le logiciel MINEQL⁺ (Température de simulation de 25°C).

Au niveau de la solution synthétique de Pb, la majorité des espèces chimiques à l'origine se retrouvent majoritairement sous leurs formes libres. Le Pb se retrouve tout d'abord libre puis en association avec les chlorures utilisés pour acidifier la solution synthétique (sous forme de HCl) dans une proportion respectivement de 80,7% et 19,3%. Après 24 h de mise en contact avec les EC, la majorité des espèces présentes sont encore en grande partie sous leurs formes libres mais on les retrouve également dans certains cas en association avec les SO₄²⁻ et les PO₄²⁻. Le Pb demeure lui aussi en grande partie sous sa forme libre (87,4%) et en association avec le Cl (9,1%) mais le

relarguage de phosphates par les EC provoque une légère association du Pb avec ce dernier composé dans une proportion de 3,5%.

D'autre part, la présence initiale de plusieurs espèces chimiques dans le lixiviat acide de sol induit la présence de complexes légèrement différents que ceux retrouvés initialement dans la solution synthétique de Pb. En effet, la présence accrue de chlorure suite à un ajout plus important de HCl causerait la formation de plusieurs complexes chlorure-métal. Au niveau du Pb, on retrouve donc une distribution initiale des complexes différente de celle obtenue avec la solution synthétique. Ainsi, il y a 49,3% du Pb sous forme de PbCl^+ , 34,1% de Pb libre (Pb^{2+}) et 16,6% de PbCl_2 . Cette répartition demeure la même après 24 h de contact avec les EC, mais en moindre concentration (une partie du Pb est fixée sur l'adsorbant).

Les simulations montrent également que le seul précipité solide susceptible de se former dans les solutions initiales de lixiviat de sol et de lixiviat synthétique (en absence de EC) est, à long terme, la pyromorphite $[\text{PbCl}_2 \cdot 3\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2]$. D'autre part, les simulations montrent aussi la formation probable de MnHPO_4 , en plus de la pyromorphite, dans le cas du lixiviat final de sol. En ce qui concerne le lixiviat synthétique final, les précipités prévus sont la plumbgummite $[\text{Al}_3\text{Pb}(\text{OH})_5(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$, l'alunite $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3]$ et MnHPO_4 .

La présence de pyromorphite et de plumbgummite n'a toutefois pas été détectée lors de l'étude de MEB couplée à l'analyse des rayons X par EDS. Il faut toutefois souligner que la formation de ces composés pourrait nécessiter des temps de réaction beaucoup plus longs que ceux prévalant lors des tests d'adsorption. En effet, le logiciel MINEQL+ ne tient pas compte de la cinétique de formation des complexes et précipités. Les résultats de simulation fournis correspondent donc à des temps de réaction infinis, ce qui est très différent de la situation présente lors des tests d'adsorption. Cette différence peut être importante particulièrement en ce qui concerne la formation de précipités solides. La présence des molécules organiques relargués par les EC pourrait également interférer avec la formation de précipités de Pb dans les lixiviats.

Il faut également remarquer que les simulations montrent que la formation de précipités de Pb dans les solutions initiales serait surtout importante dans le cas du lixiviat de sol (pyromorphite : $2,09 \times 10^{-2}$ mM) et faible dans le cas du lixiviat synthétique (pyromorphite : $1,45 \times 10^{-4}$ mM). Cette différence peut s'expliquer aisément par la concentration initiale nettement plus élevée de

phosphore dans le lixiviat de sol (0,5009 mM) que dans le lixiviat synthétique (0,0015 mM). Par contre, au terme de l'étape d'adsorption, les concentrations de phosphore en solution dans les lixiviats de sol et synthétique sont presque identiques (1,60 et 1,63 mM) suite au relargage de phosphore par les EC. Ces concentrations élevées de phosphore pourraient théoriquement et, à long terme, favoriser la formation de précipités de plomb aussi bien dans les lixiviats de sol (pyromorphite : $2,48 \times 10^{-3}$ M) que synthétique (plumbgummite : $1,28 \times 10^{-2}$ mM).

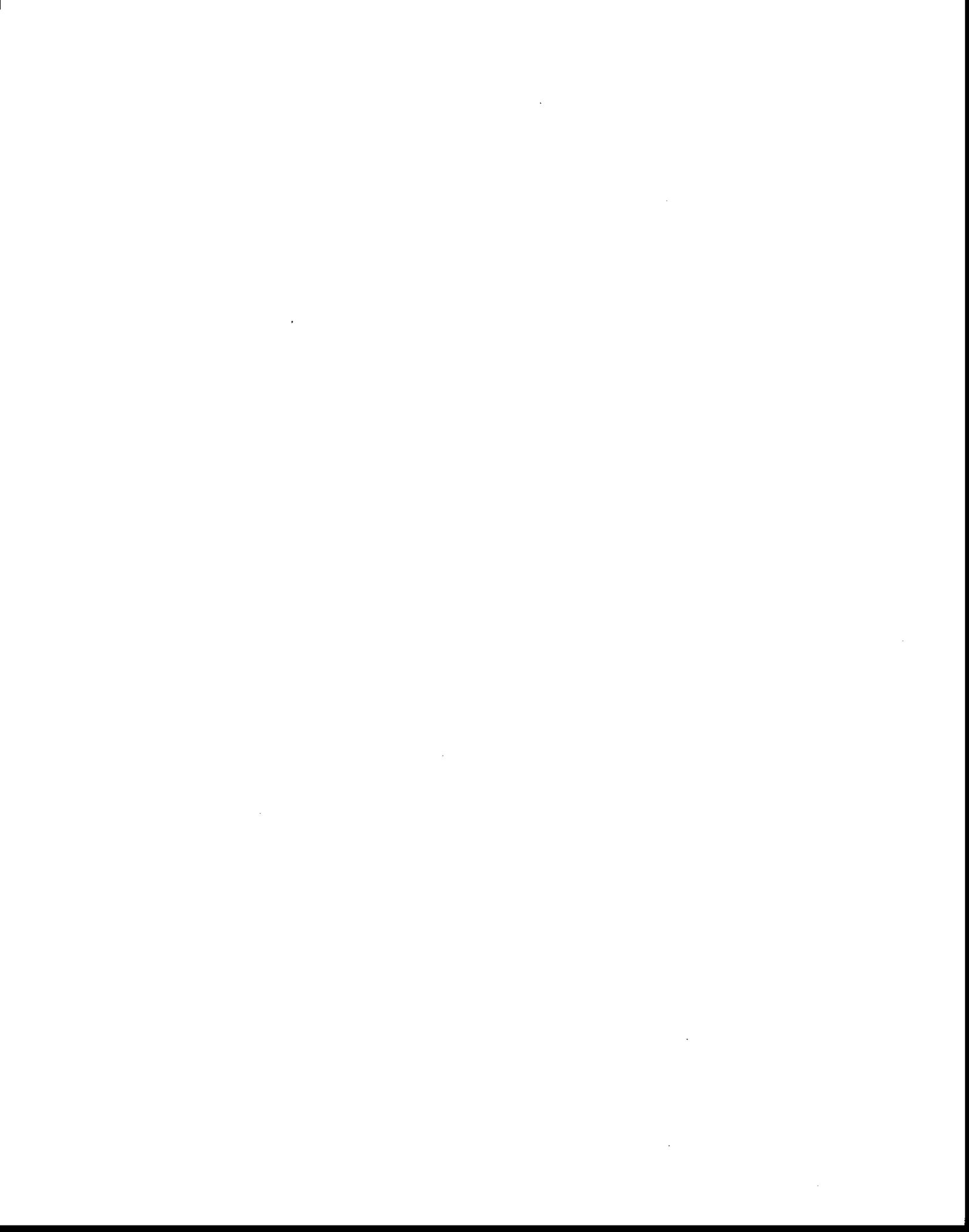
En considérant la formation maximale de précipités de Pb prévue, soit dans les solutions initiales ou finales, par rapport aux concentrations initiales de Pb en solution, il est possible d'estimer la contribution théorique maximale de la précipitation dans le phénomène d'élimination du Pb. Ainsi, pour le lixiviat synthétique, une production de 0,0128 mM de plumbgummite est prévue, ce qui représente seulement 6,54% de la concentration initiale de Pb en solution (0,1956 mM Pb). Pour le lixiviat de sol, la génération maximale de pyromorphite serait de 0,0209 mM, soit 13,5% de la concentration initiale de Pb en solution (0,1546 mM Pb).

Il est très intéressant de combiner cet estimé de la contribution de la précipitation avec les résultats obtenus du blocage des groupements fonctionnels des EC. Ainsi, le blocage des groupements carboxyliques, amines et phosphates a réduit respectivement la capacité d'adsorption du plomb de 63,7 %, 20,9 % et 1,0 %, pour un total combiné de 85,6 %. En ajoutant la contribution maximale de la précipitation, soit 6,5 %, le bilan serait donc presque complet avec une contribution totale de 92,1 %.

Tableau 53 Complexes dominants retrouvés dans la solution synthétique de Pb et dans le lixiviat acide de sol avant et après contact avec les écailles de cacao durant 24 h

Paramètres	SYN-0	SYN-24	LAS-0	LAS-24
Al	Al^{3+} , $Al(SO_4)^+$	Al^{3+} , $Al(SO_4)^+$, $AlOH^{2+}$	Al^{3+} , $Al(SO_4)_2^-$	Al^{3+} , $Al(SO_4)_2^-$
Ca	Ca^{2+}	Ca^{2+} , $CaSO_4$, $CaH_2PO_4^+$	Ca^{2+}	Ca^{2+}
Cd	Cd^{2+} , $CdCl^+$	Cd^{2+} , $CdCl^+$	$CdCl^+$, $CdCl_2$, Cd^{2+}	$CdCl^+$, $CdCl_2$, Cd^{2+}
Cr	Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$, $CrSO_4^-$	$Cr(OH)^{2+}$, Cr^{3+} , $CrH_2PO_4^{2+}$, $CrSO_4^+$	Cr^{3+} , $CrCl_2^+$, $CrH_2PO_4^{2-}$	Cr^{3+} , $Cr(OH)^{2+}$, $CrH_2PO_4^{2+}$, $CrCl^{2+}$
Cu	Cu^{2+} , $CuCl^+$	Cu^{2+} , $CuSO_4$	Cu^{2+} , $CuCl^+$	Cu^{2+} , $CuCl^+$
Fe	Fe^{2+}	Fe^{2+} , $FeH_2PO_4^+$, $FeSO_4$	Fe^{2+} , $FeH_2PO_4^+$, $FeCl$	Fe^{2+} , $FeH_2PO_4^+$, $FeCl$
K	K^+	K^+	K^+	K^+
Mg	Mg^{2+}	Mg^{2+} , $MgH_2PO_4^+$, $MgSO_4$	Mg^{2+}	Mg^{2+}
Mn	Mn^{2+}	Mn^{2+} , $MnSO_4$	Mn^{2+} , $MnCl^+$	Mn^{2+} , $MnCl^+$
Na	Na^+	Na^+	Na^+	Na^+
Ni	Ni^{2+} , $NiCl^+$	Ni^{2+} , $NiSO_4$	Ni^{2+} , $NiCl^+$	Ni^{2+} , $NiCl^+$
P				
Pb	Pb^{2+} , $PbCl^+$	Pb^{2+} , $PbCl^+$, $PbSO_4$	$PbCl^+$, Pb^{2+} , $PbCl_2$	$PbCl^+$, Pb^{2+} , $PbCl_2$
Zn	Zn^{2+} , $ZnCl^+$	Zn^{2+} , $ZnSO_4$	Zn^{2+} , $ZnCl^+$, $ZnCl_2$	Zn^{2+} , $ZnCl^+$
NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+	NH_4^+
Cl	Cl^-	Cl^-	Cl^-	Cl^-
Br	Br^-	Br^-	Br^-	Br^-
CO_3^{2-}	H_2CO_3	NO_3^-	H_2CO_3	H_2CO_3
NO_3^-	NO_3^-	NO_3^-	NO_3^- , $CaNO_3^+$	NO_3^- , $CaNO_3^+$
PO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$, H_3PO_4	$H_2PO_4^-$, $MgH_2PO_4^+$	$H_2PO_4^-$, H_3PO_4 , $CaH_2PO_4^+$, $MgH_2PO_4^+$	$H_2PO_4^-$, $MgH_2PO_4^+$, $CaH_2PO_4^+$, H_3PO_4
SO_4^{2-}	SO_4^{2-} , HSO_4^- , $PbSO_4$, $CaSO_4^+$	SO_4^{2-} , $MgSO_4$, $AlSO_4^+$, KSO_4 , $CaSO_4$	$CaSO_4$, SO_4^{2-} , $AlSO_4^+$, HSO_4^- , $MgSO_4$	SO_4^{2-} , $MgSO_4$, $CaSO_4$, $AlSO_4^+$, KSO_4

* *Les espèces majoritaires sont en caractères gras.*



6 UTILISATION DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA RÉCUPÉRATION DU PLOMB EN SOLUTION SELON DIVERSES CHÂÎNES DE TRAITEMENT

Le développement et l'optimisation d'un procédé économique de décontamination des sols qui combinerait à la fois la lixiviation et l'adsorption des métaux toxiques peut être conçu selon plusieurs variantes. Ce chapitre présente donc quatre variantes pouvant servir à élaborer une chaîne de décontamination des sols incluant une étape d'adsorption des métaux lixiviés.

6,1 Utilisation et régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les effluents acides

Les groupements carboxyliques présents dans les matériaux naturels et synthétiques sont reconnus pour leur grande affinité envers les protons et, conséquemment, de petits volumes d'acides inorganiques permettent généralement d'obtenir une désorption efficace des métaux lourds des adsorbants (Kratochvil et Volesky, 1998). La régénération des EC par élution acide suite à l'adsorption du Pb dans les effluents acides a donc été étudiée dans cette section.

6,1,1 Optimisation des conditions d'élution du plomb

Le Tableau 54 regroupe les principaux résultats issus des essais portant sur la détermination des conditions optimales d'élution. En fait, un volume de 1L d'une solution synthétique de Pb (300 mg) a été mise en présence de 15 g d'écailles de cacao durant 1 heure avant de procéder à une première élution. Lors de la première étape d'élution, les essais réalisés avec l'eau distillée (contrôle) ont permis d'enlever une proportion très faible de plomb avec un rendement d'élution de seulement 1,8%. Ce fait témoigne que la présence d'une solution acide est nécessaire pour désorber le plomb fixé sur les écailles ou bien encore pour redissoudre un précipité de plomb cristallisé.

D'autre part, les meilleurs rendements d'élution (> 80%) ont été obtenus avec les concentrations de HCl de 0,5 et 1,0 M, soit à des valeurs respectives de pH 0,91 et 0,62. Les concentrations plus fortes d'acide n'ont pas permis d'améliorer le rendement d'élution, une faible baisse ayant même été observée dans le cas des essais effectués avec HCl 2,0 et 4,0 M.

Tableau 54 Tests d'éluotion avec l'acide chlorhydrique du plomb adsorbé sur les EC

Acide conc. (M)	Pb total adsorbé initialement (mg)	Pb total élué (mg)	Rendement d'éluotion (%)	pH final de la solution d'éluotion	Perte de masse du cacao (%)
<i>Première élution après une 1^{ère} étape d'adsorption ($[Pb]_{\text{initial}} = 300 \text{ mg}$)</i>					
Eau distillée	189,5 ± 21,6	3,3 ± 0,6	1,8 ± 0,4	3,08 ± 0,71	36,5 ± 1,3
0,25	186,6 ± 54,5	125,6 ± 33,9	67,3 ± 2,3	1,05 ± 0,23	35,3 ± 0,9
0,50	170,9 ± 29,3	141,7 ± 41,3	82,9 ± 13,6	0,91 ± 0,16	37,8 ± 1,4
1,0	167,6 ± 37,3	134,3 ± 37,1	80,1 ± 5,0	0,62 ± 0,02	37,9 ± 1,0
2,0	192,5 ± 41,9	124,7 ± 33,7	64,8 ± 4,6	0,43 ± 0,04	39,1 ± 0,5
4,0	190,2 ± 39,0	122,4 ± 25,9	64,3 ± 2,1	0,02 ± 0,08	37,8 ± 2,0
8,0	179,2 ± 45,7	139,3 ± 45,2	77,8 ± 7,2	-0,31 ± 0,05	46,2 ± 2,5
<i>Deuxième élution après une 2^{ème} étape d'adsorption ($[Pb]_{\text{initial}} = 300 \text{ mg}$)</i>					
Eau distillée	16,6 ± 8,6	3,0 ± 0,5	18,2 ± 20,6	2,76 ± 0,05	45,2 ± 6,5
0,25	44,5 ± 9,9	56,7 ± 8,9	127,6 ± 43,8	1,04 ± 0,09	44,5 ± 5,2
0,50	63,3 ± 20,5	66,7 ± 9,2	105,4 ± 31,3	0,81 ± 0,11	45,5 ± 2,4
1,0	60,8 ± 6,0	64,2 ± 12,1	105,6 ± 10,4	0,60 ± 0,10	45,9 ± 2,8
2,0	63,3 ± 8,7	62,5 ± 9,3	98,7 ± 4,3	0,45 ± 0,09	46,8 ± 2,0
4,0	73,9 ± 23,5	64,8 ± 12,9	87,7 ± 10,5	0,06 ± 0,05	49,8 ± 2,3
8,0	57,2 ± 7,5	53,4 ± 8,9	93,5 ± 4,1	-0,33 ± 0,07	60,3 ± 0,7

Lors des essais d'élution, des échantillons ont été prélevés à différents temps de réaction (10, 20, 30, 60 et 120 min) pour les mesures de plomb en solution. Les quantités de plomb éluées et les rendements d'élution présentés au Tableau 54 correspondent pour l'ensemble aux résultats mesurés après 10 min d'élution. En effet, dans tous les cas, les meilleurs rendements ont été atteints après ce court temps de réaction. Cette observation pourrait s'expliquer d'une part par l'instabilité du plomb dans la solution d'élution, celui-ci ayant une tendance à précipiter dans cette solution, ou d'autre part, par la réaction des protons en solution avec les EC entraînant un relargage des protons adsorbés sur les EC pour compenser la perte des protons consommés, causant ainsi une ré-adsorption du plomb sur les sites libérés par les protons.

Par la suite, les écailles de cacao ont été remises en contact avec une nouvelle solution synthétique de Pb (300 mg/L) durant une autre heure. Puis lors du deuxième cycle d'élution, les meilleurs rendements d'élution ont été obtenus pour les solutions d'acide diluées, soit de 0,25 à 1,0 M. Les valeurs supérieures à 100% indiquent qu'une partie du plomb n'ayant pas été éluée lors du premier cycle a été enlevée lors de la deuxième élution.

Une perte de masse non-négligeable, de l'ordre de 35 à 39%, a été observée à la suite des premières étapes d'adsorption et d'élution. Cette perte de masse est attribuable à la solubilisation d'une partie des EC et à l'enlèvement des particules colloïdales contenues dans cet adsorbant. Concernant ce phénomène, Greenwood-Barton (1965) ont indiqué qu'environ 20% de la masse des EC est extractible dans l'eau froide. La perte de masse est plus importante (46%) dans les cas des EC ayant subi une étape d'élution avec HCl 8,0 M. Cette hausse de la perte de masse s'explique par la minéralisation des EC survenant en présence d'une concentration d'acide très élevée. Les EC traitées sont d'ailleurs noircies et fortement morcelées lors du traitement par HCl 8,0 M et, dans une moindre mesure, par HCl 4,0 M.

La perte de masse cumulative s'accroît d'environ 10% suite au deuxième cycle pour atteindre des valeurs se situant pour la plupart des cas entre 45 et 47%. Cette perte peut s'expliquer par une dégradation d'une partie des EC, sous forme de fines particules, lesquelles ne peuvent être récupérées lors des étapes de filtration des EC. Une perte légèrement plus importante (12%) atteignant une valeur de 50% de perte cumulative a été observée lors du deuxième cycle en utilisant

la solution de HCl 4,0 M. Cette perte totale s'élève à plus de 60% dans le cas de l'utilisation de HCl 8,0 M.

Une réduction significative de la quantité de plomb adsorbé a été notée lors du deuxième cycle en comparaison aux résultats obtenus lors du premier cycle. Ceci s'explique aisément dans le cas du contrôle, puisque le plomb adsorbé au cours du premier cycle n'a pratiquement pas été élué. Dans les autres cas, la masse de plomb adsorbé lors du second cycle, soit entre 45 et 74 mg, représente entre 24 et 39% de la masse de plomb fixée lors du premier cycle. Cette baisse s'explique par la perte de masse de cacao et, par conséquent, la diminution du nombre de sites d'adsorption disponibles. Le plomb non-élué de la première étape d'éluion contribue également à réduire le nombre de sites pour fixer le plomb lors des cycles suivants. Enfin, la présence de l'acide pourrait également contribuer à la destruction d'une partie des sites de fixation des EC causant ainsi une réduction de la capacité de fixation de cet adsorbant.

6,1,2 Cycles successifs d'adsorption et d'éluion

Considérant les rendements d'éluion et les pertes de masse obtenus lors de la détermination des conditions optimales d'éluion, il a été choisi d'effectuer une série de 10 cycles d'adsorption et d'éluion en utilisant, d'une part, des solutions synthétiques contenant 300 mg Pb/L et, d'autre part, une concentration de HCl de 1,0 M et un temps d'éluion de seulement 10 min.

Les concentrations initiales (avant adsorption) et finales (après adsorption) de plomb dans les solutions synthétiques sont exposées au Tableau 55. Ces résultats montrent un accroissement des concentrations résiduelles de plomb dans ces solutions avec l'augmentation du nombre de cycles d'adsorption-éluion. Par conséquent, une chute progressive du rendement d'adsorption a été mesurée du premier au dernier cycle, soit de 61,6 à 5,1%.

Tableau 55 Concentrations en Pb (mg/L) dans les solutions utilisées lors des cycles successifs d'adsorption et d'éluion du plomb sur les EC

Solutions	Cycles d'adsorption-éluion									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solution synthétique										
Initial	305	297	310	294	302	300	283	318	326	293
Final	117	238	246	244	263	271	248	295	320	278
Solution de rinçage - adsorption										
Sln A	11,7	22,5	19,6	20,8	22,3	20,8	21,0	16,0	20,8	14,0
Sln B	8,3	5,7	4,8	3,2	4,3	4,2	3,5	3,2	4,4	2,0
Solution d'éluion										
Initial	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Final	742	339	264	198	178	166	111	108	106	54,6
Solution de rinçage - éluion										
Sln C	264	46,0	30,6	22,4	18,1	18,3	13,0	10,3	11,9	4,9
Sln D	117	12,4	3,3	5,7	4,9	4,7	2,5	3,0	3,2	1,5

Le Tableau 55 présente également les concentrations de plomb dans les solutions de rinçage utilisées après les étapes d'adsorption et d'élution. Après deux étapes de rinçage, les concentrations sont relativement faibles (< 10 mg Pb/L), à l'exception des solutions de rinçage après élution pour les deux premiers cycles avec des valeurs de 117 et 12,4 mg Pb/L. Ces concentrations plus élevées résultent des quantités plus importantes de plomb élué lors de ces deux premiers cycles.

Les concentrations de plomb mesurées dans les solutions d'élution subissent également une réduction progressive en fonction du nombre de cycles d'adsorption-élution. Cette observation s'explique directement par la chute de la quantité de plomb fixé à chaque cycle.

La réduction de la quantité de plomb fixé résulte en partie de la perte de masse survenant à chaque cycle d'adsorption-élution. La Figure 24 montre d'ailleurs la perte de masse mesurée à chaque cycle, ainsi que la perte de masse cumulative en fonction du nombre de cycles. La perte de masse la plus importante se situe principalement lors des deux premiers cycles. De fait, l'expression mathématique suivante décrit, avec une bonne corrélation ($r^2 = 0,849$), la relation existant entre la perte de masse et le cycle d'adsorption-élution correspondant:

$$\text{Équation 33} \quad PM (\%) = 29,087 C^{-1,0606}$$

Où $PM (\%)$ correspond à la perte de masse exprimée en pourcentage et C représente le nombre de cycles d'adsorption-élution.

D'autre part, l'équation mathématique suivante exprime très adéquatement ($r^2 = 0,989$) la relation entre le nombre de cycles et la perte de masse cumulative des EC:

$$\text{Équation 34} \quad PC (\%) = 11,752 \ln C + 34,956$$

Dans cette relation, la variable $PC (\%)$ représente la perte de masse cumulative exprimée en pourcentage.

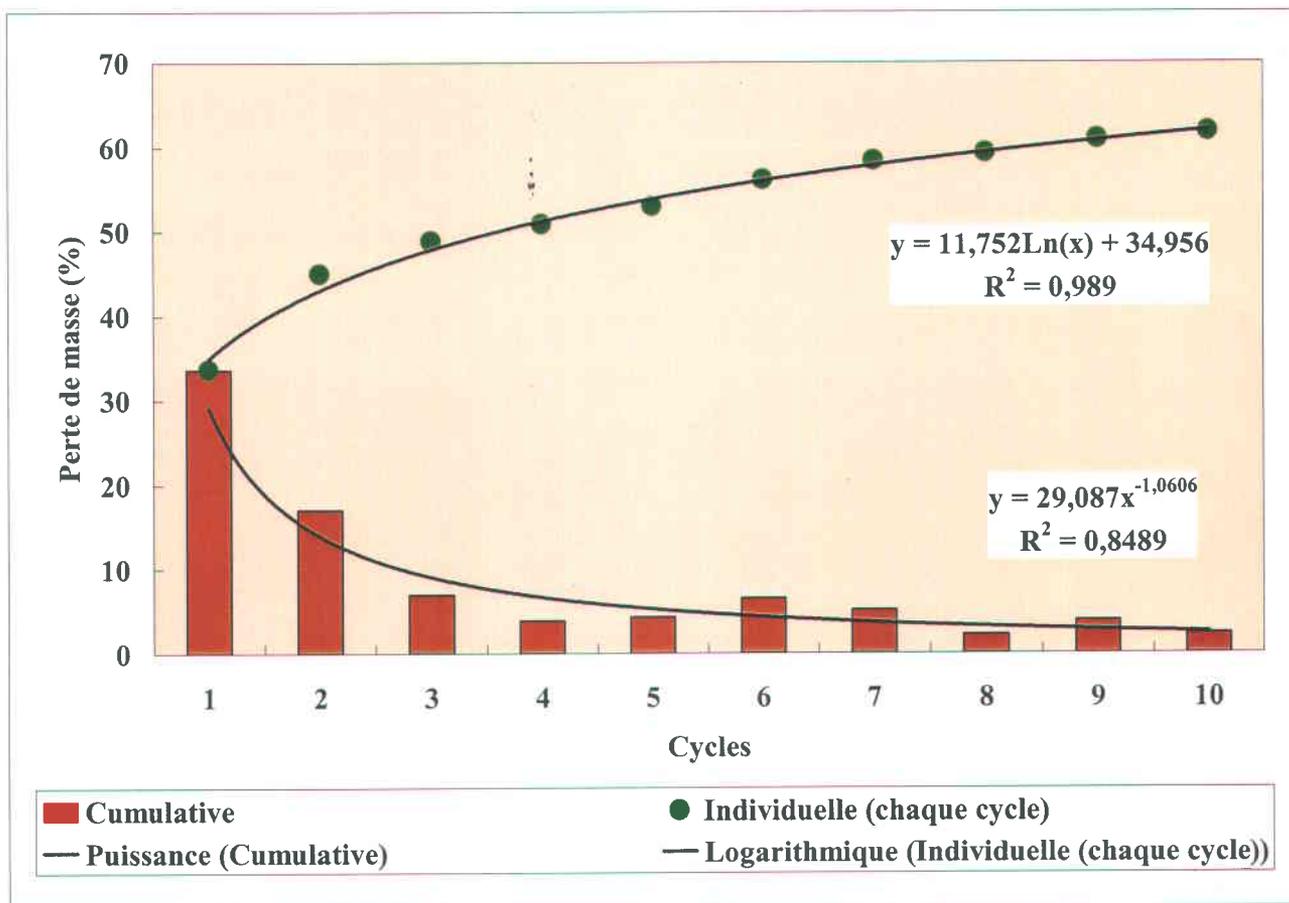


Figure 24 Perte de masse des EC cumulative et à chaque cycle d'adsorption-élution

La diminution de la capacité d'adsorption des EC en fonction du nombre de cycles est aussi clairement montrée à la Figure 25. Ainsi, lors du premier cycle 19,3 mg de Pb a été fixé par g d'EC, alors qu'entre 1,5 et 8,9 mg de Pb/g a été adsorbé au cours des autres cycles. Cette figure révèle également que la quantité de plomb éluee est généralement un peu plus faible que la quantité adsorbée au cycle correspondant. Cette différence entre les quantités de plomb adsorbées et éluees fait en sorte d'augmenter progressivement au cours des cycles les teneurs résiduelles en plomb sur les EC. Ce phénomène est d'ailleurs très évident à la Figure 26 où les teneurs calculées de plomb adsorbé sur les EC sont montrées après chaque étape d'adsorption et d'élution. Une hausse progressive de la teneur résiduelle (après élution) de 1,1 à 10,5 mg Pb/g EC a été déterminée entre les cycles 2 et 10.

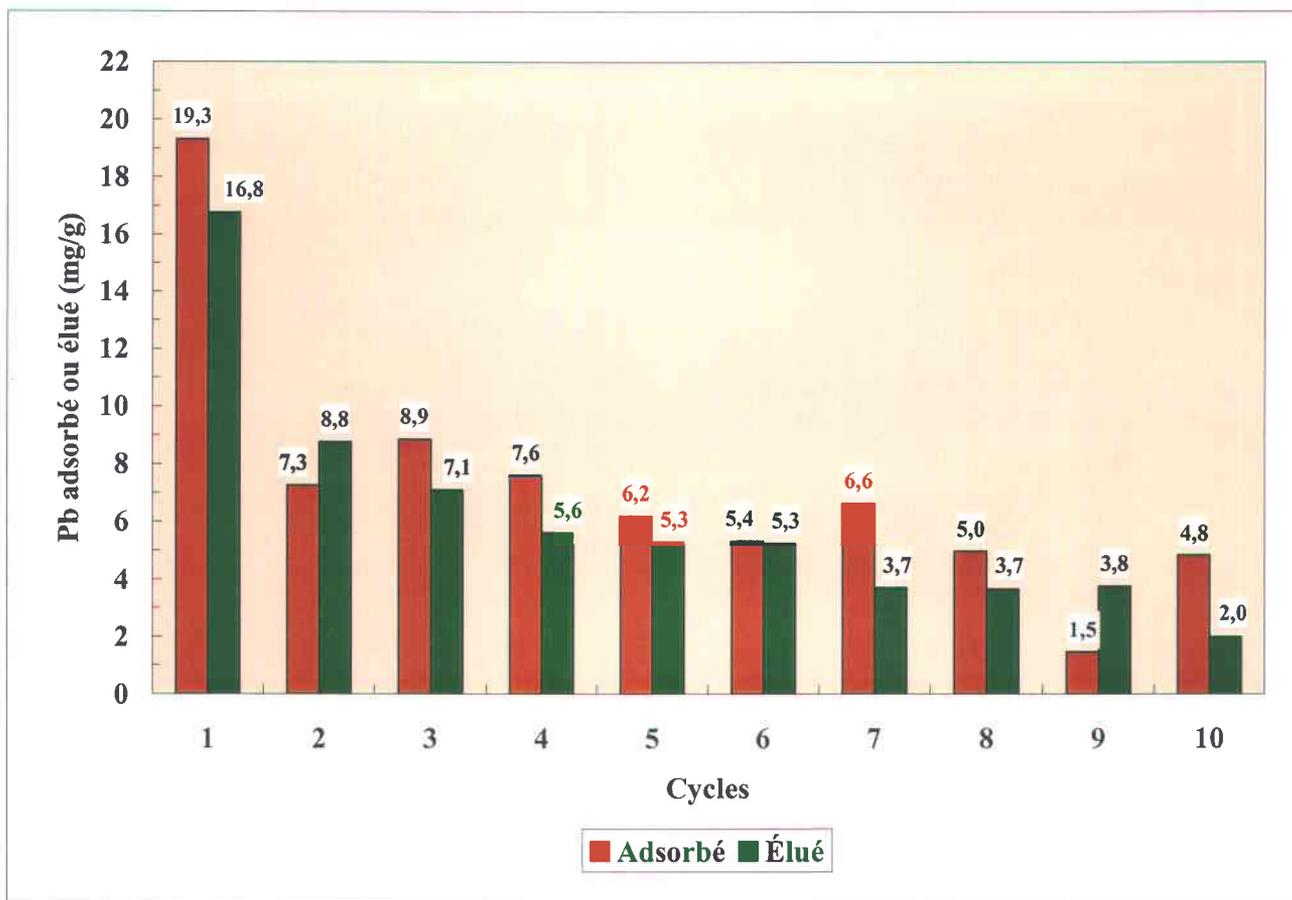


Figure 25 Quantité de plomb adsorbées et éluées à chaque cycle d'adsorption-élution par rapport à la masse résiduelle d'EC

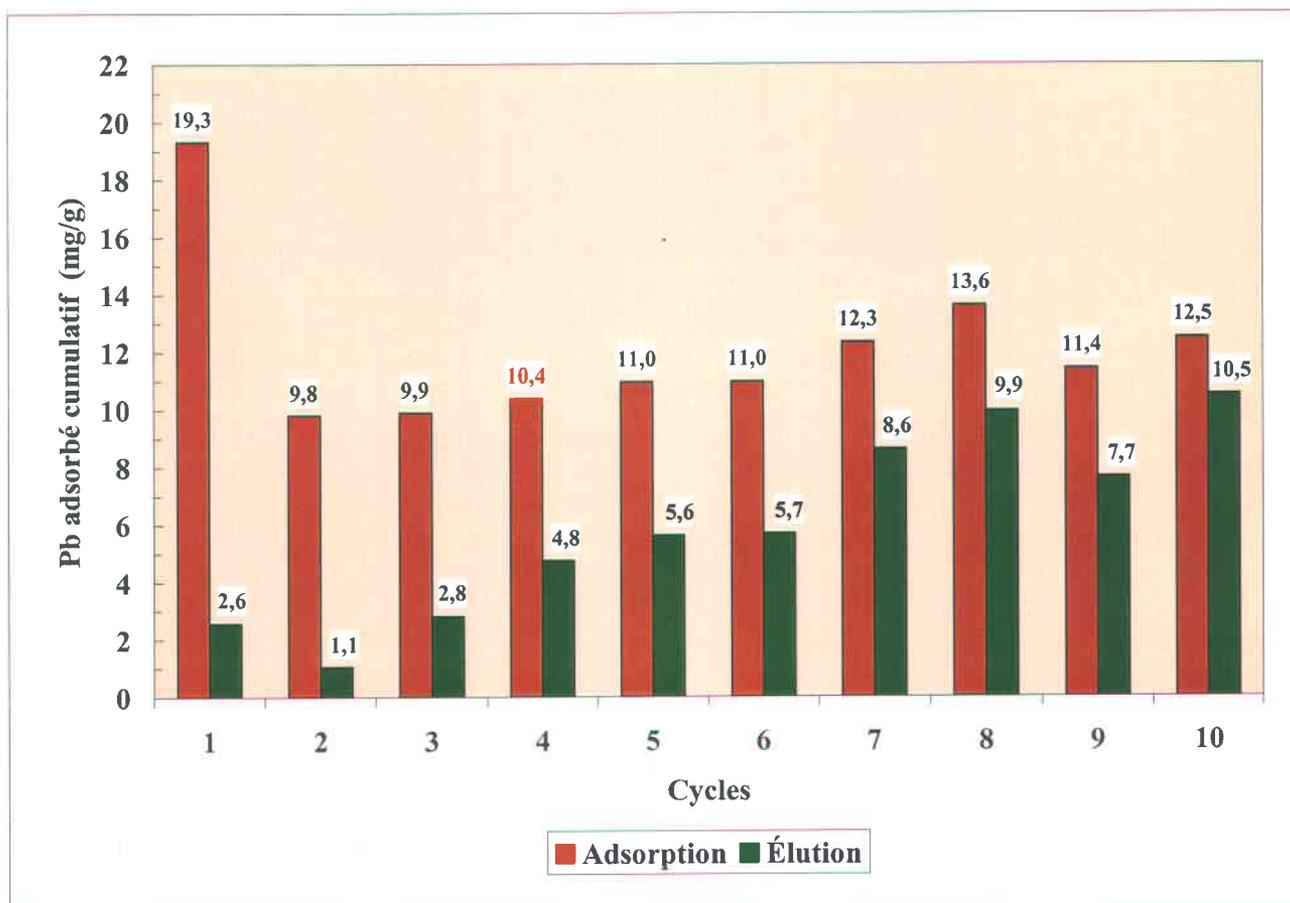


Figure 26 Teneurs calculées de plomb présentes sur les EC après chaque étape d'adsorption et d'élution

Le Tableau 56 présente les valeurs de pH initiales et finales des lixiviats synthétiques et des solutions d'élution, ainsi que les valeurs finales de pH des solutions de rinçage. D'abord, le pH des lixiviats utilisés pour les essais d'adsorption est stable avec des valeurs initiales comprises entre 1,96 et 2,04. Après l'étape d'adsorption, les valeurs de pH sont également très rapprochées, soit entre 1,92 et 2,01, à l'exception du lixiviat de la première étape d'adsorption, avec une valeur de 2,66. Cette valeur de pH plus élevée lors du premier cycle s'explique par le relargage des concentrations élevées de cations (Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+}) à partir des EC (Meunier *et al.* 2003). Ce relargage est attribuable au processus d'échange d'ions avec les ions Pb^{2+} et les protons selon les réactions suivantes:



Ce phénomène de relarguage de cations se fait également sentir au niveau du pH des solutions de rinçage du premier cycle, lequel est plus élevé (Sln A: 3,05; Sln B: 3,15) en comparaison aux valeurs de pH pour les autres cycles (Sln A: 2,41 - 2,52; Sln B: 2,66 - 2,80).

Le pH des solutions d'élution demeure très acide pour les 10 cycles avec des valeurs finales se situant entre 0,51 et 1,04. Il est ainsi envisageable de pouvoir réutiliser la solution d'élution pour plusieurs cycles de manière à réduire la consommation d'acide et, par conséquent, diminuer les coûts d'opération du procédé.

Finalement, le pH des solutions de rinçage après élution tend à se stabiliser après quelques cycles autour de pH 1,5 (Sln C) et de pH 1,9 (Sln D). Après rinçage, le pH des EC se situe donc près de celui des lixiviats synthétiques, ce qui minimise certainement le phénomène de précipitation qui pourrait survenir suite à une modification significative du pH et ce, principalement dans le cas où le pH des eaux de lavage serait élevé.

Tableau 56 Mesures de pH des solutions utilisées lors des cycles successifs d'adsorption et d'éluion du plomb sur les EC

Solutions	Cycles d'adsorption-éluion									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Solution synthétique										
Initial	1,97	1,97	2,04	1,96	2,04	2,04	1,99	2,01	2,00	2,01
Final	2,66	1,95	1,96	1,92	1,96	2,01	1,99	2,00	1,98	1,98
Solutions de rinçage - adsorption										
Sln A	3,05	2,46	2,43	2,43	2,44	2,41	2,33	2,46	2,33	2,52
Sln B	3,15	2,67	2,68	2,74	2,75	2,68	2,70	2,80	2,80	2,66
Solution d'éluion										
Initial	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Final	0,51	0,61	0,87	0,60	0,57	0,58	1,04	0,80	0,99	0,58
Solutions de rinçage - éluion										
Sln C	0,80	1,12	1,30	1,24	1,30	1,28	1,51	1,47	1,55	1,42
Sln D	1,12	1,64	1,78	1,78	1,86	1,86	1,90	1,97	1,92	1,89

6,1,3 Économique du procédé

Le Tableau 57 fournit une évaluation des coûts associés à trois scénarios de traitement d'un lixiviat chargé de 300 mg Pb/L (0,3 kg Pb/m³) en utilisant les EC comme matériau adsorbant. Le premier scénario considère l'emploi d'une concentration de 25 kg EC/m³, mais sans étapes d'élution et de ré-utilisation des EC. Le prix des EC étant évalué à 0,12 \$/kg, le coût en EC est alors estimé pour ce scénario à 10,20 \$/kg Pb extrait.

Tableau 57 Données économiques de l'utilisation des EC pour la récupération du plomb dans les effluents acides

Paramètres	Variantes de procédé		
	Sans recyclage des EC	Avec recyclage des EC	
Concentration de Pb (kg Pb/m ³)	0,3	0,3	0,3
Quantité de Pb récupéré (kg Pb/m ³)	0,294	0,294	0,294
Concentration de EC (kg EC/m ³)	25	11,35	11,35
Consommation de EC (kg EC/Pb)	85,03	38,59	38,59
Coût des EC (\$/kg Pb)*	10,20	4,63	4,63
Recyclage HCl	-	non	10 cycles
Consommation d'acide (kg HCl/kg Pb)	0,00	111,49	11,15
Coût de l'acide (\$/kg Pb)**	0,00	19,51	1,95
Production d'EC à disposer (kg EC/kg Pb)	56,46	13,86	13,86
Coût de disposition des EC (\$/kg Pb) ***	14,12	3,47	3,47
Total (\$Can/kg Pb)	24,32	27,61	10,05

* Basé sur un prix des EC de 0,12 \$/kg.

** Basé sur un prix de l'acide (HCl 36,5%) de 0,175 \$/kg.

*** Basé sur un prix de disposition de 0,25 \$/kg résidu.

Il faut également tenir compte des coûts de disposition des EC chargées en plomb. Cet adsorbant doit alors être considéré comme une matière dangereuse dont le coût de disposition dans un site spécialisé est évalué, au Québec, à environ 250 \$Can/t.m. En prenant en considération une perte moyenne de 33,6% de la masse des EC, la quantité d'EC à disposer serait alors de 56,46 kg EC/kg Pb. Le coût de disposition serait alors équivalent à 14,12 \$/kg Pb, pour un coût total de 24,32 \$/kg Pb. Il faut souligner que cette évaluation de coûts considère que les EC sont séchées dans d'être acheminées au site de disposition.

Les deuxième et troisième scénarios tiennent compte de l'élution du plomb et de la ré-utilisation des EC. Ces scénarios considèrent également l'addition à chaque cycle d'une quantité d'EC de manière à compenser pour les pertes de masse des EC et pour maintenir un rendement équivalent d'enlèvement du plomb à celui obtenu sans ré-utilisation des EC, soit 98% (0,294/0,300). Ces scénarios considèrent également le remplacement complet des EC après une série de 20 cycles. Pour ce faire, des simulations informatiques ont permis d'établir la consommation d'EC à 11,35 kg EC/m³, ou encore 38,59 kg EC/kg Pb, soit un coût des EC de 4,63 \$/kg Pb extrait.

Le coût de l'utilisation de l'acide doit être pris en considération dans ces scénarios comprenant une étape d'élution du plomb. Le deuxième scénario fait état d'une utilisation unique de l'acide, c'est à dire, sans ré-utilisation de la solution d'acide pour plusieurs cycles d'élution. En comparaison, le troisième scénario est basé sur l'utilisation de la solution d'élution pour l'équivalent de 10 cycles d'adsorption-élution. Les consommations respectives d'acide sont établies respectivement à 111,49 et 11,15 kg HCl/kg Pb pour les deuxième et troisième scénarios. Le prix de l'acide étant évalué à 0,175 \$/kg, le coût de l'acide pour ces deux scénarios est ainsi estimé à 19,51 et 1,95 \$/kg Pb.

Le coût de disposition des EC chargées en plomb après 20 cycles d'adsorption et d'élution a également été calculé pour les deuxième et troisième scénarios. Pour ces scénarios, la quantité d'EC à disposer serait de 13,86 kg EC/kg Pb. Le coût de disposition serait donc équivalent à 3,47 \$/kg Pb. Encore une fois, cette évaluation de coûts considère que les EC sont séchées dans d'être acheminées au site de disposition.

Le coût total du deuxième scénario est évalué à 27,61 \$/kg Pb, ce qui est légèrement plus élevé que le coût du premier scénario, excluant l'étape d'élution du Pb et de ré-utilisation des EC. Ce deuxième scénario semble donc moins intéressant que le premier, considérant de plus que la

concentration de plomb dans la solution d'élution serait probablement trop faible pour un recyclage du plomb dans l'industrie métallurgique.

La ré-utilisation de la solution d'élution permettrait de réduire considérablement le coût associé à la consommation d'acide. Ainsi, le coût total du troisième scénario, lequel est basé sur un recyclage de l'acide à un taux moyen de 90%, est estimé à 10,05 \$/kg Pb, ce qui est nettement plus faible que le premier scénario (24,32 \$/kg Pb). De plus, cette ré-utilisation de l'acide permettrait de hausser la concentration de plomb en solution et, par conséquent, hausserait le potentiel de recyclage de la solution d'élution dans l'industrie.

6,2 Procédé de lixiviation et récupération simultanée

Une autre possibilité de développement et d'optimisation d'un procédé économique de décontamination des sols combinant à la fois la lixiviation et l'adsorption des métaux toxiques consiste à effectuer d'une façon simultanée l'étape de lixiviation et la récupération par adsorption des métaux toxiques. Une telle variante permettrait de récupérer les métaux au fur et à mesure que ceux-ci seraient solubilisés et du point de vue théorique elle devrait accroître les rendements d'enlèvement des métaux. En effet, les ions métalliques solubilisés seraient enlevés immédiatement par fixation sur les adsorbants ce qui provoquerait une modification des conditions chimiques entre le solide à décontaminer et la phase liquide. Cette perturbation des conditions d'équilibres devrait donc favoriser une solubilisation accrue des métaux associés au solide et augmenter la performance technologique. Aucun système n'a d'ailleurs été développé à ce jour pour combiner la lixiviation et l'adsorption des métaux toxiques. De plus, cette variante technologique permettrait aussi la recirculation de l'effluent acide pour le traitement d'autres sols et donc des économies substantielles pour la commercialisation de ce procédé. La recirculation de l'effluent acide permettrait également d'éviter le rejet de concentrations de certains métaux supérieures aux normes de rejet à l'égout.

Dans le cas à l'étude, la conception d'un réacteur de lixiviation-adsorption simultanée s'est effectué en séparant par une membrane de 10 µm deux demi-sections de réacteurs cylindriques (voir chapitre sur la méthodologie). Le sol était placé d'un côté de la membrane et les EC ajoutées de l'autre côté. Ce chapitre présente donc les résultats accumulés sur cette variante technologique selon le design proposé.

Le Tableau 58 donne la composition initiale et finale du sol, des EC et des lixiviats pour les essais (A-C) effectués avec des EC naturels de granulométrie supérieure à 1 000 μm (pas d'EC pour l'essai A). Ces essais ont été menés dans des réacteurs de 10 L de capacité avec des masses initiales de 1 kg de sol et 200 g d'EC. Ainsi, pour l'essai contrôle sans EC (A) après 4 h de lixiviation une partie de la contamination métallique se retrouve sous forme soluble (lixiviat du côté du sol + lixiviat du côté de l'adsorbant) soit 47 mg de Cu, 377 mg de Pb et 191 mg de Zn. De plus, le bilan massique indique une très bonne répartition des éléments solubles de chacun des côtés de la membrane séparatrice (54% du côté sol et 46% du côté de l'espace prévue pour l'ajout de l'adsorbant). Cette dernière n'est donc pas colmatée par la présence du sol. Enfin, il y a passage d'une partie des particules extra-fines (moins de 10 μm) du sol car il y a présence d'un résidu de sol du côté opposé au dépôt initial de sol contaminé (36 mg de Cu, 102 mg de Pb et 51 mg de Zn). Ce dernier point ne constitue pas en soi une entrave au procédé puisque ces particules très fines sont dans le cas du sol PAL très contaminées et les faire passer du côté opposé au dépôt initial de sol contaminé permet aussi de les extraire de celui-ci.

Par ailleurs, dans le second essai (B) où les EC ont été ajoutées après 2 h de lixiviation, la répartition des éléments solubilisés est totalement différente de celle observée dans l'essai témoin (Tableau 58). Ainsi, après 4 h de lixiviation une partie de la contamination métallique se retrouve encore sous forme soluble (lixiviat du côté du sol + lixiviat du côté de l'adsorbant) mais en quantité moindre soit 37 mg de Cu, 271 mg de Pb et 208 mg de Zn. De plus, le bilan massique indique une répartition différente des éléments solubles de chacun des côtés de la membrane séparatrice avec 78% du Cu, 86% du Pb et 75% du Zn du côté du sol. Par contre, l'analyse du contenu des EC après l'essai montre qu'une bonne portion de la contamination métallique se retrouve maintenant dans celles-ci (31 mg de Cu, 139 mg de Pb et 50 mg de Zn). Cet essai a donc permis de retirer de façon efficace une partie de la contamination métallique retrouvée dans le lixiviat de sol se retrouvant du côté de la membrane où les EC ont été ajoutées.

D'autre part, les résultats du troisième essai (C) où les EC étaient introduites dans le système avant de procéder à la lixiviation du sol montrent que cette variante technologique est moins performante que l'autre et ce, fort probablement en raison de problèmes de colmatage de la membrane. En effet, après 4 h de lixiviation une partie de la contamination métallique se retrouve sous forme soluble (lixiviat du côté du sol + lixiviat du côté de l'adsorbant) en quantité supérieure à celle de l'essai B

soit 38 mg de Cu, 353 mg de Pb et 232 mg de Zn et le bilan massique indique une répartition similaire des éléments solubles de chacun des côtés de la membrane séparatrice avec 81% du Cu, 88% du Pb et 81% du Zn du côté du sol. Par contre, l'analyse du contenu des EC après l'essai montre qu'une plus faible portion de la contamination métallique se retrouve maintenant dans celles-ci (10 mg de Cu, 93 mg de Pb et 32 mg de Zn). Il semble donc que les métaux solubilisés par la lixiviation aient plus de difficultés à traverser la membrane lorsque les EC sont ajoutées au début de l'essai avant la répartition des éléments entre les deux parties du réacteur. Les problèmes de colmatage observés plus particulièrement dans cet essai (C) semblent provenir surtout de la formation de particules colloïdales créées par l'immersion des EC. Comme les EC contiennent une certaine partie de graisse (3,5%) provenant en partie des gras naturels retrouvés dans les écailles et en partie du beurre de cacao déposé lors du rôtissage des fèves de cacao, il est possible que les particules colloïdales soient d'origine graisseuse (Greenwood-Barton, 1965).

Afin de diminuer la présence des particules colloïdales dans le réacteur au moment de l'immersion des EC, une procédure de lavage de l'adsorbant a été utilisée. Les EC lavées ont ensuite été utilisées lors d'autres essais effectués avec le réacteur à membrane (essais D à G). Le Tableau 59 donne la composition initiale et finale du sol, des EC et des lixiviats pour les essais (D-G) effectués avec des EC préalablement lavées de granulométrie supérieure à 1 000 µm.

Pour le quatrième essai (D) où les EC lavées ont été ajoutées après 3 h de lixiviation, la répartition des éléments solubilisés est proche de celle observée dans l'essai B (Tableau 58). Ainsi, après 4 h de lixiviation une partie de la contamination métallique se retrouve encore sous forme soluble (lixiviat du côté du sol + lixiviat du côté de l'adsorbant) soit 40 mg de Cu, 156 mg de Pb et 191 mg de Zn. Par contre, le bilan massique indique une répartition différente des éléments solubles de chacun des côtés de la membrane séparatrice avec 95% du Cu, 93% du Pb et 79% du Zn du côté du sol. Néanmoins, l'analyse du contenu des EC après l'essai montre qu'une bonne portion de la contamination métallique se retrouve maintenant dans celles-ci (24 mg de Cu, 211 mg de Pb et 45 mg de Zn). De fait, l'utilisation d'EC lavées permet d'aller chercher une plus grande quantité de Pb du lixiviat que les EC non-lavées (essais B).

Tableau 58 Composition du sol PAL, des écailles de cacao et des lixiviats lors des essais A-C en mg total

Essais	Contenu métallique du lixiviat du côté du sol				Contenu métallique du lixiviat du côté de l'adsorbant							
	Cu		Pb		Zn		Cu		Pb		Zn	
	Initial*	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
A	18,2	25,2	158	200	73,5	103	10,8	21,6	92,0	177	45,5	87,7
B	24,1	28,8	209	234	106	156	5,0	8,0	42,8	37,1	23,0	52,4
C	27,3	30,8	243	312	148	189	3,0	7,1	5,5	41,9	9,8	43,0
Essais	Contenu métallique du sol						Contenu métallique des écailles de cacao					
	Cu		Pb		Zn		Cu		Pb		Zn	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
A	188	104	833	327	580	300	-	36,1	-	101,5	-	50,5
B	186	122	811	370	574	335	8,0	30,7	0,8	139	21,5	49,5
C	166	118	818	361	630	360	8,0	10,2	0,8	92,8	21,5	31,7

* Avant ajout des EC.

D'autre part, les résultats du cinquième essai (E) où les EC lavées étaient introduites dans le système avant de procéder à la lixiviation du sol montrent que cette variante technologique est plus performante que celle avec les EC naturelles (essai C) et ce, fort probablement en raison de la réduction du colmatage de la membrane. En effet, après 6 h de lixiviation une partie de la contamination métallique se retrouve sous forme soluble (lixiviat du côté du sol + lixiviat du côté de l'adsorbant) en quantité inférieure à celle de l'essai C soit 21 mg de Cu, 198 mg de Pb et 178 mg de Zn, alors que le bilan massique indique une répartition similaire des éléments solubles de chacun des côtés de la membrane séparatrice avec 88% du Cu, 91% du Pb et 80% du Zn du côté du sol. Par contre, l'analyse du contenu des EC après l'essai montre qu'une plus forte portion de la contamination métallique se retrouve maintenant dans celles-ci (12 mg de Cu, 282 mg de Pb et 138 mg de Zn). Il semble donc que l'utilisation d'EC lavées soient préférables encore une fois à l'utilisation des EC naturelles.

Le sixième essai (F) consistait à utiliser des EC lavées en quantités importantes (400 g) réparties sur deux cycles de lixiviation et adsorption simultanées. Ainsi, une lixiviation de 2 h a tout d'abord été effectuée et a été suivie d'une adsorption d'une heure avec 200 g d'adsorbant. Les EC ont ensuite été retirées et une autre lixiviation de 2 h du même sol a été effectuée avant d'ajouter une nouvelle quantité d'EC durant une autre heure. Après 6 h de lixiviation et d'adsorption simultanée une partie de la contamination métallique se retrouve encore sous forme soluble (lixiviat du côté du sol + lixiviat du côté de l'adsorbant) en quantité similaire aux essais D et E soit 35 mg de Cu, 192 mg de Pb et 197 mg de Zn. Pour sa part, le bilan massique indique aussi une répartition similaire aux essais D et E des éléments solubles de chacun des côtés de la membrane séparatrice avec 91% du Cu, 92% du Pb et 72% du Zn du côté du sol. Par contre, l'analyse du contenu des EC après l'essai montre qu'une portion légèrement plus forte de la contamination métallique se retrouve maintenant dans celles-ci (16 mg de Cu, 299 mg de Pb et 93 mg de Zn).

Le septième essai (G) consistait à utiliser des EC lavées en quantités faibles (20 g) durant une courte période de temps (30 min) puis de les retirer et de les remplacer par une autre portion fraîche d'EC lavées afin : 1) de saturer au maximum les EC et donc de diminuer la quantité requise pour traiter un volume de sol, 2) de réduire les effets de colmatage de la membrane en ayant une faible quantité d'agents colmatants et 3) de forcer une lixiviation accrue des métaux du sol en réduisant constamment la quantité de métaux en solution par l'adsorption. Après 6 h de lixiviation et

d'adsorption simultanée une partie de la contamination métallique se retrouve encore sous forme soluble avec 16 mg de Cu, 128 mg de Pb et 134 mg de Zn. Pour sa part, le bilan massique indique une répartition des éléments solubles (lixiviats du côté du sol + lixiviat du côté de l'adsorbant) de chacun des côtés de la membrane séparatrice avec 78% du Cu, 82% du Pb et 63% du Zn du côté du sol. L'analyse du contenu des EC après l'essai montre qu'une portion similaire à celles des essais E et F de la contamination métallique se retrouve maintenant dans celles-ci (17 mg de Cu, 273 mg de Pb et 138 mg de Zn).

Par ailleurs, le Tableau 60 donne la répartition du Pb dans le réacteur à membrane après les divers essais de lixiviation et d'adsorption simultanés. Au niveau de l'enlèvement du Pb contenu dans le sol, les essais A et F s'avèrent ceux ayant permis d'extraire le plus de Pb avec tous les deux 61% d'enlèvement. Au niveau du Pb dans le lixiviat du côté du sol, les essais C et G laissent une plus forte proportion de Pb de ce côté. Au niveau du Pb dans le lixiviat du côté de l'adsorbant, l'essai contrôle A laisse une très grande proportion de Pb en solution puisqu'il n'y avait pas d'adsorbant présent lors de cette expérience. Dans les autres cas, les essais D, E et F laissent moins de 2% du Pb en solution de ce côté du réacteur à membrane. Au niveau des EC, les essais D, E et F permettent d'obtenir les plus grandes quantités de Pb dans l'adsorbant. Enfin, malgré les difficultés à établir des bilans massiques précis avec d'aussi faibles volumes et poids, il y a peu de perte observée dans les bilans établis.

Il semble donc que l'utilisation des EC lavées soit préférable à l'utilisation des EC naturelles puisqu'elles semblent générer moins de problème de colmatage. À cet égard, le choix d'un réacteur comportant une membrane semble une option technologique peu viable en raison de la très grande finesse du sol à l'étude et de la faible perméabilité des membranes ayant d'aussi faibles porosités ($< 10 \mu\text{m}$). Il n'a pas été possible avec ce système d'établir avec certitude la viabilité de la lixiviation et de l'adsorption simultanée. D'autres essais avec des designs de réacteur différents sont donc recommandés afin de statuer définitivement sur cette hypothèse.

Tableau 59 Composition du sol PAL, des écailles de cacao et des lixiviats lors des essais D-G en mg total

Essais	Contenu métallique du lixiviat du côté du sol				Contenu métallique du lixiviat du côté de l'adsorbant							
	Cu		Pb		Zn		Pb		Zn			
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final		
D	19,0	37,7	160	146	149	141	9,0	1,8	83,8	10,3	61,6	45,6
E	1,0	18,8	1,0	180	0,8	143	0,8	2,6	1,4	17,7	1,4	35,4
F	27,3	31,8	238	177	155	142	10,6	3,1	90,1	14,8	58,1	54,7
G	15,1	12,8	136	106	86,3	84,3	3,5	3,6	26	22	24,2	49,6
Essais	Contenu métallique du sol				Contenu métallique des écailles de cacao							
	Cu		Pb		Zn		Cu		Pb		Zn	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
D	162	96	747	417	445	176	4,0	24,0	0,5	211	7,1	45,4
E	155	125	887	442	557	211	3,5	11,6	0,4	282	6,6	138
F	185	133	866	342	561	259	12,2	15,9	0,5	299	18,5	92,9
G	160	117	757	397	441	210	6,7	16,6	0,7	273	23,8	138

Tableau 60 Répartition du Pb (%) dans le réacteur à membrane après les essais de lixiviation et d'adsorption simultanés

Essais	Sol PAL	Lixiviat du côté du sol	Lixiviat du côté des écaillés de cacao	Écaillés de cacao	Indéterminé
A	39,3	24,0	21,2	12,2	3,3
B	45,6	28,8	4,6	17,1	3,9
C	44,1	38,1	5,1	11,3	1,4
D	55,8	19,5	1,4	28,2	-4,6
E	49,8	20,0	1,7	34,5	-3,6
F	39,5	20,4	1,7	34,5	3,9
G	52,4	36,1	2,9	14,0	-5,4

6,3 Procédé à contre-courant

Il y a très peu de données disponibles dans la littérature sur le design de systèmes d'adsorption avec des matériaux naturels capables d'enlever les métaux en solution (Ho et McKay, 2000). Ainsi, la plupart des études existantes tendent à minimiser la masse d'adsorbant requise pour enlever une certaine quantité de métal par rapport à un volume fixe d'eaux usées. De fait, ce paramètre est très important lorsque les adsorbants choisis sont très coûteux mais la qualité du contact et le temps de rétention sont souvent négligés (Ho et McKay, 2000).

Un système à contre-courant a été élaboré afin de réduire la consommation en adsorbant requise pour traiter les lixiviats acides de sols (LAS). Un schéma conceptuel simple de ce système est présenté à Figure 27. De fait, le traitement des LAS s'effectue selon cinq étapes consécutives d'adsorption sur les EC.

Ainsi, les EC utilisées lors de l'étape 5 du traitement sont par la suite utilisées lors des étapes 4, 3, 2 et 1 des autres traitements. L'adsorbant saturé en métaux qui a subi toutes les étapes d'adsorption (5 étapes) peut alors être disposé ou recyclé par élution à l'acide. Un total de neuf lixiviats acides de sol (LAS de A à I) ont donc été traités par la méthode d'adsorption à contre-courant.

Le Tableau 61 montre la matrice des 13 échantillons d'adsorbant (EC_1 à EC_{13}) qui ont été utilisés pour traiter les neuf LAS (A à I). L'échantillon EC_1 a été utilisé une seule fois à l'étape d'adsorption 1 du LAS (A). L'échantillon EC_2 a été utilisé deux fois soit à l'étape d'adsorption 2 du LAS (A) et à l'étape 1 du LAS (B). Sur le même principe, les échantillons EC_5 à EC_9 ont été utilisés lors de cinq étapes d'adsorption. L'échantillon EC_{13} a été utilisé une seule fois lors de l'étape d'adsorption 5 du LAS (I).

Le Tableau 62 montre les volumes finaux en LAS mesurés à la fin des essais de cinq étapes d'adsorption. Environ 20% du volume initial de LAS est perdu lors de la filtration et des diverses étapes d'adsorption. Les concentrations initiales en Pb sont également présentées au Tableau 62. La concentration initiale moyenne du Pb en solution est de $27,0 \pm 2,8$ mg/L.

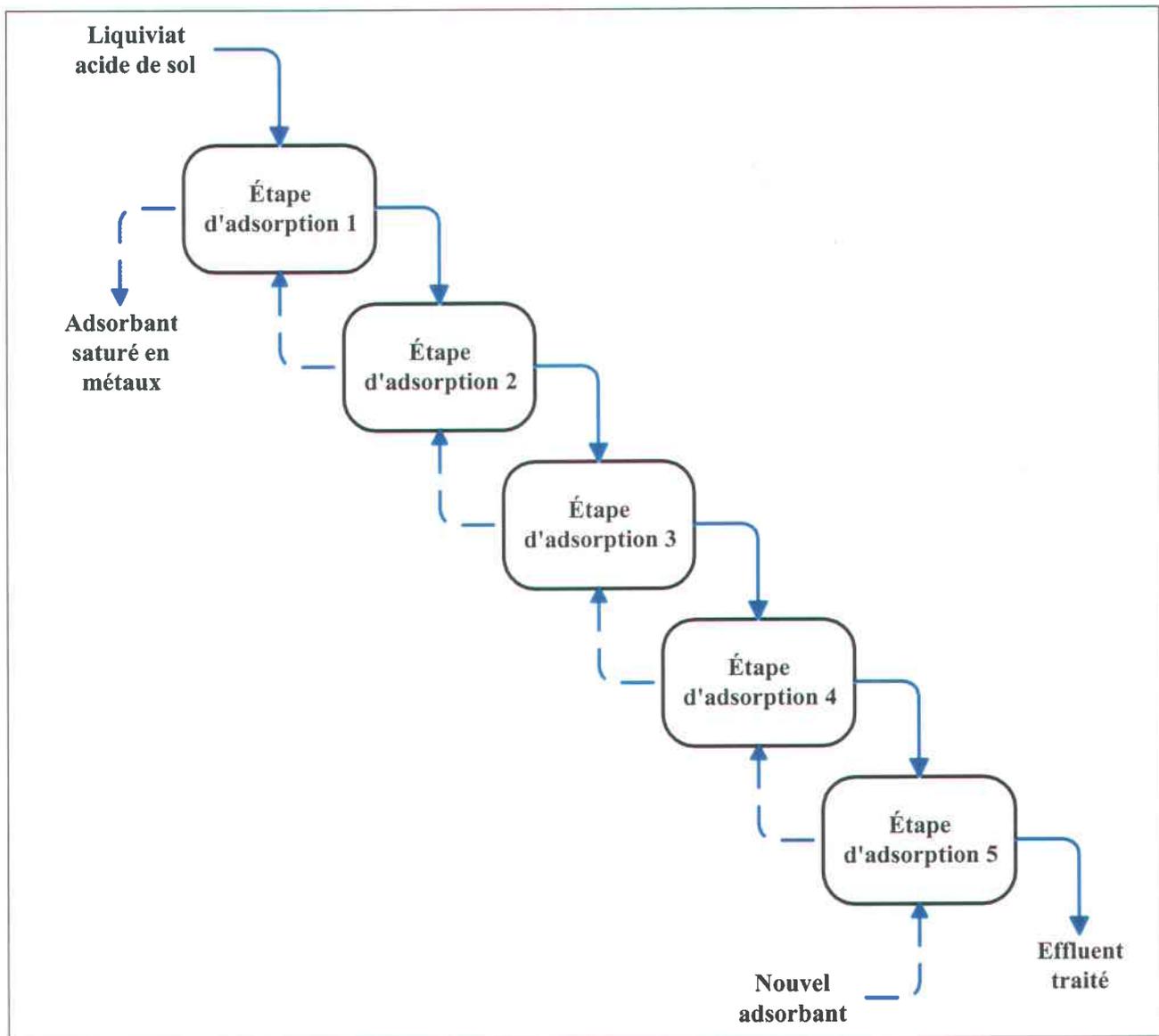


Figure 27 Schéma de base d'un système à contre-courant pour le traitement des LAS

Tableau 61 Matrice des adsorbants utilisés durant les diverses étapes du système à contre-courant

LAS	Étapes d'adsorption				
	1	2	3	4	5
A	EC ₁	EC ₂	EC ₃	EC ₄	EC ₅
B	EC ₂ ▲	EC ₃ ▲	EC ₄ ▲	EC ₅ ▲	EC ₆
C	EC ₃ ▲	EC ₄ ▲	EC ₅ ▲	EC ₆ ▲	EC ₇
D	EC ₄ ▲	EC ₅ ▲	EC ₆ ▲	EC ₇ ▲	EC ₈
E	EC ₅ ▲	EC ₆ ▲	EC ₇ ▲	EC ₈ ▲	EC ₉
F	EC ₆ ▲	EC ₇ ▲	EC ₈ ▲	EC ₉ ▲	EC ₁₀
G	EC ₇ ▲	EC ₈ ▲	EC ₉ ▲	EC ₁₀ ▲	EC ₁₁
H	EC ₈ ▲	EC ₉ ▲	EC ₁₀ ▲	EC ₁₁ ▲	EC ₁₂
I	EC ₉ ▲	EC ₁₀ ▲	EC ₁₁ ▲	EC ₁₂ ▲	EC ₁₃

Tableau 62 Concentration en Pb (mg/L) dans le LAS à la fin de chacune des étapes d'adsorption

LAS	Volume _{final} (L)	Pb _{initial} (mg/L)	Étapes d'adsorption					Enlèvement (%)
			1	2	3	4	5	
A	0,82	31,00	21,25	11,79	6,40	3,90	1,86	94,0
B	0,78	28,53	20,79	13,40	8,16	4,70	2,24	92,1
C	0,79	26,73	20,25	14,58	10,21	5,67	2,90	89,2
D	0,75	21,88	17,54	13,57	9,25	5,20	2,43	88,9
E	0,78	28,31	25,08	18,58	13,60	8,09	4,11	85,5
F	0,80	24,11	21,46	16,87	12,90	8,20	4,29	82,2
G	0,79	29,30	23,85	18,96	14,40	8,95	4,63	84,2
H	0,79	27,22	23,57	19,67	14,59	9,73	4,96	81,8
I	0,78	26,32	22,66	20,05	14,24	9,15	4,63	82,4
Moyenne	0,79	27,04	21,83	16,38	11,53	7,07	3,56	86,70
Déviat. std	0,02	2,75	2,26	3,10	3,08	2,19	1,20	4,53
Moyenne E-I	0,79	27,05	23,32	18,82	13,95	8,82	4,52	83,22
Dév. Std. E-I	0,01	1,99	1,35	1,23	0,69	0,68	0,33	1,57

Tableau 63 Concentration en Cu (mg/L) dans le LAS à la fin de chacune des étapes d'adsorption

LAS	Cu _{initial} (mg/L)	Étapes d'adsorption					Enlèvement (%)
		1	2	3	4	5	
A	3,12	2,46	1,92	1,44	1,25	1,05	66,4
B	3,11	2,81	2,38	1,92	1,51	1,10	64,7
C	2,93	2,87	2,73	2,44	1,90	1,32	55,1
D	2,48	2,47	2,37	2,27	1,79	1,25	49,7
E	3,16	3,12	3,09	3,03	2,52	1,89	40,3
F	2,56	2,49	2,44	2,36	2,02	1,38	46,3
G	3,17	3,13	3,11	3,06	2,61	1,87	41,0
H	2,92	2,89	2,86	2,81	2,37	1,96	32,9
I	2,99	2,93	2,85	2,73	2,45	2,02	32,4
Moyenne	2,94	2,80	2,64	2,45	2,05	1,54	47,63
Déviat. std	0,26	0,27	0,39	0,53	0,48	0,39	12,51
Moyenne E-I	2,96	2,91	2,87	2,80	2,39	1,82	38,57
Dév. Std. E-I	0,25	0,26	0,27	0,28	0,23	0,26	5,90

Tableau 64 Concentration en Zn (mg/L) dans le LAS à la fin de chacune des étapes d'adsorption

LAS	Zn _{initial} (mg/L)	Étapes d'adsorption					Enlèvement (%)
		1	2	3	4	5	
A	16,86	16,16	15,67	14,60	13,00	11,93	29,2
B	18,25	17,42	17,25	16,64	15,93	14,18	22,3
C	17,07	16,42	15,88	15,32	14,01	13,08	23,4
D	16,70	15,87	14,82	14,44	13,94	12,20	27,0
E	18,24	17,54	17,38	16,82	16,33	14,67	19,6
F	15,76	15,72	15,42	14,87	14,13	12,43	21,2
G	16,39	16,09	16,00	15,72	15,43	14,20	13,4
H	17,33	16,92	16,21	15,66	14,97	13,21	23,8
I	15,70	15,45	15,01	14,65	14,15	12,67	19,3
Moyenne	16,92	16,40	15,96	15,41	14,65	13,17	22,12
Déviat. std	0,93	0,74	0,89	0,87	1,08	0,98	4,61
Moyenne E-I	16,69	16,34	16,00	15,54	15,00	13,44	19,45
Dév. Std. E-I	1,09	0,87	0,90	0,85	0,92	0,97	3,82

Les concentrations de Pb en solution à la fin de chacune des étapes d'adsorption sont aussi indiquées dans ce tableau. De fait, une baisse progressive du Pb en solution est observée de l'étape 1 ($Pb_f = 21,8 \pm 2,3$ mg/L) à l'étape 5 ($Pb_f = 3,6 \pm 1,2$ mg/L). À l'inverse, les rendements d'enlèvement du Pb s'accroissent de $19,0 \pm 7,3\%$ (étape 1) à $86,7 \pm 4,5\%$ (étape 5).

Le traitement des LAS (E) à (I) révèle mieux les possibilités du procédé à contre-courant puisque lors de ces essais une séquence complète d'adsorbant a été utilisée (i.e. l'étape d'adsorption 1 est effectuée avec un adsorbant ayant déjà subi les étapes 5, 4, 3 et 2). Le Tableau 62 montre que les rendements finaux d'enlèvement du Pb sont légèrement inférieurs pour ces essais avec une moyenne de $83,2 \pm 1,6\%$, alors que la concentration finale moyenne en Pb soluble est de $4,5 \pm 0,3$ mg/L.

Les Tableaux 63 et 64 présentent, pour leur part, les résultats concernant l'enlèvement du Cu et du Zn. Les concentrations initiales moyennes du Cu et du Zn en solution sont respectivement de $2,94 \pm 0,26$ mg/L et $16,9 \pm 0,9$ mg/L.

De fait, une baisse progressive du Cu en solution est observée de l'étape 1 ($Cu_f = 2,80 \pm 0,27$ mg/L) à l'étape 5 ($Cu_f = 1,54 \pm 0,39$ mg/L). Le même phénomène a été constaté dans le cas du Zn avec une chute progressive du Zn en solution de l'étape 1 ($Zn_f = 16,4 \pm 0,7$ mg/L) à l'étape 5 ($Zn_f = 13,2 \pm 1,0$ mg/L).

Les Tableaux 63 et 64 montrent également les rendements finaux d'enlèvement du Cu et du Zn pour les essais complets (E) à (I). Les rendements sont légèrement inférieurs aux moyennes globales des essais, avec des valeurs moyennes de $38,6 \pm 5,9\%$ pour le Cu et $19,5 \pm 3,8\%$ pour le Zn.

Le Tableau 65 montre les valeurs de pH du LAS à la fin de chacune des étapes d'adsorption. De fait, un accroissement du pH est observé de l'étape 1 ($2,26 \pm 0,20$) à l'étape 5 ($3,38 \pm 0,32$). Cette accroissement du pH a déjà été expliqué par une mécanisme d'échange cationique entre le Pb et les protons (cations adsorbés) et le Ca, le Mg et le K (cations désorbés).

Tableau 65 Mesures du pH des LAS au cours de l'utilisation du système à contre-courant

LAS	pH _i	Étapes d'adsorption				
		1	2	3	4	5
A	2,17	2,71	3,23	3,62	3,85	3,98
B	2,19	2,39	2,73	2,89	3,22	3,66
C	2,22	2,30	2,45	2,71	2,91	3,59
D	2,28	2,30	2,41	2,58	2,91	3,49
E	2,17	2,12	2,17	2,33	2,63	3,09
F	2,22	2,18	2,22	2,29	2,65	3,30
G	2,19	2,13	2,16	2,25	2,51	3,11
H	2,18	2,13	2,16	2,25	2,57	3,13
I	2,19	2,11	2,11	2,25	2,45	3,08
Moyenne	2,20	2,26	2,40	2,57	2,86	3,38
Déviat. std	0,03	0,20	0,37	0,46	0,45	0,32
Moyenne E-I	2,19	2,13	2,16	2,27	2,56	3,14
Dév. Std. E-I	0,02	0,03	0,04	0,04	0,08	0,09

Le Tableau 66 montre les quantités de Pb fixées sur les échantillons d'EC au cours des étapes successives d'adsorption. L'utilisation d'une seule étape d'adsorption avec un échantillon frais d'EC (EC₁) permet de fixer 10,2 mg de Pb. L'utilisation de plus d'une étape d'adsorption permet d'accroître la quantité de Pb fixée. En fait, une moyenne de $21,2 \pm 1,8$ mg de Pb a été adsorbé sur les écailles EC₅ à EC₉ qui ont été utilisées lors de cinq étapes d'adsorption. L'accroissement du Pb fixé a été noté d'une façon plus particulière lors de l'utilisation de deux ou trois étapes d'adsorption.

Tableau 66 Masse et concentration en Pb fixé sur les écailles de cacao lors du procédé à contre-courant

Adsorbants	Pb adsorbé total (mg)	M _r (g)	q _c (mg/g)	q _m (mg/g)
EC ₁	10,18	7,24	1,02	1,06
EC ₂	18,01	6,98	2,09	2,07
EC ₃	20,28	6,96	2,55	2,36
EC ₄	18,65	6,87	2,45	2,38
EC ₅	18,32	6,60	2,50	2,40
EC ₆	20,88	6,51	2,88	2,65
EC ₇	22,95	6,61	3,18	2,98
EC ₈	21,49	6,53	2,94	2,77
EC ₉	22,12	6,47	3,02	2,83
EC ₁₀	17,71	6,68	2,32	2,39
EC ₁₁	14,55	6,88	1,85	1,95
EC ₁₂	9,14	7,92	1,11	1,12
EC ₁₃	3,89	7,43	0,39	0,37
Moyenne	16,78	6,90	2,18	2,10
Déviat. std	5,77	0,42	0,86	0,79
Moyenne EC ₅ -EC ₉	21,15	6,54	2,90	2,73
Dév. std EC ₅ -EC ₉	1,76	0,06	0,25	0,22

Les concentrations calculées de Pb adsorbé (q_c) sont également présentées au Tableau 66. Ces résultats montrent que le procédé à contre-courant permet d'accroître les q_c de 1 020 mg/kg (EC₁) pour une étape d'adsorption à une valeur moyenne de $2 900 \pm 250$ mg/kg (échantillons EC₅-EC₉) pour un système à cinq étapes. De plus, le contenu en Pb (q_m) des EC a aussi été évalué par des digestions à l'acide de ce matériel organique. De fait, l'accroissement de la quantité de Pb fixé sur

les EC a été confirmé par ces valeurs de q_m . À titre d'exemple, un $q_m = 1\ 060$ mg/kg a été mesuré pour les écailles EC₁, et une valeur moyenne de $2\ 730 \pm 220$ mg/kg a été mesurée pour les écailles EC₅ à EC₉. Une très bonne corrélation (inférieure à 10% de variation) est donc obtenue entre les valeurs calculées (q_c) et mesurées (q_m).

D'autre part, le poids des EC récupérées à la fin de chaque essai (M_f) est donné au Tableau 66. Il faut se souvenir qu'une masse initiale (M_i) de 10 g a été utilisée pour tous les essais. Environ, 28% de la masse initiale est perdue lors de la 1^{ière} étape d'adsorption alors qu'une moyenne de 35% de la masse initiale ($M_f = 6,54 \pm 0,06$ g) est perdue au cours des cinq étapes d'adsorption (EC₅-EC₉). Ces résultats sont similaires à ceux obtenus lors des essais sur la régénération des EC.

La Figure 28 montre la fixation cumulative du Pb sur les EC durant les étapes consécutives d'adsorption. En condition d'opération normale (EC₅ à EC₉), la quantité de Pb fixée est relativement bien distribuée entre les quatre premières étapes d'adsorption. La fixation du Pb lors de la cinquième étape est moins importante que lors des étapes précédentes. Cette figure démontre clairement qu'il est possible d'opérer un procédé d'adsorption à contre-courant en utilisant seulement trois à quatre étapes de fixation sans perdre de façon significative la capacité de fixation du Pb.

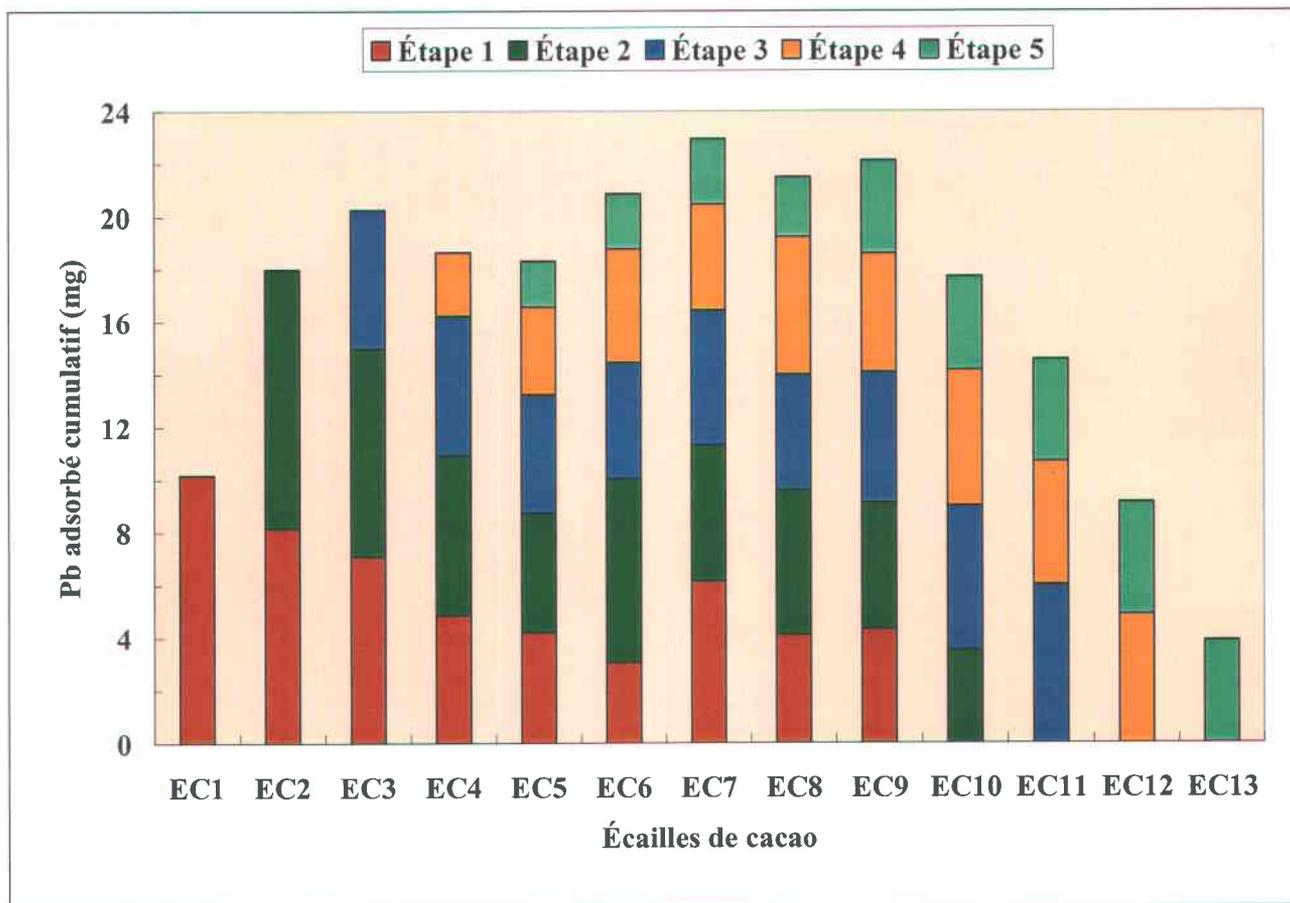


Figure 28 Adsorption cumulative du Pb sur les écailles de cacao durant l'application du procédé à contre-courant

La Figure 29 et la Figure 30 montrent la contribution relative de chacune des étapes d'adsorption pour l'enlèvement du Cu et du Zn des LAS. Les concentrations initiales de ces métaux dans les LAS se situaient respectivement entre $2,93 \pm 0,07$ mg/L et $17,1 \pm 0,9$ mg/L, pour le Cu et le Zn soit des teneurs plus faibles que celle du Pb. La Figure 29 révèle que l'enlèvement du Cu survient principalement durant les étapes d'adsorption 4 et 5. En fait, l'abaissement des concentrations en Pb lors des trois premières étapes de fixation peut permettre un meilleur enlèvement du Cu et du Zn dans les deux dernières étapes d'adsorption. En d'autres mots, les EC préfèrent adsorber le Pb et par la suite d'autres métaux comme le Cu et le Zn. Cette sélectivité a déjà été démontrée dans les présents travaux de recherche et pourrait être exploitée dans le cadre de l'élaboration d'une filière complète de traitement des lixiviats.

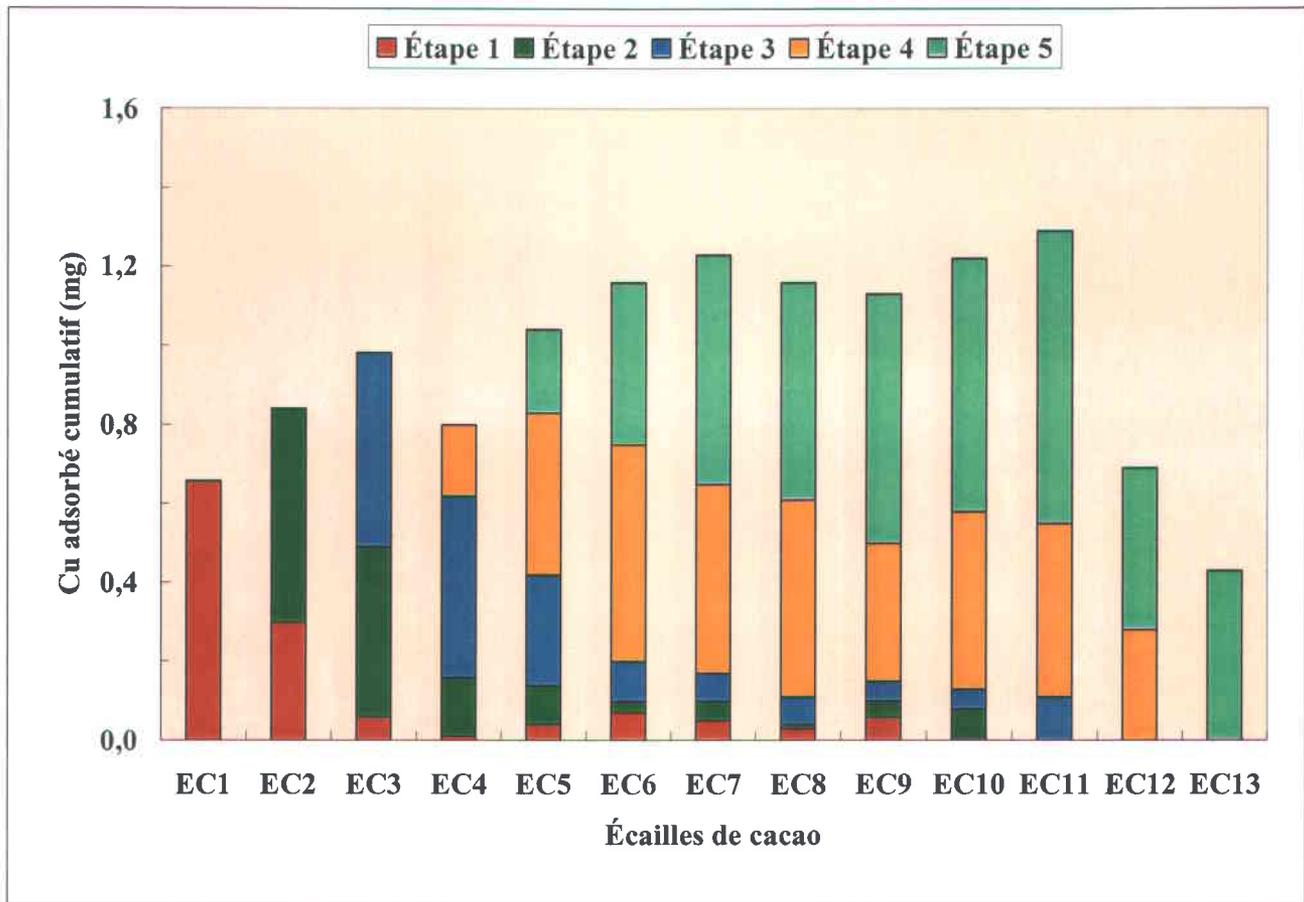


Figure 29 Adsorption cumulative du Cu sur les écailles de cacao durant l'application du procédé à contre-courant

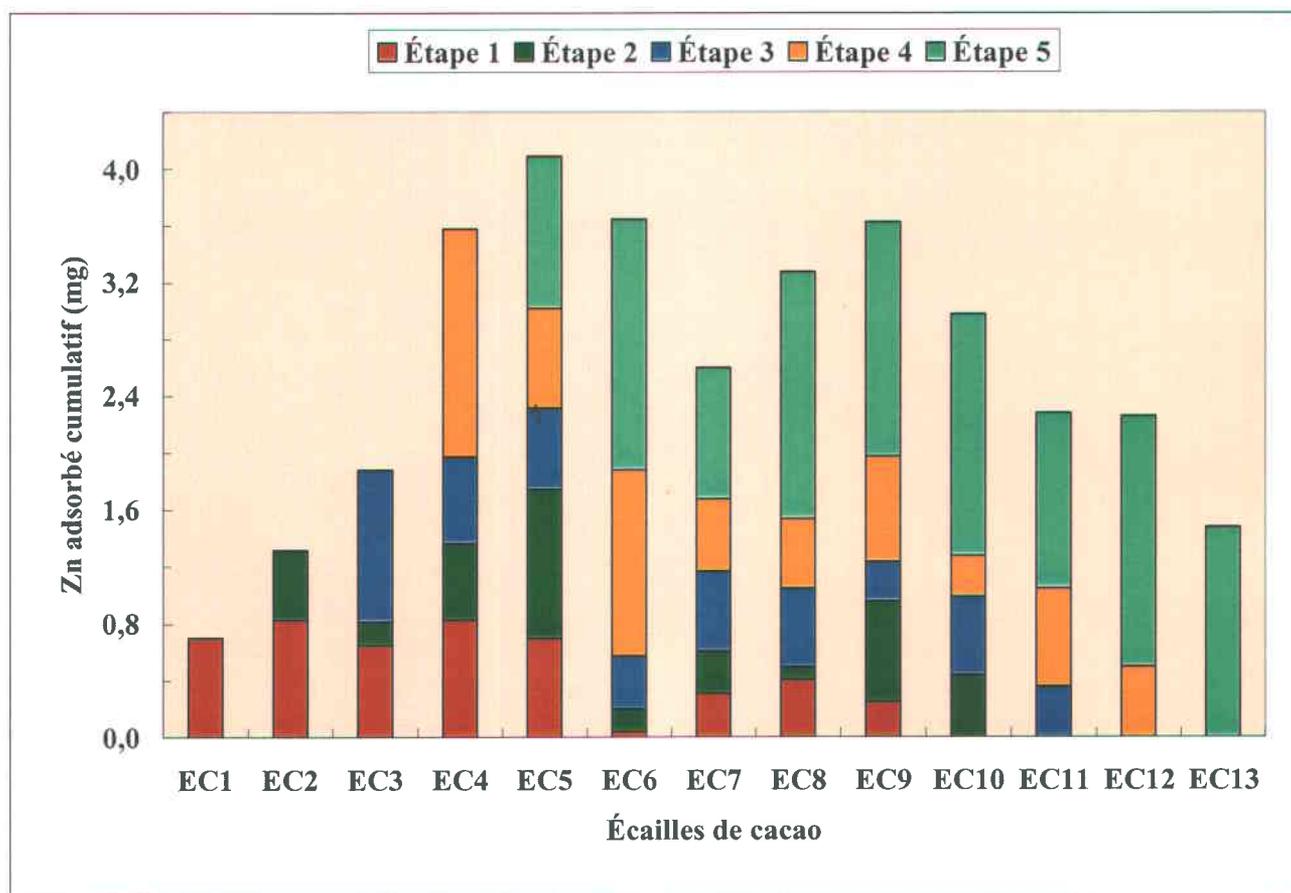


Figure 30 Adsorption cumulative du Zn sur les écailles de cacao durant l'application du procédé à contre-courant

Par ailleurs, la fixation cumulative du Pb sur les EC lors de toutes les étapes du procédé à contre-courant a été tracée en fonction des concentrations correspondantes de Pb en solution mesurées à la fin de chacune des étapes d'adsorption (Figure 31). Ainsi, une bonne corrélation linéaire ($r^2 = 0,9172$) est observée entre ces deux paramètres. D'une façon générale, dans les expériences sur l'adsorption des métaux, une baisse significative de la capacité de fixation est obtenue au fur et à mesure de la diminution des métaux en solution. Ceci peut s'expliquer par l'équilibre chimique entre les métaux fixés (adsorbés) et les métaux solubles (non-adsorbés). Par contre, l'application du procédé à contre-courant permet de réduire, presque complètement, la chute de la capacité de fixation du métal par l'utilisation d'un adsorbant contenant moins de Pb pour des concentrations plus faibles en Pb soluble.

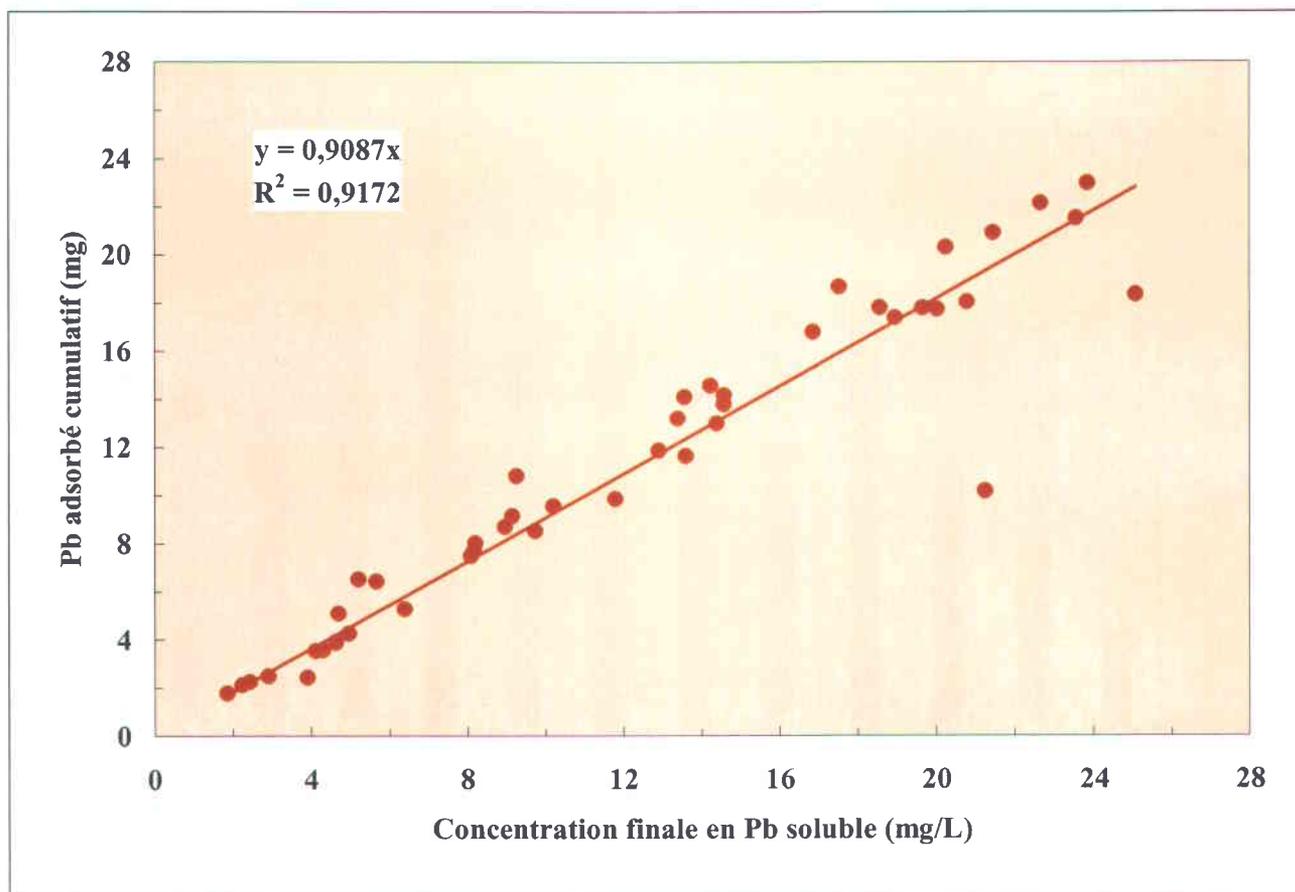


Figure 31 Résultats combinés de tous les expériences effectuées avec le procédé à contre-courant entre l'adsorption cumulative du Pb sur les écailles de cacao et les concentrations finales en Pb

D'autre part, la capacité globale du procédé à contre-courant a aussi été évaluée en traçant à la Figure 32 la quantité finale de Pb fixé sur les EC (q_m) durant le traitement des neufs LAS versus la concentration finale correspondante du Pb en solution (Pb_f). Cette figure montre clairement que l'accroissement du nombre d'étapes d'adsorption permet d'améliorer à la fois la quantité de Pb fixé sur les EC et de diminuer les concentrations résiduelles en Pb soluble. Le gain est principalement observé lorsque le nombre d'étapes d'adsorption est augmenté de 1 à 3. Néanmoins, l'utilisation de trois étapes d'adsorption peut être particulièrement avantageux du point de vue environnemental car elle permettrait d'obtenir une quantité résiduelle de Pb en solution plus faible sans avoir à ajouter plus d'adsorbants pour le traitement d'un LAS.

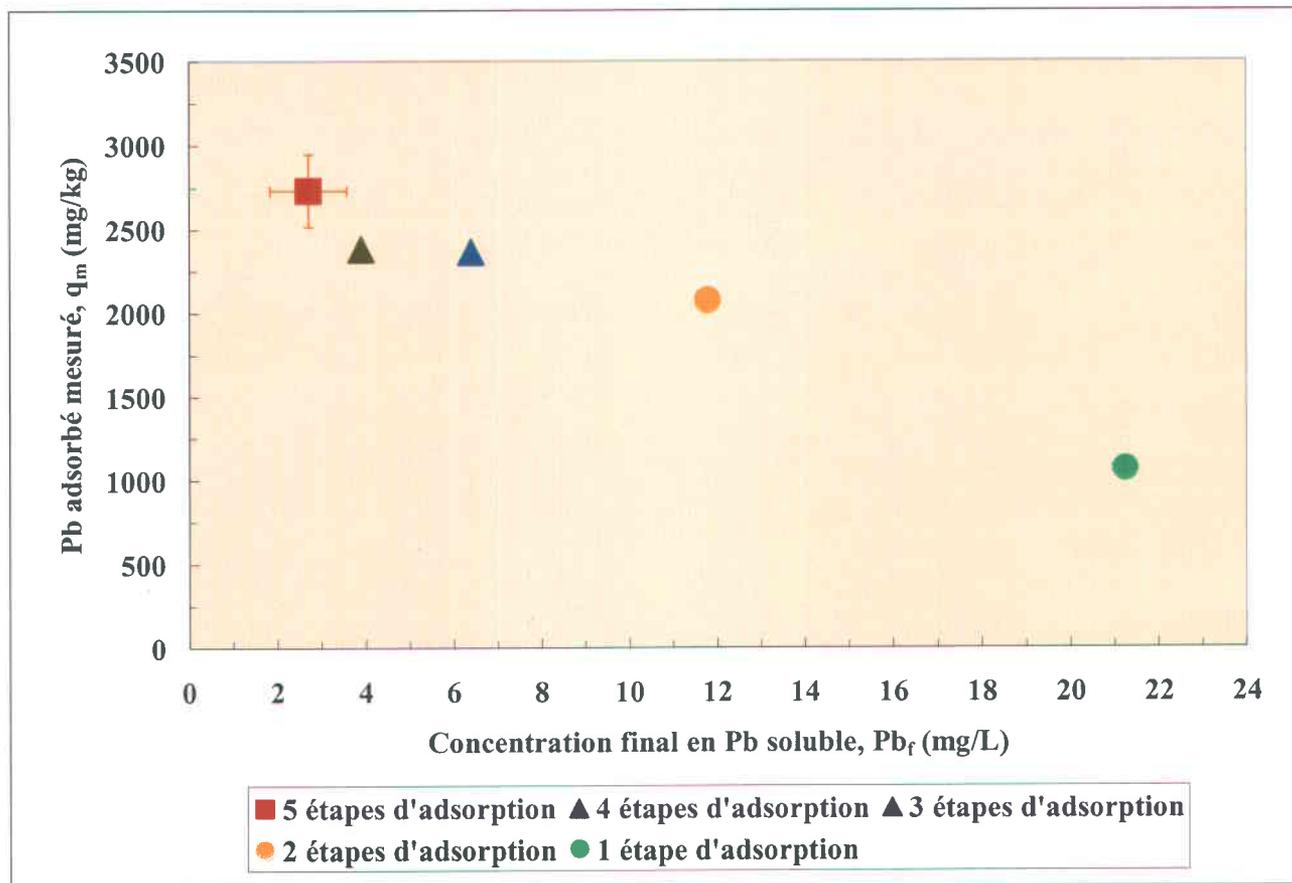


Figure 32 Efficacité globale du procédé à contre-courant en terme d'adsorption du Pb versus la concentration finale en Pb ($Pb_i = 27.0 \pm 2.8$ mg/L, $pH_i = 2.20 \pm 0.03$, $[EC] = 10$ g/L)

En terminant, ces travaux démontrent que le procédé à contre-courant est particulièrement efficace pour adsorber le Pb mais peut aussi être utilisé, mais de manière moins efficace, pour l'enlèvement d'autres métaux comme le Cu et le Zn. L'efficacité moins grande d'adsorption des métaux, autre que le Pb, pourrait rendre nécessaire l'obligation de recirculer complètement l'effluent du procédé de manière à ne pas avoir à rencontrer les normes de rejet à l'égout en vigueur pour ces autres métaux. Finalement, ce procédé à contre-courant pourrait sans doute être appliqué avec d'autres adsorbants, au lieu des EC, pour le traitement d'autres solutions métalliques de diverses origines (décontamination des cendres d'incinérateur et de boues d'épuration par exemples).

6,4 Récupération du plomb extrait de sol contaminé par adsorption sur des colonnes d'écailles de cacao

La récupération du Pb des LAS a également été évaluée avec des colonnes contenant des EC. De fait, l'utilisation de colonne permet d'offrir un support efficace aux EC et, dans la perspective d'une application à grande échelle, l'utilisation de colonnes faciliterait les opérations reliées au changement du matériel adsorbant. Enfin, la régénération des EC serait facilitée par l'utilisation d'un système en colonne.

6,4,1 Effet de la charge hydraulique

Le Tableau 67 montre les charges hydrauliques réelles mesurées lors des essais d'adsorption avec huit colonnes de percolation. Ces charges sont légèrement inférieures aux valeurs des charges hydrauliques visées. En fait, les charges réelles représentent entre 90,3 et 94,0% des charges hydrauliques visées. Ceci s'explique par la résistance hydraulique attribuable à l'écoulement de l'effluent au travers des colonnes remplies d'EC.

Tableau 67 Paramètres d'opération des colonnes et bilan d'enlèvement du plomb lors des essais d'adsorption en colonnes avec différentes charges hydrauliques

Charge visée (mL/min)	Charge réelle (mL/min)	Charge réelle (cm/min)	t_c (min)	pH final *	C_f ** (mg/L)	R_f (%)	q_f (mg Pb/g)
2,0	1,88	0,37	127,7	1,91	6,24	82,8	2,86
2,5	2,31	0,46	103,9	1,97	6,93	79,5	2,69
5,0	4,58	0,90	52,4	2,03	9,78	73,1	2,71
10	9,27	1,83	25,9	2,00	13,78	62,1	2,34
20	18,7	3,69	12,8	2,00	18,86	48,0	1,75
30	27,7	5,47	8,7	1,99	20,48	43,6	1,53
40	37,5	7,40	6,4	2,00	19,93	45,1	1,64
50	45,2	8,92	5,3	2,02	20,68	43,0	1,56

* *Le pH initial du lixiviat est de 2,03.*

** *La concentration initiale de plomb du lixiviat est de 36,3 mg/L.*

Dans les systèmes de traitement d'effluent en colonnes de percolation, la charge appliquée peut également être exprimée en terme de hauteur de liquide traitée par unité de temps. Dans ce cas, les charges réelles traitées se situaient entre 0,37 et 8,92 cm/min.

Le volume vide mesuré dans la hauteur des colonnes (80 cm) occupée par les EC a été établi à 240 mL. En se basant sur cette valeur et celles des charges hydrauliques, il a été possible d'établir les différents temps de contact (t_c) de l'effluent avec les EC. Les valeurs présentées au Tableau 65 se situent entre 5 et 128 min.

Le Tableau 67 montre également les valeurs finales de pH mesurées pour les effluents de chaque colonne. Ces valeurs correspondent de près à celle du LAS utilisé pour alimenté les colonnes, soit une valeur de pH = 2,03.

L'évolution de la concentration cumulative de plomb dans les effluents (C_f) des colonnes opérées avec différentes charges hydrauliques en fonction du volume de LAS traité (V_c) est montrée à la Figure 33. Des comportements très différents sont observés selon la charge utilisée. Par exemple, des volumes de lixiviat inférieurs à 1 L ont été traités avant d'atteindre une concentration de plomb de 5 mg/L dans le cas des charges supérieures à 10 mL/min, alors que des volumes de 2,29, 3,90 et 4,66 L ont été respectivement traités dans le cas des charges de 5,0, 2,5 et 2,0 mL/min.

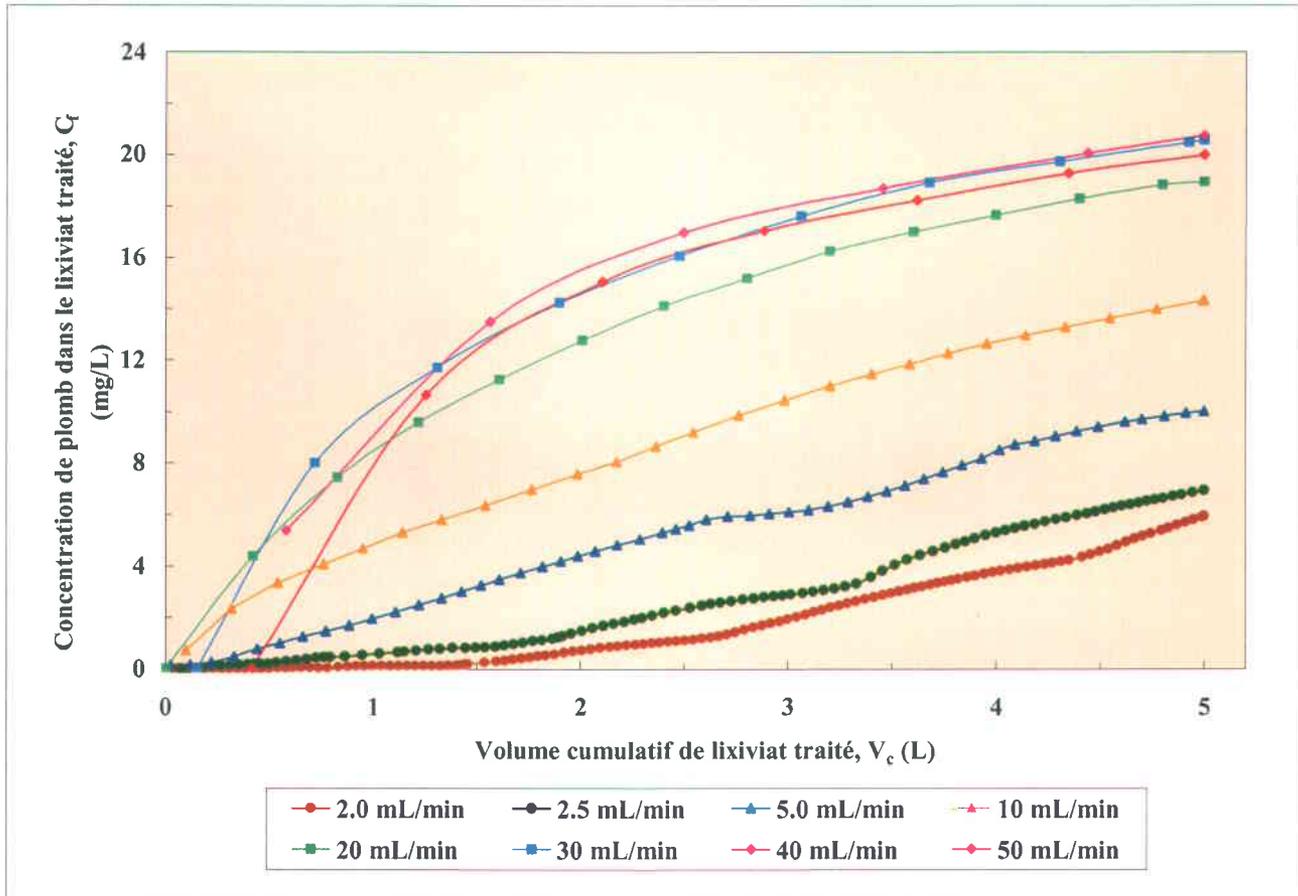


Figure 33 Évolution pour différentes charges hydrauliques de la concentration de plomb dans le lixiviat traité en fonction du volume cumulé de lixiviat traité

L'effet de la charge hydraulique et, par conséquent, du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption du plomb est également présenté à la Figure 34. Cette fois-ci, des volumes respectifs de 1,82, 3,40 et 3,72 L ont été traités avant que le rendement cumulé d'enlèvement du plomb (R_c) ne soit réduit à 90% dans le cas des charges de 5,0, 2,5 et 2,0 mL/min, alors que des volumes inférieurs à 1 L ont été traités dans les cas des charges supérieures à 10 mL/min ($t_c \leq 25,9$ min).

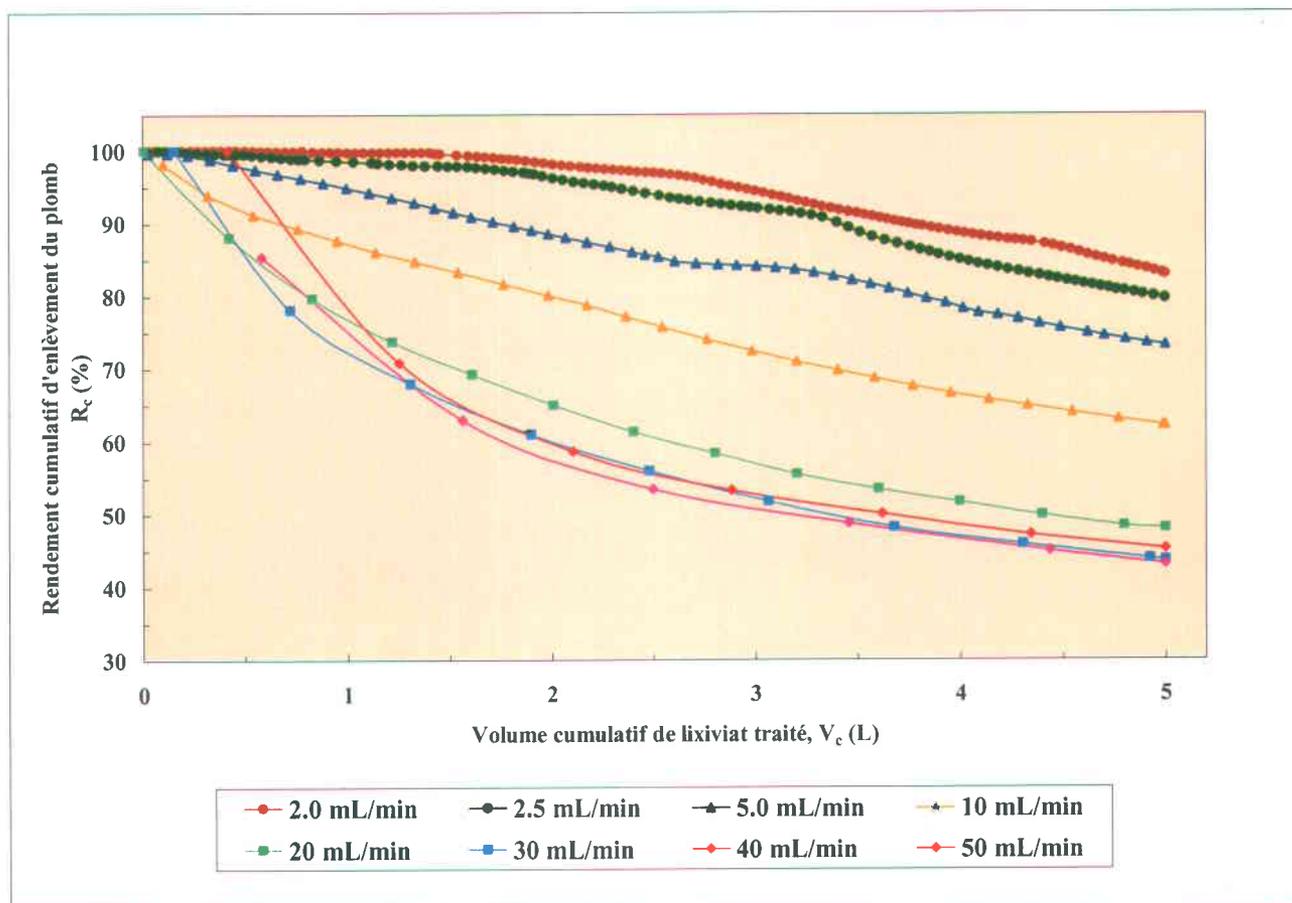


Figure 34 Évolution pour différentes charges hydrauliques du rendement d'enlèvement du plomb en fonction du volume cumulé de lixiviat traité

Le Tableau 67 montre également la concentration moyenne de plomb dans les effluents lors du traitement de 5 L de LAS, ainsi que les rendements correspondants. Une charge de 5 mL/min et moins est nécessaire pour l'obtention d'un rendement moyen supérieur à 70%. Les charges élevées (30 mL/min et plus) ne permettent d'atteindre des rendements que de l'ordre de 45%.

Le Tableau 67 fournit aussi les valeurs de masse de plomb adsorbé sur les EC (q_f) après le traitement de 5 L de LAS. Une hausse de la quantité de plomb adsorbé a été observée avec la diminution de la charge hydraulique, soit une valeur maximale de 2,86 mg Pb/g EC pour une charge visée de 2,0 mL/min, ainsi qu'une valeur minimale de 1,56 mg Pb/g EC.

Des efforts de modélisation ont été portés afin de décrire le comportement du rendement d'enlèvement du plomb (R_f) et de la quantité de plomb adsorbé (q_f) en fonction du temps de contact

(t_c) avec les EC dans ce système d'adsorption en colonne. La Figure 35 montre, d'une part, une très bonne relation ($r^2 = 0,972$) entre le R_f et le t_c selon l'expression mathématique suivante apparentée à l'isotherme de Langmuir:

$$\text{Équation 37 } R_f = R_{\max} t_c / (a + t_c)$$

Où R_{\max} est le rendement maximum d'enlèvement du plomb pour un temps de contact infini et a est une constante reliée à l'énergie d'adsorption, à la concentration initiale de plomb, au volume de lixiviat traité et à la configuration du système. Une valeur de R_{\max} de 82,3% a été établie selon cette relation.

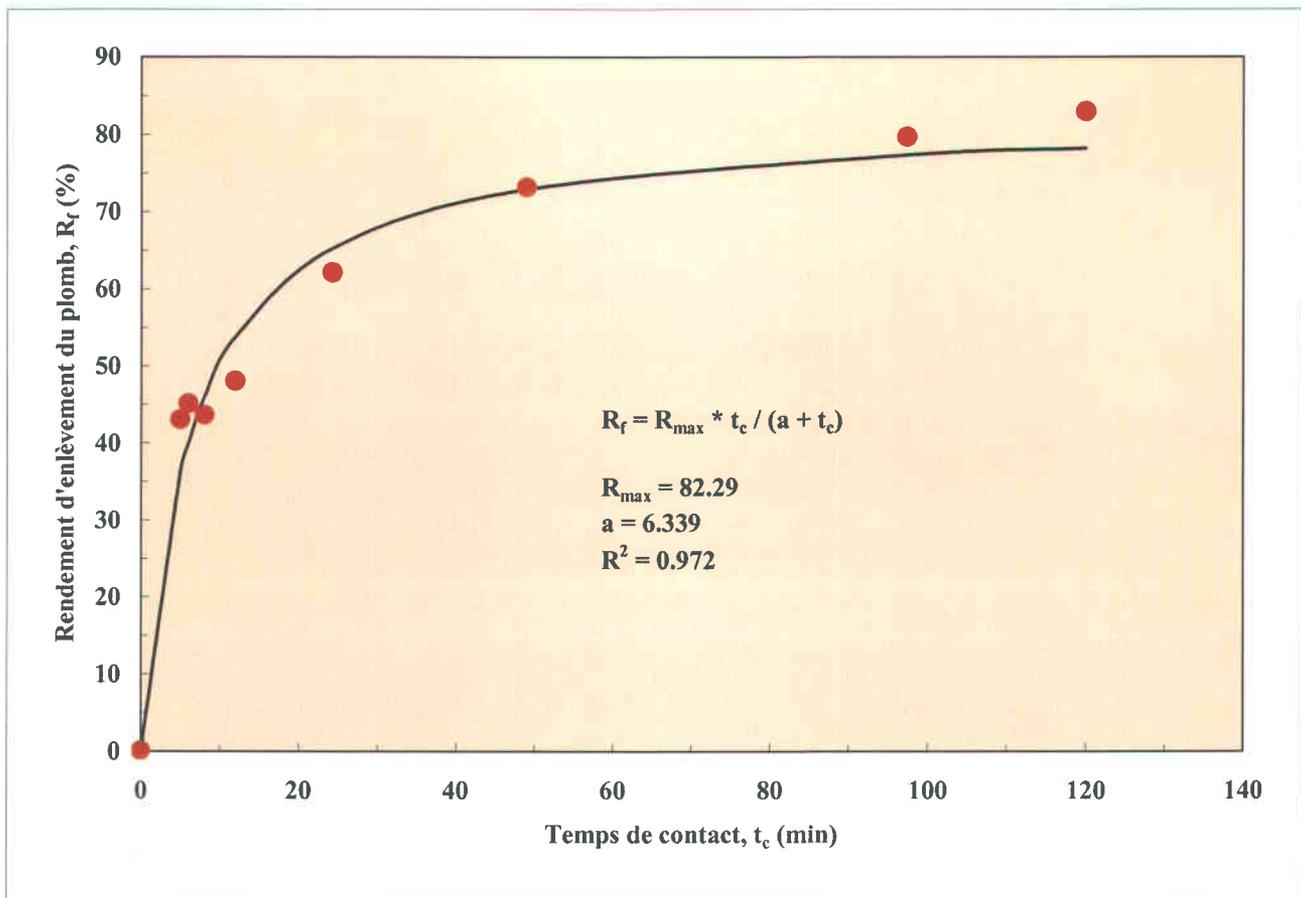


Figure 35 Modélisation de l'enlèvement du plomb dans le lixiviat en fonction du temps de contact sur les écailles de cacao

La Figure 36 expose, quant à elle, la relation existante entre Q_f et le t_c , laquelle peut s'exprimer selon la relation mathématique suivante:

$$\text{Équation 38 } q_f = q_{\max} t_c / (a + t_c)$$

Où Q_{\max} représente la quantité maximale de plomb fixée par unité de masse d'EC pour un temps de contact infini. Une valeur de q_{\max} de 2,92 mg Pb/g EC a été calculée à partir de cette équation.

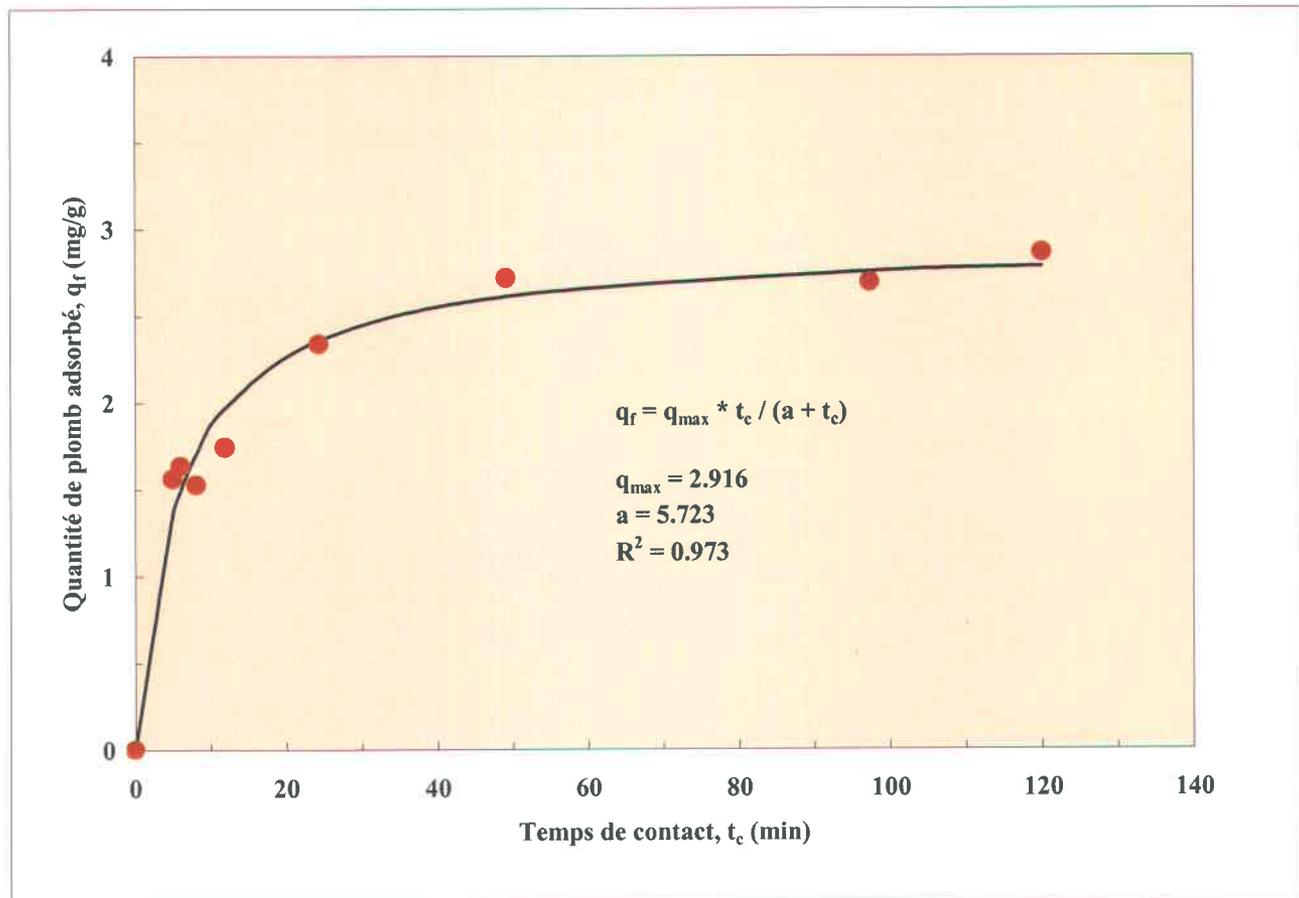


Figure 36 Modélisation de la quantité de plomb adsorbé en fonction du temps de contact sur les écailles de cacao

Une valeur de q_{\max} (isotherme de Langmuir) égale à 7,56 mg Pb/g EC a été établie par Fiset *et al.* (2002) pour l'adsorption du plomb sur les EC à partir d'une solution monométallique ($C_i = 54,0$ mg Pb/L). La valeur plus faible de q_{\max} obtenue dans le présent cas peut s'expliquer par la

présence de plusieurs métaux et cations pouvant compétitionner avec le plomb pour les sites d'adsorption et/ou d'échange d'ions des EC. La concentration initiale plus faible de plomb dans la présente étude ($C_i = 36,3 \text{ mg Pb/L}$), en comparaison aux travaux de Fiset *et al.* (2002), contribue aussi certainement à cet écart de la capacité de fixation du plomb sur les EC.

6,4,2 Essais successifs des cycles d'adsorption et d'élution

Dans une seconde étape, des cycles d'adsorption et d'élution des EC avec un système de quatre colonnes opérées en série ont été effectués afin de déterminer les performances préliminaires d'une telle variante technologique. Dès lors, un total de 14 volumes de 15 L de LAS a été requis pour la réalisation des cycles d'adsorption et d'élution. Un pH moyen de $2,09 \pm 0,13$ a été mesuré pour ces 14 volumes de LAS, avec une concentration moyenne de Pb de $34,9 \pm 6,2 \text{ mg/L}$. La Figure 37 montre d'ailleurs les concentrations de plomb dans les LAS utilisés pour l'alimentation des colonnes.

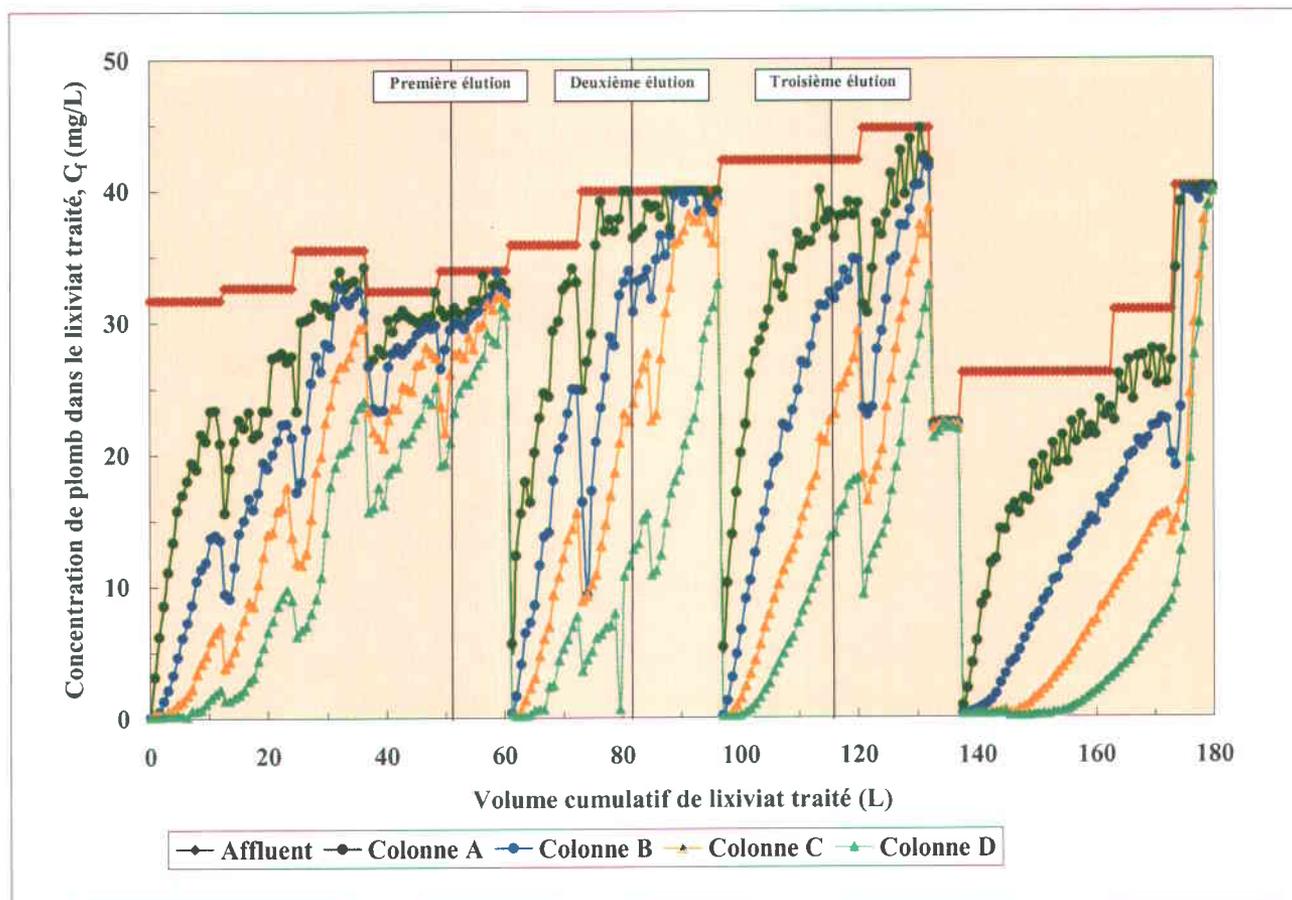


Figure 37 Évolution de la concentration de plomb dans le lixiviat en fonction du volume cumulé de lixiviat traité pour le système de quatre colonnes de cacao en série

Les concentrations de plomb dans les effluents de chacune des quatre colonnes opérées en série sont aussi montrées à la Figure 37, alors que les rendements d'enlèvement du plomb sont exposés à la Figure 38. Les profils de concentration et de rendement sont présentés pour les quatre cycles d'adsorption, entrecoupés des étapes d'élution, de rinçage et de régénération des EC. Ces figures démontrent que les EC peuvent être utilisées pour plusieurs cycles d'adsorption-élution sans noter de perte significative de l'efficacité du système.

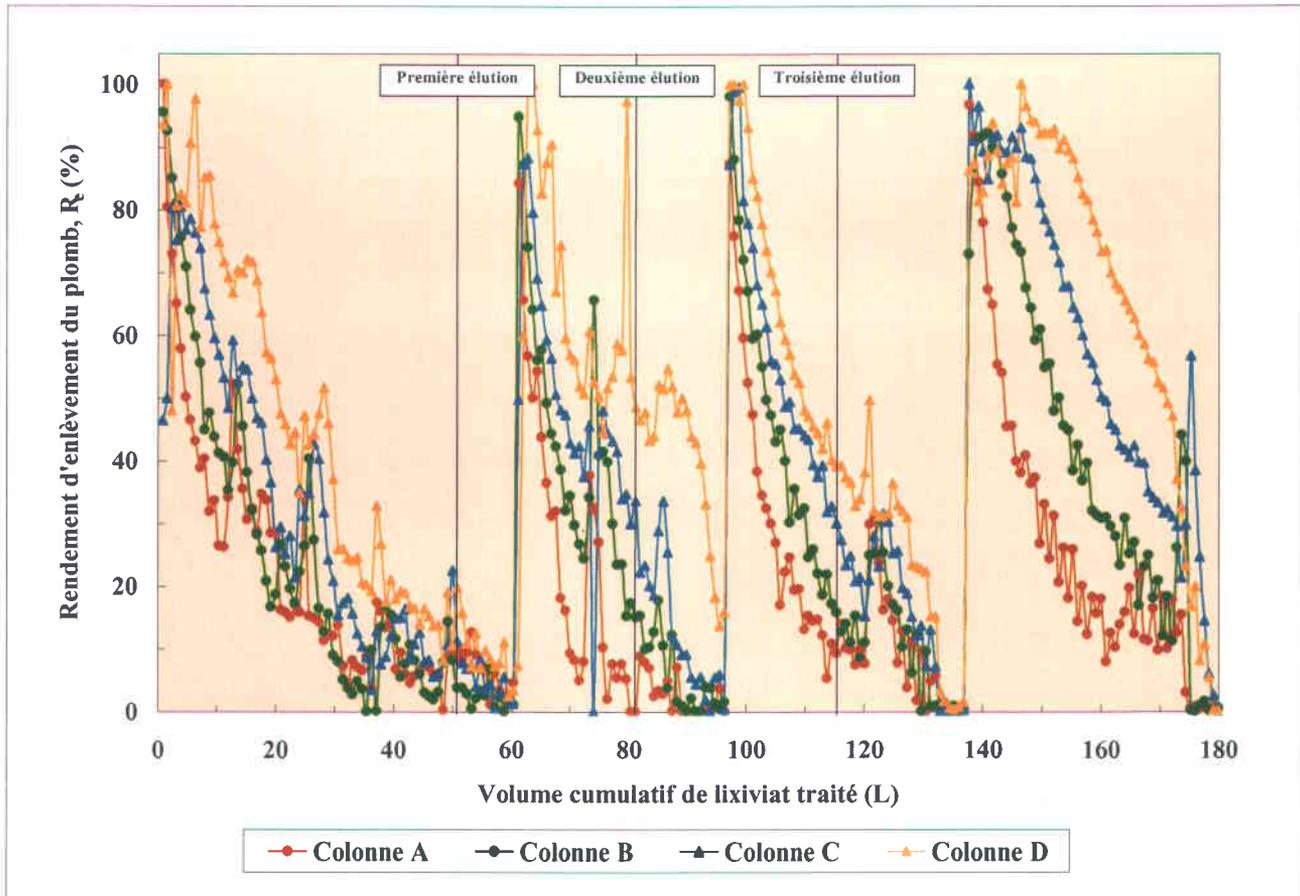


Figure 38 Évolution du rendement d'enlèvement du plomb en fonction du volume cumulé de lixiviat traité pour le système de quatre colonnes de cacao en série

La durée de l'étape d'adsorption a été prolongée jusqu'à ce que l'efficacité de l'ensemble des quatre colonnes ait chuté à moins de 5% d'enlèvement du plomb. Ce faisant, des volumes importants de lixiviat ont été traités, soit environ 180 L pour un total de quatre cycles, ce qui correspond à un volume moyen par cycle de 140 mL/g EC, comparativement à un volume de 100 mL/g EC lors des essais portant sur l'étude de l'effet de la charge hydraulique.

Le volume vide mesuré dans la hauteur des colonnes (4 x 100 cm) occupée par les EC a été établi à 1 200 mL. En se basant sur cette valeur, le temps de contact (t_c) dans le système a été estimé à 30 min. Cette valeur de t_c se rapproche de celle mesurée ($t_c = 25,9$ min) pour la charge réelle de 9,27 mL/min (charge visée de 10 mL/min), lors de l'étude de l'effet de la charge hydraulique.

La Figure 39 illustre l'accumulation de plomb sur les EC lors des quatre cycles d'adsorption. De manière générale, l'accumulation de plomb s'effectue de manière croissante de la première colonne (colonne A) vers la dernière colonne (colonne D). Une valeur maximale de 4,93 mg Pb/g EC a été calculée dans la colonne A à la fin de la première étape d'adsorption, ce qui se rapproche de la valeur de $q_{\max} = 7,56$ mg/g déterminée par Fiset *et al.* (2002). Cette figure révèle également que l'étape d'éluion réalisée avec une solution d'acide diluée (HCl 1 N) permet de réduire à des valeurs très faibles ($q_c < 0,5$ mg Pb/g EC) les teneurs en plomb dans les EC.

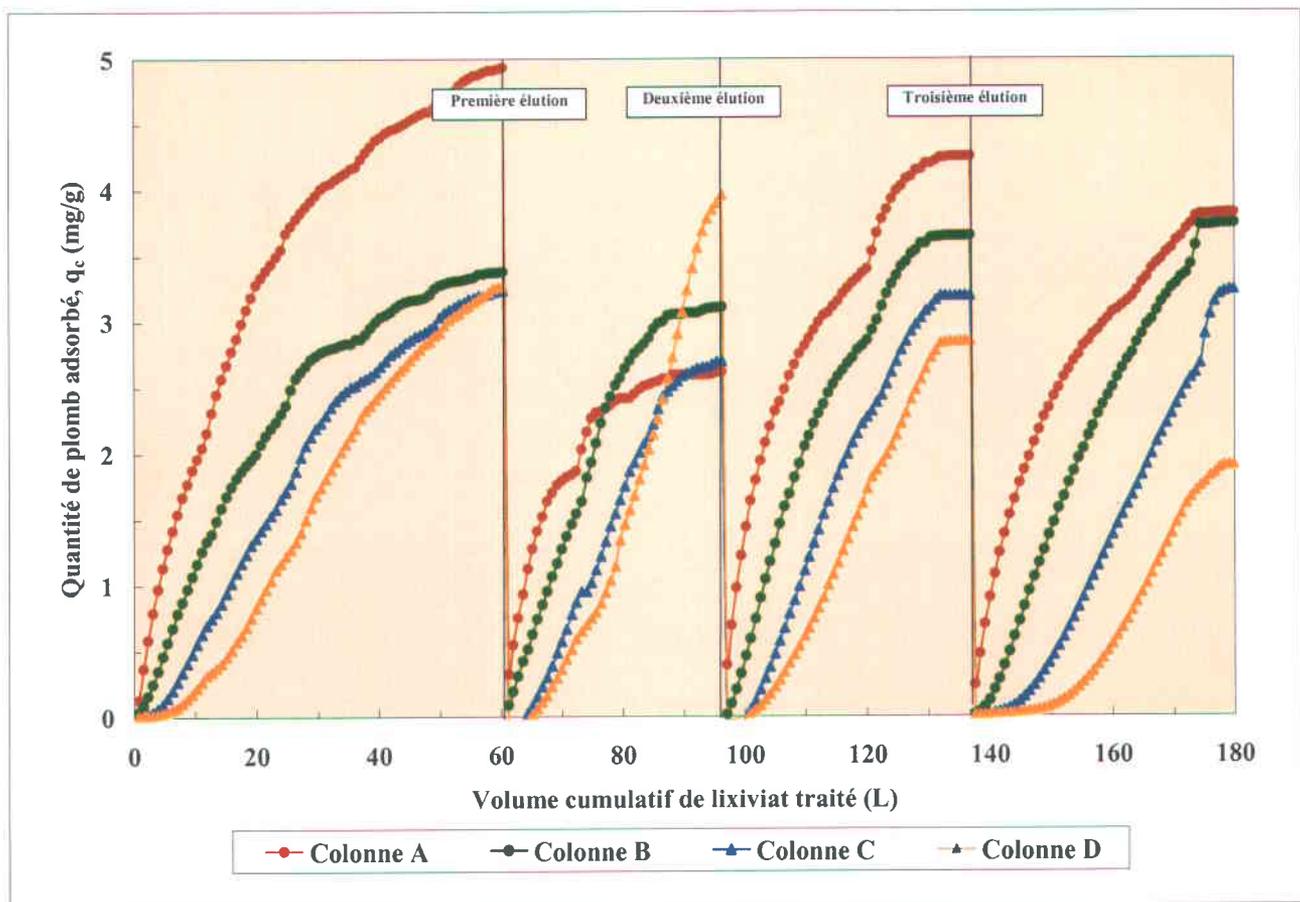


Figure 39 Évolution de la quantité de plomb adsorbée sur les écailles de cacao en fonction du volume cumulé de lixiviat traité pour le système de quatre colonnes de cacao en série

Le Tableau 68 permet d'apprécier la répartition du plomb obtenue lors des diverses étapes du traitement et ce, pour les quatre cycles réalisés lors de cette étude. Ainsi, le bilan global des quatre cycles montre que la presque totalité du plomb adsorbé, soit 99,9%, se retrouve dans la solution d'élution. D'autre part, de très petites quantités de plomb ont été calculées pour les fractions constituées des eaux de rinçage et de régénération, soit des masses inférieures à 0,5% des quantités de plomb fixé sur les EC lors des étapes d'adsorption.

Tableau 68 Bilan de plomb adsorbé et désorbé lors des cycles de traitement avec les colonnes de cacao opérées en série

Étapes	Cycles				Total
	1	2	3	4	
Quantité de plomb (mg)					
Affluent	1 989	1 385	1 648	1 272	6 294
Adsorption	1 141	1 002	1 140	1 014	4 297
Élution	1 183	988	1 109	1 015	4 295
Rinçage	6	3	4	3	16
Régénération	1	2	1	0	4
Rendement (%)					
Adsorption/ Affluent	57,4	72,3	69,2	79,7	68,3
Élution/ Adsorption	103,7	98,6	97,3	100,1	99,9

Dans le cadre de ces essais, un volume total de 28,5 L de solution d'élution a été produit pour une concentration moyenne de plomb de 150 mg/L. En considérant une concentration moyenne du lixiviat de 35 mg Pb/L, un facteur de concentration de 4,29 a été obtenu suite au procédé d'adsorption et d'élution. Il faut toutefois souligner que la plus grande partie du plomb est éluee au début de l'étape d'élution. Par exemple, une proportion de 96,0% du plomb a été éluee dans un volume total de 15,0 L, soit une concentration moyenne de 275 mg Pb/L. Dans ce cas, un facteur de concentration du plomb de 7,85 a été calculé. De plus, dans cette étude, la solution d'acide n'a été utilisée que pour une seule étape d'élution. Or, il est d'usage commun dans les procédés d'échange d'ions de réutiliser la solution d'acide pour plusieurs étapes d'élution, ce qui permet d'augmenter le facteur de concentration. Cette option sera d'ailleurs étudiée dans de futurs travaux de recherche.

À la fin des cycles d'adsorption et d'élution, les EC ont été prélevées des quatre colonnes et ont été pesées après séchage. Une perte de masse se situant entre 11 et 16% a été constatée pour les EC des quatre colonnes par rapport à la masse initiale (80 g) d'écaillés utilisée. Cette perte de masse est attribuable à la solubilisation d'une partie des EC et à l'enlèvement des particules colloïdales contenues dans cet adsorbant. La perte de masse plus faible observée dans cette étude s'explique certainement par les étapes de lavage effectuées lors de la préparation des EC, qui ont certainement contribué à éliminer préalablement une partie des matières colloïdales et des matières solubilisables.

6,4,3 Coût des produits chimiques

En considérant une perte de masse de 15% d'EC à chaque cycle, la consommation de cet adsorbant peut être estimée à 1,5 kg EC/m³ de lixiviat traité, soit une quantité de 15 kg EC/t.m. de sol traité. Le prix des EC vendues en horticulture étant environ de 0,12 \$/kg EC, le coût associé à la consommation des EC est évalué à 1,8 \$/t.m. de sol traité.

D'autre part, la quantité d'acide utilisée pour l'élution des métaux (sans réutilisation de l'acide) a été évaluée, sur la base des essais en colonnes, à 8,24 kg HCl/m³ de lixiviat traité, ce qui correspond à une masse de 82,4 kg HCl concentré/t.m. de sol traité. Le prix de l'acide chlorhydrique concentré, à l'échelle industrielle, étant d'environ 0,175 \$/kg, le coût relié à la consommation d'acide peut être estimé à 14,4 \$/t.m. de sol traité. Évidemment, ce coût pourrait être substantiellement réduit en réutilisant l'acide pour plusieurs cycles d'adsorption-élution.

Finalement, en contre-partie des coûts associés aux produits chimiques, il faut souligner que le fait de pouvoir adsorber le plomb au pH du lixiviat de décontamination de sol, sans avoir recours à une neutralisation de celui-ci par addition d'une base, permet de pouvoir recycler le lixiviat traité pour d'autres étapes de lixiviation et adsorption. De plus, ce procédé permet également d'éviter de devoir gérer les boues d'hydroxydes métalliques qui seraient générées par précipitation des métaux par addition de chaux ou de soude caustique.



7 CONCLUSION

Les travaux présentés dans ce document ont permis de présenter une alternative intéressante aux procédés conventionnels de gestion des lixiviats acides produits lors de la restauration des sols contaminés par les métaux.

Ainsi, les écailles de cacao sont très efficaces pour enlever le plomb (Pb) contenu dans des solutions très acides ($\text{pH} < 3,0$) synthétiques ou naturelles (lixiviat de sol). De plus, la présence d'autres cations métalliques ne modifie pas de façon significative la capacité de fixation du Pb de cet adsorbant. Les écailles de cacao peuvent également fixer des cations métalliques autres que le Pb en quantités appréciables lorsque les concentrations en solution sont suffisamment importantes. D'autre part, l'enlèvement des cations métalliques est très rapide (moins de 2 h) et s'accompagne d'une fixation importante de protons et d'une libération de calcium, de potassium, de magnésium et de sodium.

Aussi, l'utilisation des écailles de cacao non-broyées de taille supérieure à $1\ 000\ \mu\text{m}$ semble suffisant pour obtenir des rendements adéquats d'enlèvement du Pb. Par ailleurs, le pH, la concentration en Pb et les sels présents (particulièrement Ca^{2+} et Mg^{2+}) dans les solutions constituent des éléments en compétition pour les sites de fixation disponibles sur les écailles de cacao. D'ailleurs, la mesure de la capacité d'échange cationique montre un grand potentiel des écailles de cacao à enlever les métaux par un tel procédé. Également, le blocage de groupes fonctionnels a permis d'identifier les groupements carboxyliques et amines comme sites principaux de fixation du Pb sur les EC. L'utilisation de la microscopie électronique à balayage et de la diffraction par rayon X ont également permis de montrer l'importante dispersion du Pb dans les écailles de cacao souvent caractéristique des phénomènes d'adsorption et d'échange cationique. La présence de précipités de composés de plomb a aussi été observée, ce qui laisse supposer qu'une partie de l'enlèvement du plomb peut également être attribuée à des phénomènes de précipitation.

En ce qui a trait à l'élaboration d'une chaîne de traitement des lixiviats acides, les variantes étudiées montrent plusieurs éléments intéressants pour la mise à l'échelle d'un procédé comprenant une étape d'adsorption des métaux en solution par les écailles de cacao. Tout d'abord, la possibilité de

réutiliser les écailles de cacao par une élution acide des métaux semble une voie prometteuse particulièrement si elle s'accompagne du recyclage de la solution d'élution.

D'autre part, l'étude de la lixiviation et de l'adsorption simultanée n'a pas produit de résultats concluants quant au potentiel véritable de cette variante technologique. L'utilisation d'une nouvelle configuration de réacteur semble toutefois nécessaire avant de rejeter cette option.

Le procédé à contre-courant permet quant à lui d'améliorer à la fois la quantité de Pb fixée sur les écailles de cacao et de diminuer les concentrations résiduelles en Pb soluble. Du point de vue environnemental, cette variante permettrait d'obtenir une quantité résiduelle de Pb en solution plus faible sans avoir à ajouter plus d'adsorbants pour le traitement d'un lixiviat acide de sol. Il est donc recommandé lors de travaux futurs de valider le procédé à contre-courant, particulièrement avec recirculation complète de l'effluent de manière à obtenir ultimement un procédé de décontamination sans aucun rejet liquide. Ce procédé permettrait d'éviter de devoir rencontrer des normes de plus en plus strictes de rejet à l'égout.

Enfin, l'utilisation de colonne offre un support efficace aux écailles de cacao ce qui faciliterait les opérations reliées au changement du matériel adsorbant dans la perspective d'une application à grande échelle. Aussi, la régénération des écailles de cacao serait facilitée par l'utilisation d'un système en colonne de même que le recyclage de la solution d'élution. À cet égard, l'utilisation d'un système en colonnes combinant la régénération des écailles de cacao, une rotation de celles-ci afin de créer un mode d'opération à contre-courant et une recirculation des lixiviats et des solutions d'élution semble une voie très prometteuse à explorer dans de futurs travaux de recherche.

En terminant, l'adsorption chimique des métaux par les écailles de cacao apparaît être une option intéressante puisque ce matériel est peu coûteux, aisément disponible et qu'il est capable de fixer les métaux à partir de solutions métalliques très acides ($\text{pH} < 2$). Il semble donc possible d'utiliser cet adsorbant pour traiter des effluents provenant de la décontamination des sols, sédiments, boues, et plusieurs autres types d'industrie (comme le drainage minier acide) qui sont multi-métalliques et très acides (pH entre 1,5 et 2,5). Il est donc recommandé d'explorer plus en profondeur ces avenues dans de futurs travaux de recherche.

BIBLIOGRAPHIE

- Abiola S.S. et Tewe O.O. (1991) Chemical evaluation of cocoa by-products. *Trop. Agric.*, **68(4)** : 335-336.
- Acar Y.B. et Alshawabkeh A.N. (1993) Principles of electrokinetic remediation. *Environ. Sci. Technol.*, **27** : 2638-2647.
- Acar Y.B., Gale R.J., Putnam G.A., Hamed J. et Wong R.L. (1990) Electrochemical processing of soils : theory of pH gradient development by diffusion migration and linear convection. *J. Environ. Sci. Hea.*, **A25** : 687-714.
- Adams B.A. et Holmes E.L. (1935) Adsorptive properties os synthetic resins. I. *J. Soc. Chem. Ind.*, **54** : 1-6T.
- Adams S.J. et Alloway B.J. (1988) The effects of variations in temperature on the extraction of trace metals from soils by selected reagents. *Environ. Technol. Lett.*, **9** : 695-702.
- Adriano D.C. (1992) Biogeochemistry of trace metals. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride, Etats-Unis.
- Aho M. et Tummavori J. (1984) On the ion-exchange properties of peat. Part IV : the effects of experimental conditions on ion exchange properties of sphagnum peat. *Suo*, **35(2)** : 45-53.
- Ajmal M., Khan A.H., Ahmad S. et Ahmad A. (1998). Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Wat. Res.*, **32(10)** : 3085-3091.
- Ajmal M., Rao R.A.K. et Siddiqui B.A. (1996) Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Wat. Res.*, **30(6)** : 1478-1482.
- Aksu Z. et Açıkel Ü. (1999) A single-stage bioseparation process for simultaneous removal of copper (II) and chromium (VI) by using *C. vulgaris*. *Proc. Biochem.*, **34** : 589-599.
- Aktar N., Sastry K.S. et Mohan P.M. (1996) Mechanism of metal ion biosorption by fungal biomass. *BioMetals*, **9** : 21-28.
- Al-Asheh S. et Duvnjak Z. (1996) Biosorption of chromium by Canola meal. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, **31(2)** : 319-328.
- Al-Asheh S. et Duvnjak Z. (1998) Binary metal sorption by pine bark : Study of equilibria and mechanisms. *Sep. Sci. Technol.*, **33** : 1303-1329.
- Al-Asheh S. et Duvnjak Z. (1999) Sorption of heavy metals from synthetic metal solutions and industrial wastewater using plant materials. *Water. Qual. Res. J. Can.* **34(3)** : 481-503.
- Al-Asheh S., Lamarche G. et Duvnjak Z. (1998) Investigation of copper sorption using plant materials. *Wat. Qual. Res. J. Can.*, **33** : 167-183.

- Allen H.E. (2002) *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems : Importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes, and plants*. Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC), Pensacola, Floride, 176 pages.
- Alloway B.J. et Ayers D.C. (1993) *Chemical principles of environmental pollution*. Blackie academic & professional, Londre, Royaume-Uni.
- Anon (1987) Guidance on the assessment and redevelopment of contaminated land. Guidance Note 59/83, ICRCL, Department of the Environment. Londre, Royaume-Uni.
- Anon (2002) Soil guideline values for lead contamination. Department for Environment, Food and Rural affairs., Londre, Royaume-Uni.
- APHA, AWWA, WPCF. (1995) Standards methods for examination of water and wastewaters. 18^{ème} éd., American Public Health Association, American Water Works Association et Water Pollution Control Federation, Washington, DC, États-Unis.
- Arulanantham A., Balasubramanian N. et Ramakrishna T.V. (1989) Coconut shell carbon for treatment of cadmium and lead containing wastewater. *Metal Finishing*, 51-55.
- Assink J.W. et Rulkens W.H. (1987) Cleaning soils contaminated with heavy metals. Dans : *Environmental Technology*, Proc. Second Eur. Conf. Environ. Technol., Amsterdam, Pays-Bas, 22-26 juin, Martinus Nijhoff (éd.), Dordrecht, Pays-Bas, pp. 502-512.
- Atkinson B.W., Bux F. et Kasan H.C. (1998) Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Wat. SA*, **24** : 129-135.
- Aulenbach D.B., Clesceri N.L., Meyer M.A., Vasudevan C., Beckwith E. et Joshi S. (1985) *Project Summary. Removal of heavy metals using aluminium salts for phosphorus removal*. EPA Water Engineering Research Laboratory, EPA/600/S2-85/003, Cincinnati, Ohio, États-Unis, 4 pages.
- Aziz H.A. et Smith P.G. (1992) The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Wat. Res.*, **26** : 853-855.
- Baath E. (1989) Effects of heavy metals in soil on microbial processes and populations (a review). *Wat. Air Soil Pollut.*, **47** : 335-379.
- Bailar J.C. (1956) *The chemistry of the coordination compounds*. Reinhold, New-York, New-York, États-Unis, 834 pages.
- Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M. et Arian D. (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Wat. Res.*, **33** (11) : 2469-2479.

- Baltpurvins K.A., Burns R.C., Lawrance G.A. et Stuart A.D. (1997) Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Wat. Res.*, **31** : 973-980.
- Barba D., Beolchini F. et Vegliò F. (2001) A simulation study on biosorption of heavy metals by confined biomass in UF/MF membrane reactors. *Hydrometallurgy*, **59** : 89-99.
- Bellkevich P.I., Gaiduk K.A. et Chistova L.R. (1972) New trends in the utilisation of peat. *Russian J. Phys. Chem.*, **46(12)** : 1716-1722.
- Bencheikh-Lehocine M. (1989) Zinc removal using peat adsorption. *Environ. Technol. Let.*, **10** : 101-108.
- Benjamin M.M., Sletten R.S., Bailey R.P. et Bennett T. (1996) Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sands. *Wat. Res.*, **30** : 2609-2619.
- Beveridge T.J. (1986).The immobilization of soluble metals by bacterial walls. Dans : *Biotechnology and bioengineering symposium No. 16 : Biotechnology for the mining, metal-refining, and fossil fuel processing industries*. Ehrlich H.L. et Holmes D.S. (éds), John Wiley Interscience, New York, New York, États-Unis, pp. 127-140.
- Bhattacharya A.K. et Venkobachar C. (1984) Removal of cadmium (II) by low cost adsorbants. *J. Environ. Engng.*, **110** : 110-123.
- Blais J.F. et Mercier G. (1998) Bio-procédés pour l'enlèvement des métaux de divers rejets industriels et urbains. Dans : *13^e Congrès régional de l'Est du Canada de l'Association canadienne sur la qualité de l'eau / 21^e Symposium international sur le traitement des eaux usées, Québec, Canada, October 26-27*. Réseau Environnement.
- Blais J.F. et Sasseville J.L. (1997) Aspects économiques de la décontamination des boues d'épuration municipales. *Vecteur Environnement*, **30** : 25-39.
- Blais J.F., Dufresne S. et Mercier G. (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau*, **12 (4)** : 687-711.
- Blais J.F., Meunier N., Sasseville J.L., Mercier G. et Couillard D. (1995) *Procédé chimique de décontamination des boues d'épuration municipales*. Déclaration d'invention déposée le 16 septembre 1994, Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE), Université du Québec, Sainte-Foy, Canada.
- Blais J.F., Tyagi R.D. and Auclair J.C. (1993) Metals removal from sewage sludge by indigenous iron-oxidizing bacteria. *J. Environ. Sci. Health*, **A28 (2)** : 443-467.
- Blais J.F., Tyagi R.D., Huang C.P. et Auclair J.C. (1992) Comparison of acid and microbial leaching for metal removal from municipal sludge. *Wat. Sci. Technol.*, **26** : 197-206.

- Blais J.F., Shen S., Meunier N. et Tyagi R.D. (2002a) Comparaison of different natural adsorbents for metal removal from acidic effluent. *Environ. Technol.*, (sous presse).
- Blais J.F., Mercier G., Durand A. (2002b) Récupération du plomb et du zinc par adsorption sur tourbe lors de la décontamination de cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. *Environ. Technol.*, **23**: 515-524.
- Blais J.F., Salvano E., Hammy F et Mercier G. (2002c) Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Eng. Sci.*, **1** : 265-273.
- Blais J.F., Mercier G., Chartier M. (2001) Décontamination à l'échelle pilote de sédiments pollués par les métaux toxiques par lixiviation chimique et biologique. *Can. J. Chem. Eng.*, **79**: 931-940.
- Bloom P.R. et McBride M.B. (1979) Metal ion binding and exchange with hydrogenions in acid-washed peat. *J. Soil Sci. Soc. Ame.*, **43** : 678-692.
- Bosecker K. (1989) Bioleaching of valuable metals from silicate ores and silicate waste products. Dans : *Biohydrometallurgy, Int. Symp. Proc.*, Salley J., McCready R.G.L. et Wichlacz P.L. (éds), Jackson Hole, Wyoming, Etats-Unis, pp. 15-24.
- Boyd S.A., Sommers L.E. et Nelson D.W. (1981) Copper(II) and iron(III) complexation by the carboxylate group of humic acid. *J. Soil Sci. Soc. Ame.*, **45** : 1241-1243.
- Brierley C.L. et Brierley J.A. (1973) A chemoautotrophic and thermophilic microorganism isolated from an acid hot spring. *Can. J. Microbiol.*, **19** : 183.
- Brierley C.L. et LeRoux N.W. (1978) Bacterial leaching. *CRC Crit. Rev. Microbiol.*, **6** : 207.
- Brierley C.L. (1990) Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiol. J.*, **8** : 201-223.
- Brierley C.L. et Brierley J.A. (1993) Immobilization of biomass for industrial application of biosorption. Dans : *Biohydrometallurgical Technologies*. Torma A.E., Apel M.L. et Brierley C.L. (éds), Proc. Int. Biohydrometallurgical Symp., Jackson Hole, Wyoming, États-Unis, pp. 35-44.
- Brierley J.A. et Lockwood S.J. (1978) The occurrence of thermophilic iron-oxidizing bacteria in a copper leaching system. *FEMS Microbiol. Lett.*, **2** : 163.
- Brierley J.A., Brierley C.L. et Goyak G.M. (1986) AMT-Bioclaim : a new wastewater treatment and metal recovery technology. Dans : *Fundamental and applied biohydrometallurgical*. Lawrence R.W., Branion R.M.R. et Ebner H.G. (éds), Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 291-303.

- Brock T.D., Brock K.M., Belly R.T. et Weiss R.L. (1972) *Sulfolobus* : a new genus of sulfur-oxidizing bacteria living at low pH and high temperature. *Arch. Microbiol.*, **84** : 54.
- Brooks C.S. (1986) Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals*, **38** : 50-57.
- Brooks C.S. (1991) *Metal recovery from industrial wastes* . Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan, États-Unis.
- Brown G.A. et Elliot H.A. (1992) Influence of electrolytes on EDTA extraction of Pb from polluted soil. *Wat. Air Soil Pollut.*, **62** : 157-165.
- Brown P.A. (1993) *The application of peat and lignite to the removal of heavy metals from industrial wastewater*. Thèse de doctorat, Université de Queens, Belfast, Irlande.
- Brown P.A., Gill S.A. et Allen S.J. (2001) Determination of optimal peat type to potentially capture copper and cadmium from solution. *Wat. Environ. Res.*, **73** : 351-362.
- Brown P.A., Gill S.A. et Allen S.J. (2000) Metal removal from wastewater using peat. *Wat. Res.*, **34(16)** : 3907-3916.
- Brown R.M., Pickford C.J. et Davison W.L. (1986) Speciation of metals in soils. *Intern. J. Environ. Analyst. Chem.*, **18** : 135-141.
- Bryant P.S., Petersen J.N., Lee J.M. et Brouns T.M. (1992) Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **34/35** : 777-788.
- Bunzl K, Schmidt W. et Sansoni B. (1976) Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of Pb(2⁺), Cu(2⁺), Cd(2⁺), Zn(2⁺) and Ca(2⁺) by peat. *J. Soil Sci.*, **27(1)** : 32-41.
- Bunzl K. (1974a) Kinetics of ion exchange in soil organic matter. II. Ion exchange during continuous addition of Pb(2⁺) ions to humic acid and peat. *J. Soil Sci.*, **25(3)** : 343-356.
- Bunzl K. (1974b) Kinetics of ion exchange in soil organic matter. III. Differential ion exchange reactions of Pb(2⁺) ions in humic acid and peat. *J. Soil. Sci.*, **25(4)** : 517-532.
- Calvet R., Bourgeois S. et Msaki J.J. (1990) Some experiments on extraction of heavy metals present in soil. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **39** : 31-45.
- Campanella L., Cardarelli E., Ferri T., Petronio B.A. et Pupella A. (1985) Evaluation of toxic metals leaching from urban sludge. Dans : *Chemistry for protection of the environment*. Pawlowski L., Alaerts G. et Lacy W.J. (éds), Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 151-161.

- Carpenter C., Suci D. et Wikoff P. (1990) Sodium sulfite/ferrous sulfate metals treatment for hazardous waste minimization. Dans : *44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 617-622.
- Carrera P. et A. Robertiello (1993) Soil clean up in europe – feasibility and costs. Dans : *Integrated soil and sediments research : a basis for proper protection*. Eijssackers H.J.P. et Hamers T. (éds.), Kluwer Academic Publishers, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 733-753.
- Chaney L. R. et Ryan J.A. (1994) *Risk based standards for arsenic, lead and cadmium in urban soils*. DECHEMA, Francfort, Allemagne.
- Chaney R.L. et Hundemann P.T. (1979) Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters. *J. Wat. Poll. Cont. Fed.*, **51(1)** : 17-21.
- Changeng Z. (1991) Studies on heavy metal removal from industrial water by insoluble straw xanthate. *Water Treat.*, **6** : 211-218.
- Channabasappa K.C. (1970) Use of reverse osmosis for valuable by-products recovery. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **67** : 250-259.
- Chartier M., G. Mercier et J.F. Blais (2001) Partitioning of trace metals before and after biological removal of metals from sediments. *Wat. Res.*, **35(6)** : 1435-1444.
- Chartier M., Mercier G., Roberge G. et Sauvageau C. (1997) *Procédé mixte (chimique et/ou biologique) pour la décontamination des sols et sédiments*. Déclaration d'invention déposée le 24 juillet 1997, INRS-ETE, Université du Québec, Sainte-Foy, Canada.
- Châteauneuf G. et Leblanc R. (2002) La phytoremédiation des sols contaminés au Québec. Dans : *Salon des technologies environnementales du Québec*, Réseau Environnement (éd), Québec, Québec, Canada, pp. 86-89.
- Chatterjee S, Asthana R.K., Tripathi A.K. et Singh S.P. (1996) Metal removal by selected sorbents. *Proc. Biochem.*, **31** : 457-462.
- Chen T.C., Macauley E. et Hong A. (1995) Selection and test of effective chelators for removal of heavy metals from contaminated soils. *Can. J. Civ. Engrg.*, **22** : 1185-1197.
- Chen X.-H., Gosset t. et Thevenot D.R. (1990) Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Wat. Res.*, **24(12)** : 1463-1471.
- Cherry K.F. (1982) *Plating Waste Treatment*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, 324 pages.

- Chistova L.R., Rogach L.M., Sokolova T.V. et Pekhtereve V.S. (1990) Removal of heavy metal ions from electroplating wastewaters by granulated peat. *Torf Prom-St.*, **2** : 25-28.
- Chmielewski A.P., Urbanski T.S. et Migdal W. (1997) Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy*, **45** : 333-344.
- Chung H.I. et Kang B.H. (1999) Lead removal from contaminated marine clay by electrokinetic soil decontamination. *Eng. Geo.*, **53** : 139-150.
- Cimino G., Passerini A. et Toscano G. (2000) Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Wat. Res.*, **34(11)** : 2955-2962.
- Cline S.R. et Reed B.E. (1995) Lead removal from soils via bench-scale washing techniques. *J. Envir. Engrg.*, **121** : 700-705.
- Couillard D. et Chartier M. (1993) Décontamination biologique des sédiments pollués par les métaux lourds: Étude de l'influence du substrat, de la teneur en solides totaux et de la température. *Environ. Technol.*, **14** : 919-930.
- Couillard D. et Mercier G. (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.*, **70** : 1021-1029.
- Couillard D. et Mercier G. (1994) An economic evaluation of biological removal of heavy metals from wastewater sludge. *Wat. Environment Res.*, **66** : 32-39.
- Couillard D., Chartier M. et Mercier G. (1994) Étude de l'enlèvement du Cd, Cu, Mn et Zn par solubilisation biologique dans les sédiments lacustres fortement contaminés. *Rev. Sci. Eau*, **7** : 251-268.
- Couillard D., Mercier G., Roberge G., Chartier M., Blais J.F. et Sasseville J.L. (1995) *Procédé biologique au FeSO₄.7H₂O pour la décontamination des boues résiduelles d'assainissement des eaux usées urbaines*. Déclaration d'invention déposée le 16 septembre 1994, Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-ETE), Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada.
- Coupal B. et Lalencette J.M. (1976) The treatment of waste waters with peat moss. *Wat. Res.*, **10** : 1071-1076.
- Crist R.H., Martin J.R., Chonki J. et Crist D.R. (1996) Uptake of metals on peat moss : an ion exchange proces. *Environ. Sci. Technol.*, **30** : 2456-2461.
- Dalrymple C.W. (1994) Electrocoagulation of plating wastewaters. Dans : *15th Conference on Pollution Prevention and Control*. American Electroplaters and Surface Finishers Society, Environmental Protection Agency, Kissimmee, Floride, États-Unis.

- Dalton R.F. et Quan P.M. (1994) Novel solvent extraction reagents for recovery of zinc from sulphate leach solutions. Dans : *Hydrometallurgy-94*. Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry (éd), Chapman & Hall, Proc. Int. Hydrometallurgy Symp., Cambridge, Londres, Royaume-Uni, pp. 601-611.
- Darnall D.W., McPherson R.M. et Gardea-Torresdey J. (1989) Metal recovery from geothermal waters and groundwaters using immobilized algae. Dans : *Biohydrometallurgy*. Salley J., McCready R.G.L. et Wichlacz P.L. (éds), Proc. Int. Symp., Jackson Hole, Wyoming, États-Unis, pp. 341-348.
- Davidson C.M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure A.M. et Garden L.M. (1998) A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land. *Anal. Chim. Acta*, **363** : 45-55.
- D'Avila J.S., Matos C.M. et Cavalcanti M.R. (1992) Heavy metals removal from wastewater by using activated peat. *Wat. Sci. Technol.*, **26(9-11)** : 2309-2312.
- Davis A.P. et Singh I. (1995) Washing of zinc(II) from a contaminated soil column. *J. Envir. Engrg.*, **121** : 174-185.
- De Waaij A.C. et H.J. van Veen (1988) Processing of contaminated sediments in the Netherlands. Dans : *Contaminated Soil '88*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éds), Kluwer Academic Publishers, Sec. Int. TNO/BMFT Conf. on Contaminated Soil, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allemagne, pp. 1277-1283.
- Dean J.G., Bosqui F.L. et Lanouette K.H. (1972) Removing heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol.*, **6** : 518-522.
- Dissanayake C.B. et Weerasooriya S.V.R. (1981) Peat as a metal-trapping material in the purification of industrial effluents. *Inter. J. Environ. Studies*, **17** : 233-238.
- Drobner E., Huber H., Rachel R. et Stetter K.O. (1992) *Thiobacillus plumbophilus* spec. Nov., a novel galena and hydrogen oxidizer, *Arch. Microbiol.*, **157** : 213.
- Dronnet V.M., Renard C.M.G.C., Axelos M.A.V. et Thibault J.F. (1997) Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, **34** : 73-82.
- Dudka S., Piotrowska M. et Terelak H. (1996) Transfer of cadmium, lead, and zinc from industrially contaminated soil to crop plants : a field study. *Environ. Pollut.*, **2** : 181-188.
- Dufresne S. (1998).= *Traitement des lixiviats concentrés en métaux lourds suite à la décontamination d'un sol par un procédé biologique et chimique*. Mémoire de Maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, Canada, 182 pages.

- Dufresne S., Blais J. F. et Guay R. (1993) Municipal wastewater treatment plants sludges: Source of organic carbon-tolerant, sulfur-oxidizing Thiobacillus and Sulfobacillus strains. Dans : *Biohydrometallurgical Technologies*, Torma A. E., Apel M. L. et Brierley C. L. (éds), International Biohydrometallurgical Symp. Jackson Hole, Wyoming, Etats-Unis, pp. 267-276.
- Duyvesteyn S. (1998) Some recent developments in ion-exchange resins. *JOM*, **50(10)** : 62-63, 87.
- Edwards M. et Benjamin M.M. (1989) Adsorptive filtration using coated sand : a new approach for treatment of metal-bearing wastes. *J. WPCF*, **61** : 1523-1533.
- Eger P., Lappako K et Otterson P. (1980) Trace metal uptake by peat : interaction of a white cedar bog and mining stockpile leachate. Dans : *Proceedings of sixth international peat congress*, Duluth, Minnesota, États-Unis, pp. 542-547.
- Ehrlich H.L. et Brierley C.L. (1990) *Microbial Mineral Recovery*. Ehrlich H. L. et Brierley C. L. (éds.), McGraw-Hill Publishing Company, New York, New-York, Etats-Unis, 479 pages.
- Eisenberg T.N., Chuang N.S.R. et Guss K.M. (1985) An evaluation of vermiculite, iron filings, lime, sulfide, and lime sulfide in the treatment of plating rinsewaters. Dans : *40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 443-445.
- Elliot H.A. et Brown G.A. (1989) Comparative evaluation of NTA et EDTA for extractive decontamination of Pb-polluted soils. *Wat. Air Soil Pollut.*, **45** : 361-369.
- Elliot H.A., Liberati M.R. et Huang C.P. (1986) Effect of iron oxide removal on heavy metal sorption by acid subsoils. *Wat. Air Soil Pollut.*, **27** : 379-389.
- Environnement Canada (1998) *Protocole d'évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l'aide des technologies minéralurgiques*. Fiche d'information Technologies Saint-Laurent, Environnement Canada, INRS-Géo-ressources et Centre de recherches minérales, 4 pages.
- Environnement Québec (2002) Grille des critères génériques sur les sols. Gouvernement du Québec. Site Web : <http://www.menv.gouv.qc.ca/indexA.htm>, consulté en juin 2002.
- Espinola A., Adamian R. et Gomes L.M.B. (1998) Coconut shell in removal of cadmium ions from industrial effluents. Dans : *EPD Congress 1998*. The Minerals, Metals & Materials Society, Mishra B. (éd.), 16-19 Février, San Antonio, Texas, États-Unis, , pp. 39-46.

- Evenko C.R. et Dzomback D.A. (1997) *Remediation of metals-contaminated soils and groundwater*. Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Technology Evaluation Report TE-97-01., Pittsburgh, Pensylvanie, États-Unis, 53 pages.
- Eyde T.H. (1993) Using zeolites in the recovery of heavy metals from mining effluents. Dans : *Proc. EPD Congress 1993*. TMS-AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, États-Unis, pp. 383-392.
- Fadgen T.J. (1952) Metal recovery by ion exchange. *Sewage Ind. Wastes*, **24** : 1001-1007.
- Fadgen T.J. (1955) Operation of ion-exchange units for treatment of electroplating wastes. *Sewage Ind. Wastes*, **27** : 206-208.
- FAO (Food and agriculture organization of the united nations) (1998) *Annuaire des produits forestiers, 1992-1996*. Collection FAO forêts, 31, Rome, Italie.
- Faseur A., Kinnacr L., Goosens W., Kreps Y. et Roman R. (1988) Hydrocyclonage of dredged spoil: an empirical study of a belgian sediment. Dans : *Contaminated Soil '88*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éds), Kluwer Academic Publishers, Sec. Int. TNO/BMFT Conf. on Contaminated Soil, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allemagne, pp. 1443-1446.
- Faust S.D. et Aly O.M. (1999) *Chemistry of water treatment*. Lewis, 2^e édition, États-Unis. 579 p.
- Ferguson J. E. (1991) *The heavy elements : chemistry, enviromental impact and health effets*. Pergamon press, Oxford, Royaume-Unis.
- Ferreira R.C. (1979) *Recovery of nickel oxide ore and extraction of nickel with coal containing sulfur or wastes of coal beneficiation plafts or with coal-pyrite mixtures*. Brevet brésilien, No. 77,705,715.
- Fiset J.-F. (2001) Récupération de métaux en solution par adsorption sur différentes biomasses végétales : application à des effluents industriels. Mémoire de maîtrise, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Canada, 327 pages.
- Fiset J.F., Tyagi R.D., et Blais J.F. (2002) Cocoa shells as adsorbent for metal recovery from acid effluent. *Wat. Pollut. Res. J. Can.*, **37(2)** : 379-388.
- Fisher K., Bipp H.-P., Riemschneider P., Leidmann P., Bieniek D. et Kettrup A. (1998) Utilization of biomass residues for the remediation of metal-polluted soils. *Environ. Sci. Technol.*, **32** : 2154-2161.
- Fortin G. (2002) Les nouvelles obligations légales québécoises concernant la gestions des sols contaminés : options, mythes et réalités. Dans : *Salon des technologies environnementales du Québec*, Réseau Environnement (éd.), Québec, Québec, Canada, pp. 203-211.

- Fourest E. et Roux J. (1992) Heavy metal biosorption by fungal mycelial by – product mechanisms and influence of pH. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **37** : 399-403.
- Friis N. et Myers-Keith P. (1986) Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*. *Biotechnol. Bioeng.*, **28** : 21-28.
- Fronk C.A., Farrell J.B. et Strachan W. (1985) Separation of metals in wastewater sludge by centrifugal classification. *Environ. Prog.*, **4** : 269-276.
- Fujiki Y., Sasaki T. et Komatsu Y. (1985) Immobilization of divalent transition metals from aqueous solutions using crystalline hydrated titania fibers. *Yogyo Kyokai Shi*, **93** : 225-229.
- Fujii M., Shioya S.I. et Ito A. (1988) Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from sea water. *Holzforschung*, **42** : 295-298.
- Gaballah I. et Kilbertus G. (1995) Elimination of As, Hg, and Zn from synthetic solutions and industrial effluents using modified bark. Dans : *Separation Processes*. Misra M. (éd.), The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvanie, Etats-Unis, pp. 15-26.
- Gaballah I., Goy D., Allain E., Kilbertus G. et Thauront J. (1997) Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical Materials Trans.*, **28B** : 13-23.
- Gadd G.M., White C. et de Rome L. (1988) Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. Dans : *Biohydrometallurgy*. Norris P.R. et Kelly D.P. (éds), Proc. Int. Symp., Kew Surrey, Royaume-Uni, pp. 421-436.
- Galvez-Cloutier R. et Dubé J.-S. (1998) Approche méthodologique pour la transformation progressive d'un centre de transfert en centre de traitement de substances dangereuses. Partie 2 : étude de faisabilité du lavage chimique des sols contaminés. *Vecteur Environnement*, **31** : 30-37.
- Gamble D.S., Langford C.H. et Tong T.P.K. (1976) The structure and equilibrium of a manganese (II) complex of fulvic acid studied by ion exchange and nuclear magnetic resonance. *Can. J. Chem.*, **54(8)** : 1239-1245.
- Gamble D.S., Schnitzer M. et Hoffman I. (1970) Cu(2⁺)-fulvic acid chelation equilibrium in 0.1 M KCl at 25,0°C. *Can. J. Chem.*, **48** : 3197-3204.
- Ganguly C., Matsumoto M.R., Rabideau A.J. et Van Benschoten J.E. (1998) Metal ion leaching from contaminated soils : model calibration and application. *J. Environ. Eng.*, **Dec.** : 1150-1158.
- Garcia-Miragaya J. (1984) Levels, chemical fractionation, and solubility of lead in roadside soils of Caracas, Venezuela. *Soil. Sci.*, **138** : 147-152.

- Garcia-Sanchez A., Alastuey A. et Querol X. (1999) Heavy metal adsorption by different minerals : application to the remediation of polluted soils. *Sci. Total Environ.*, **242** : 179-188.
- Gardea-Torresdey J.L. Becker-Hapak M.K., Hosea J.M. et Darnall D.W. (1990) Effect of chemical modifications of algal groups on metal ion binding. *Environ. Sci. Technol.*, **24** : 1372-1378.
- Gardea-Torresdey J.L., Tang L. et Salvador J.M. (1996) Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances. *J. Haz Mat.*, **48** : 191-206.
- Garnett K., Kirk P.W.W., Lester J.N. et Perry R. (1985) The effect of nitrilotriacetic acid on the solubilities of metals in soil-sludge mixtures. *J. Environ. Qual.*, **14** : 549-553.
- Gharaibeh S.H., Abu-el-sha'r W.Y. et Al-kofahi M.M. (1998) Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Wat. Res.*, **32 (2)** : 498-502.
- Gibson M.J. et Farmer J.G. (1986) Multi-step sequential chemical extraction of heavy metals from urban soils. *Environ. Pollut.*, **11** : 117-135.
- Glooschenko W.A. et Copobianco J.A. (1982) Trace element content of northern Ontario peats. *Environ. Sci. Technol.*, **16(3)** : 187-188.
- Godd R.K. et Sund-Hagelberg A.C. (1985). *Method of purifying waste aqueous solutions from heavy metals*. Brevet américain, No. 4,503,017.
- Golomb A. (1970). Application of reverse osmosis to electroplating waste treatment, Part I : Recovery of nickel. *Plating*, **57** : 1001-1005.
- Golomb A. (1973) Application of reverse osmosis to electroplating waste treatment, Part III : Pilot plant study and economic evaluation of nickel recovery. *Plating*, **60** : 482-486.
- Golovacheva R.S. (1979a) Characteristics of *Sulfobacillus thermosulfidoxidans* morphogenesis, *Microbiology*, **48(5)** : 863.
- Golovacheva R.S. (1979b) Ultrastructural organization of *Sulfobacillus thermosulfidoxidans* cells and spores, *Microbiology*, **48(4)** : 681.
- Golovacheva R.S. (1979c) Attachment of *Sulfobacillus thermosulfidoxidans* cells to the surface of sulfide minerals, *Microbiology*, **48(3)** : 528.
- Golovacheva R.S., Zhukova I.G., Nikultseva T.P. et Ostrovinskii D.N. (1987) Some properties of *Sulfurococcus mirabilis*, a new thermoacidophilic archaeobacterium. *Mikrobiologiya*, **56** : 281.

- Gomez C. et Bosecker K. (1999) Leaching heavy metals from contaminated soil by using *Thiobacillus ferrooxidans* or *Thiobacillus thiooxidans*. *Geomicrobiol. J.*, **16** : 233-244.
- Gooch J.W. (1993) *Lead-based paint handbook*. Plenum, New York, Etats-Unis.
- Gormely L. , Duncan D.W., Branion R.M.R. et Pinder K.L. (1975) Continuous culture of *Thiobacillus ferrooxidans* on a zinc sulfide concentrate, *Biotechnol. Bioengng.*, **17** : 31.
- Gosset T., Trancart J.-L. et Thevenot D.R. (1986) Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics. *Wat. Res.*, **20(1)** : 21-26.
- Grasso D., Butkus M.A., O'Sullivan D. et Nikolaidis N.P. (1997) Soil-washing design methodology for a lead-contaminated sandy-soil. *Wat. Res.*, **31** : 3045-3056.
- Greenwood-Barton L. H. (1965) Utilization of cocoa by-products. *Food Manufacture*, **Mai**; 62-56.
- Groudev S.N, et Groudeva V I. (1989) Microbial leaching of gold from ores and minerals wastes by means of heterotrophic bacteria. Dans : *Biohydrometallurgy, Int. Symp. Proc.*, Salley J., McCready, R.G.L. et Wichlacz P.L. (éds), Jackson Hole, Wyoming, Etats-Unis, page 261.
- Groudev S.N. (1981) Differences between films of *Thiobacillus ferrooxidans* with respect to their ability to oxidize ferrous iron. *Comptes Rendus Academie Bulgare Sci.* **10** : 1437.
- Groudev S.N. (1982) Leaching of nickel from sulphide minerals by pure and mixed cultures of chemolithotrophic bacteria. *Dokl. Bolg. Akad. Nauk*, **35** : 1113.
- Gu B., Schmitt J., Chen Z., Liang L. et McCarthy J.F. (1994) Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide : mechanisms and model. *Environ. Sci. Technol.*, **28** : 38-46.
- Guay R., Silver M., et Torma A.E. (1976) Microbiological leaching of low grade uranium ore by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Eur. J. Microbiol.*, **3**: 157-167.
- Guibal E., Saucedo I., Roussy J., Roulph C. et LeCloirec P. (1993) Uranium sorption by glutamate glucan : A modified chitosan. Part II : Kinetic studies. *Wat. S.A.*, **19(2)** : 119-126.
- Hall D. et Holbein B.E. (1993) Integrated treatment of heavy metal and organic contaminated industrial soils. *Soil Remediation Symposium*, **Septembre**: 151-195.
- Harrison R.M., Laxen D.P.H. et Wilson S.J. (1981) Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils. *Environ. Sci. Technol.*, **15** : 1378-1383.
- Hayes P.C. (1985) *Process selection in extractive metallurgy*. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.

- Henderson R.W., Andrews D.S., Lightsey G.R. et Poonawala N.A. (1977) Reduction of mercury, copper, nickel, cadmium, and zinc levels in solution by competitive adsorption onto peanut hulls, and raw and aged bark. *Bull. Envir. Contam. Toxic.*, **17(3)** : 355-359.
- Hessling J.L., Esposito M.P., Traver R.P. et Snow R.H. (1990) Results of bench-scale research efforts to wash contaminated soils at battery-recycling facilities. Dans : *Metals speciation, separation and recovery*. Patterson, J.W. et Passino R. (éds), Lewis Publishers inc., Chelsea, New-York, États-Unis, pp. 497-511.
- Higgins T.E. et Termaath S.G. (1982) Treatment of plating waste waters by ferrous reductions, sulfide precipitation, coagulation and upflow filtration. Dans : *36rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 462-471.
- Hinchee R.E., Muralidhara H.S., Stulen F.B., Wickramanayake G.B. et Jirjis B.F. (1990). Electroacoustic soil decontamination process for in-situ treatment of contaminated soils. Dans : *Solid/Liquid Separation: Waste Management and Productivity Enhancement*. Muralidhara H.S. (éd), Battelle Press, 1989 Int. Symp., Columbus, Ohio, États-Unis, pp. 369-383.
- Ho Y. S. et McKay G. (2000) Batch sorber design using equilibrium and contact time data for the removal of lead. *Water, Air, and Soil Pollution*, **124** : 141-153.
- Ho Y.S. et McKay G. (1999) The sorption of lead(II) ions on peat. *Wat. Res.*, **33(2)** : 578-584.
- Ho Y.S., Wase D.A.J. et Forster C.F. (1995) Batch nickel removal from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Wat. Res.*, **29(5)** : 1327-1332.
- Holan Z.R. et Volesky B. (1994) Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, **43** : 1001-1009.
- Holan Z.R. et Volesky B. (1995) Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **53** : 133-146.
- Holan Z.R., Volesky B. et Prasetyo I. (1993) Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng.*, **41** : 819-825.
- Holman S.C. (1984) *Sulfide precipitation of metals in aqueous systems : Selective precipitation and sludge stability*. Mémoire de maîtrise, Université du Kentucky, Louisiane, États-Unis, 137 pages.
- Hong A. et Chen T.C. (1996) Chelating extraction and recovery of cadmium from soil using pyridine-2,6-dicarboxylic acid. *Water Air Soil Pollution*, **86** : 335-356.

- Horacek J., Soukupova L., PUNCHOCAR M., Slezak J., Drahos J., Yoshida K. et Tsutumi A. (1994) Purification of waster containing low concentrations of heavy metals. *J. Haz. Mat.*, **37** : 69-76.
- Hosea M., Greene B., McPherson R., Henzl M., Alexander M.D. et Darnall D.W. (1986) Accumulation of elemental gold on the alga *Chlorella vulgaris*. *Inorg. Chim. Acta*, **123** : 161-165.
- Howard J.L. et Sova J.E. (1993) Sequential extraction analysis of lead in Michigan roadside soils : mobilization in the vadose zone by deicing salts? *J. Soil. Cont.*, **2** : 361-367.
- Huang J.C., McCole P.M. et Breuer R.K. (1982) An innovative coprecipitation technique for removing heavy metals. Dans : *36rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 603-620.
- Huber G., Huber H. et Stetter K.O. (1986) Isolation and characterization of new metal-mobilizing bacteria. *Biotechnol. Bioengng Symp.*, **16** : 239.
- Huber H. et Stetter K.O. (1990) *Thiobacillus cuprinus* sp. Nov., a novel facultatively organotrophic metal-mobilizing bacterium. *Appl. Environ. Microbiol.*, **56** : 315.
- Huber R., Huber G., Segerer A., Seger J. et Stetter K.O. (1987) Aerobic and anaerobic extremely thermophilic autotroph. Dans : *Microbial growth on C1 compounds.*, Van Versefeld H. W. et Duine J. A. (éds), Martinus Nijhoff Publ., Dordrecht, Allemagne, pp. 44-51.
- Humenick M.J. et Schnoor J.L. (1974) Improving mercury (II) removal by activated carbon. *J. Environ. Eng. Div., Proc. Ame. Soc. Civ. Eng.*, **100** : 1249-1262.
- Jeffers T.H., Ferguson C.R. et Seidel D.C. (1989) Biosorption of metal contaminants using immobilized biomass. Dans : *Biohydrometallurgy*. Salley J., McCready R.G.L. et Wichlacz P.L. (éds), Proc. Int. Symp., Jackson Hole, Wyoming, États-Unis, pp. 317-327.
- Jeffers T.H. et Corwin R.R. (1993) Waste water remediation using immobilized biological extractants. Dans : *Biohydrometallurgical Technologies*. Torma A.E., Appel M.L. et Brierley C.L. (éds), Proc. Int. Biohydrometallurgical Symp., Jackson Hole, Wyoming, États-Unis, pp. 1-13.
- Jellinek H.H.G. et Chen P.Y.A. (1972) Poly(galacturonic acid)-bivalent metal complexes. *J. Polym. Sci. A-1*, **10** : 287-293.
- Jellinek H.H.G. et Sangal S.P. (1972) Complexation of metal ions with natural polyelectrolyte : Removal and recovery of metal ions from polluted waters. *Wat. Res.*, **6** : 305-314.
- Jenkins R.L., Scheybeler B.J., Smith M.L., Baird R., Lo M.P. et Haug R.T. (1981) Metals removal and recovery from municipal sludge. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **53** : 25-32.

- Kane J.E. (1989) The use of innovative treatment technologies to upgrade performance of an existing pretreatment system to meet new discharge standards. Dans : *43rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 707-710.
- Kapoor A. et Viraraghavan T. (1995) Fungal biosorption - an alternative treatment option for heavy metal bearing wastewaters : a review. *Bioresource Technol.*, **53** : 195-206.
- Kapoor A. et Viraraghavan T. (1997) Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*. *Bioresource Technol.*, **61** : 221-227.
- Katzin L.I. (1966) *The chemistry of nonaqueous solvents*. Academic Press, New-York, New York, États-Unis, pp. 173-205.
- Keenan J.D., Steiner R.L. et Fungaroli A.A. (1984) Landfill Leachate Treatment. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, **56** : 27-33.
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C.R. et Perry R. (1994) Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Tech. Biotechnol.*, **59** : 121-126.
- Khalid N., Ahmad S., Kiani S.N. et Ahmed J. (1998b) Removal of lead from aqueous solutions using rice husk. *Separation Sci. Technol.*, **33(15)** : 2349-2362.
- Khalid N., Ahmad S., Kiani S.N. et Ahmed J. (1999a) Removal of mercuric from aqueous solutions by adsorption to rice husks. *Separation Sci. Technol.*, **34(16)** : 3139-3153.
- Khalid N., Rahman A. et Ahmad S. (1998a) Adsorption of cadmium from aqueous solutions on rice husk. *Radiochim. Acta*, **83** : 157-162.
- Khalid N., Rahman A., Ahmad S., Toheed A. et Ahmed J. (1999b) Adsorption behavior of rice husk for the decontamination of chromium from industrial effluents. *J. Radioanalytical Nuclear Chem.*, **240(3)** : 775-781.
- Khan D.H. et Frankland B. (1983) Chemical forms of cadmium and lead in some contaminated soils. *Environ. Pollut. Ser. B*, **6** : 15-31.
- Khangan V.W., Banker D.B. et Dara S.S. (1992) Effectiveness of Terminalia Bellirica bark for scavenging zinc ions. *Chem. Environ. Res.*, **1(1)** : 87-94.
- Klimmek S., Stan H.J., Wilke A., Bunke G. et Buchholz R. (2001) Comparative analysis of the biosorption of cadmium, lead, nickel, and zinc by algae. *Environ. Sci. Technol.*, **35** : 4283-4288.
- Kobayashi J. (1978) Pollution by cadmium and the itai-itai disease in Japan. Dans : *Toxicity of heavy metals in the environment*, Oehme F.W. (éd.), Marcel Dekker, New York, États-Unis, pp. 199-260.

- Kobayashi R. et Nishi S (1974) Removing heavy metals from waste water by treating with modified wool or silk. *Japan Kikai*, **74** : 166-175.
- Konishi Y., Kubo H. et Asai S. (1992) Bioleaching of zinc sulfide concentrate by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Biotechnol. Bioengng.*, **39** : 66.
- Kovalenko E.V. et Malakhova P.T. (1983) The spore forming iron-oxidizing bacterium *Sulfobacillus thermosulfidooxidans*. *Mikrobiologiya*, **52(6)** : 962.
- Kratochvil D. et Volesky B. (1998) Advances in the biosorption of heavy metals. *Tibtech*, **juillet** : 291-300.
- Kulkarni M.V. et Rane V.C (1980) Studies in treatment of liquid effluent from chlor-alkali industry. *Chem. Age. India*, **31** : 499-503.
- Kumar A., Rao N.N. et Kaul S.N. (2000) Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbant for heavy metal removal – preparation, characterization and application. *Bioresource Technol.*, **71** : 133-142.
- Kumar P. et Dara S.S. (1980a) Modified barks for scavenging toxic heavy metal ions. *Indian J. Environ. Health*, **22(3)** : 196-202.
- Kumar P. et Dara S.S. (1982) Utilisation of agricultural wastes for decontaminating industrial/domestic wastewaters from toxic metals. *Agricultural Wastes*, **4** : 213-223.
- Kumar, P., et Dara, S.S. (1980b). Removal of toxic heavy metal ions from wastewaters using modified agricultural waste materials. *Prog. Wat. Technol.*, **13** : 353-361.
- Kuyucak N. et Volesky B. (1988) A method of metal removal. *Wat. Pollut. Res. J. Can.*, **23** : 424-433.
- Kuyucak N. et Volesky B. (1989a) Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng.*, **33** : 809-814.
- Kuyucak N. et Volesky B. (1989b) Accumulation of gold by algal biosorbent. *Biorecovery.*, **1** : 189-204.
- Lacey R.E. (1979) Membrane Separation Processes. *Chem. Eng.*, **79** : 56-74.
- Lai C.H., Lo S.L. et Lin C.F. (1994a) Evaluating an iron-coated sand for removing copper from water. *Wat. Sci. Tech.*, **30** : 175-182.
- Lai C.H., Lo S.L. et Lin C.F. (1994b) Mechanisms of iron oxide coating onto sand surface and its adsorption behavior for copper. *Toxicol. Environ. Chem.*, **46** : 107-118.
- Lalencette J.M. et Coupal b. (1972) *Removal et recovery of metals from polluted waters*. Brevet américain No 3,790, 370.

- Lang D.D. et Mourato D. (1993) Results of the Toronto harbour commissioners soil recycling demonstration project. 42 pages.
- Lee S.K. (1989) *Electrochemical contaminant removal from aqueous media*. Brevet américain, No. 3,926,754.
- Lefers J.B., van den Broeke W.F. et Venderbosch H.W. (1987) Heavy metal removal from waste water from wet lime(stone)-gypsum flue gas desulfurization plants. *Wat. Res.*, **2** : 1345-1354.
- Legiec I.A. (1997) Pb mobility and extractant optimization for contaminated soils. *Environ. Progress*, **16** : 88-92.
- Lehninger A.L. (1982) Fibrous proteins. Dans : *Principles of biochemistry*. Worth Publisher inc., New-York, New-York, Etats-Unis, pages 147-168.
- LeRoux N.W., Wakerley D.S. et Hunt S.D. (1977) Thermophilic Thiobacillus-type bacteria from idelandic thermal areas. *J. Gen. Microbiol.*, **100** : 197.
- Leslie M.D. (1974) Peat : new medium for treating dye house effluent. *American Dyestuff Reporter*, **63(8)** : 15-18.
- Licsko I. et Takacs I. (1986) Heavy metal removal in the presence of colloid-stabilizing organic agents. *Wat. Sci. Technol.*, **18** : 19-29.
- Lin S.L., Croos W.H., Chian E.S.K., Lai J.S., Giabbai M. et Hung C.H. (1996) Stabilization and solidification of in contaminated soils. *J. Haz. Mat.*, **48** : 95-110.
- Lindsay M.J., Hackman M.E. et Tremblay R.J. (1985) Sodium borohydrate reduces hazardous waste. Dans : *40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 477-482.
- Lindstrom E. B., Wold S., Kettaneh-Wold N. et Saaf S. (1993) Optimization of pyrite bioleaching using *Sulfolobus acidocaldarius*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **38** : 702.
- Lo K.S.L. et Chen Y.H. (1980) Extracting heavy metals from municipal and industrial sludges. *Sci. Total Environment*, **90** : 99-116.
- Lodi A., Del Borghi M. et Ferraiolo G. (1989) Biological leaching of inorganic materials. Dans : *Biological Waste Treatment*, R. Alan Liss Inc. (éd), New-York, New-York, Etats-Unis, page 133.
- Lonsdale H.K. et Podall H.E. (1972). *Reverse osmosis membrane research*. Plenum Press, New-York, New York, États-Unis, 503 pages.
- Lothenbach B., Furrer G. et Schulin R. (1997) Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **37** : 1452-1462.

- Low K.S., Lee C.K. et Lee K.P. (1993) Sorption of copper by dye-treated oil-palm fibres. *Bioresource Technol.*, **44** : 109-112.
- Low K.S., Lee C.K. et Leo A.C. (1995) Removal of metals from electroplating wastes using banana pith. *Bioresource Technol.* **51**, 227-231.
- Lundgren D.G. et Silver M. (1980) Ore leaching by bacteria. *Ann. Rev. Microbiol.*, **34**: 263-283.
- Macauley E. et Hong. A. (1995) Chelation extraction of lead from soil using pyridine-2,6-dicarboxylic acid. *J. Haz. Mat.*, **40** : 257-270.
- Macchi G., Maroni D. et Tiravarthi G. (1986) Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environ. Technol. Lett.*, **7** : 431-444.
- Majidi V., Laude D.A. et Holcombe J.A. (1990) Investigation of the metal-algae binding site with ¹¹³Cd nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.*, **24** : 1300-1312.
- Mallory Jr.E.C. (1968) *Advances in chemistry series No. 73 : Trace inorganics in water*. American Chemical Society, New-York, New York, États-Unis, pp. 281-295.
- Marani D. Mezzana M., Passino R. et Tiravanti G. (1980) Starch xanthate and polycations in heavy metal removal from wastewater. *Env. Tec. Lett.*, **1** : 141-150.
- Marani D., Mezzana, Passino R. et Tiravanti G. (1981) Treatment of industrial effluent for heavy metal removal using the water soluble starch xanthate process. Dans : *Proceeding of The International Conference on Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 92-95.
- Marcotte C., Blais J.F., Mercier G. et Roberge G. (1999) Déshydratation des cendres traitées et de résidu métallique lors de la décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. *Can. J. Civ. Eng.*, **26** : 736-745.
- Marcus Y. et Kertes A.S. (1969) *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes*. Wiley Interscience, Toronto, Ontario, Canada, 1 037 pages.
- Marino M.A., Brica R.M. et Neale C.N. (1997) Heavy metal soil remediation : the effects on attrition scrubbing on a wet gravity concentration process. *Environ. Prog.*, **16** : 208-214.
- Markosyan G. E. (1973) A new mixotrophic sulfur bacterium developing in acid media, *Thiobacillus organoparus sp. N.*, *Doklady Akademii nauk SSSR.*, **211** : 1205.
- Marshall W.E. et Champagne E.T. (1995) Agricultural byproducts as adsorbens for metal ions in laboratory prepared solutions and in manufacturing wastewaters. *J. Environ. Sci. Health*, **A30(2)** : 241-261.

- Marshall W.E., Champagne E.T. et Evans W.J. (1993) Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution. *J. Environ. Sci. Health*, **A28(9)** : 1977-1992.
- Maruca R., Suder B.J. et Wightman J.P. (1982) Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. III Chromium. *J. Appl. Polymer Sci.*, **27** : 4827-4837.
- Maslennikov B.I. et Kiselva S.A. (1989) Physico-chemical basis for the use of peat inion-exchange technology and adsorption processes. *Torf. Prom-st.*, **5** : 23-25.
- Masri M.S. et Friedman M. (1973) Competitive binding of mercuric chloride in dilute solutions by wool and polyethylene or glass containers. *Environ. Sci. Tech.*, **7** : 951-953.
- Masri M.S. et Friedman M. (1974a) Effect of chemical modification of wool on metal ion binding. *J. Appl. Polymer Sci.*, **18** : 2367-2377.
- Masri M.S. et Friedman M. (1974b) Interactions of keratins with metal ions : uptake profile, mode of binding and effects on properties of wool. *Adv. Exp. Med. Biol.*, **48** : 551-587.
- Masscheleyn P. H., Tack F. M. et Verloo M. G. (1999) A model for evaluating the feasibility on an extraction procedure for heavy metal removal from contaminated soils. *Water, Air, and Soil Pollution*, **113** : 63-76.
- Mattuschka B., Junghaus K. et Straube G. (1993). Biosorption of metals by waste biomass. Dans : *Biohydrometallurgical Technologies*. Torma A.E., Apel M.L. et Brierley C.L. (éds), Proc. Int. Biohydrometallurgical Symp., Jackson Hole, Wyoming, États-Unis, pp. 125-132.
- Mayenkar K.V. et Lagvankar A.L. (1984) Removal of chelating nickel from wastewaters. Dans : *38rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 457-472.
- McAnally S., Benefield L. et Reed R.B. (1984) Nickel removal from a synthetic nickel-plating waste water using sulfide and carbonate for precipitation and coprecipitation. *Sep. Sci. Technol.*, **19** : 191-217.
- McCready R.G.L. et Gould W.D. (1989) Bioleaching of uranium at Denison mines. Dans : *Biohydrometallurgy, Int. Symp. Proc.*, Salley J., McCready R.G.L. et Wichlacz P.L. (éds), Jackson Hole, Wyoming, États-Unis, page 477.
- McElroy R.O. et Bruynesteyn A. (1978) Continuous biological leaching of chalcopryrite concentrates: demonstration and economic analysis. Dans : *Metallurgical Applications of Bacterial Leaching and Related Microbiological Phenomena*, Murr L.E, Torma A.E. et Brierley J.A. (éds), Academic Press, New-York, New-York, États-Unis, page 441.

- McFadden F., Benefield L. et Reed R.B. (1985) Nickel removal from nickel plating wastewater using iron, carbonate, and polymers for precipitation and coprecipitation. Dans : *40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 417-429.
- McKay G. et Porter J.F. (1997) Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium, and zinc ions onto peat. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **69** : 309-320.
- McKay G., Blair H.S. et Findon A. (1989) Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan. *Indian J. Chem.*, **28A** : 356-360.
- McLaughlin M. J., Zarcinas B. A., Stevens D. P. et Cook N. (2000) Soil testing for heavy metals. *Commun. Soil, Sci. Plant Anal.*, **31** : 1661-1700.
- MEFQ (1994) Banque de données des dossiers traités par le Ministère de l'Environnement et de la Faune dans le cadre de la politique de réhabilitation des terrains contaminés (GERSOL). Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Direction des politiques du secteur industriel, Service des lieux contaminés.
- MEFQ (1999) *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec. 132 pages.
- MEFQ (2000) *Statistiques générales en mai 1996 et statistiques particulières aux dépôts de résidus industriels (anciens GERLED) en mars 1997*. Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Direction des politiques du secteur industriel, Service des lieux contaminés
- Mehta A. (1981) Routes to metals recovery from metal finishing sludges. Dans : *3rd Conference on Advanced Pollution Control for the Metal Finishing Industry*. Environmental Protection Agency 600/2-81-028, Washington, DC, États-Unis, pp. 76-79.
- Mercier G. (2000) *Disponibilité des métaux dans les sols et prévision du rendement d'enlèvement par des techniques minéralurgiques*. Thèse de doctorat, Département de géologie et de génie géologique, Université Laval, Québec, Canada et Thèse de doctorat, INSA-Toulouse, Toulouse, France, 277 pages.
- Mercier G., Chartier M., Couillard D. et Blais J.F. (1999) Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Environ. Manag.*, **24(4)** : 517-528.
- Mercier G., Chartier M., Couillard D., Roberge G., Sauvageau C., Painchaud R., Labrie M.J. et Michaud J.R. (1997) Démonstration technologique d'un procédé de décontamination des sols et des sédiments. Dans : *6e Symposium et Exposition sur la restauration des eaux souterraines et des sols contaminés*. Montréal, Québec, Canada, pp. 53-62.

- Mercier G., J. Duchesne et A. Carles-Gibergues (2002a) A simple and fast screening test to detect soils polluted by lead. *Environ. Pollut.*, **118** : 285-296.
- Mercier G., J. Duchesne et A. Carles-Gibergues (2002b) A new in vitro test to simulate gastric absorption of copper, lead, tin and zinc from polluted soils. *Environ. Technol.*, **23** : 121-133.
- Mercier G., J. Duchesne et D. Blackburn (2002c) Removal of metals from contaminated soils by mineral processing techniques followed by chemical leaching. *Wat. Air Soil Pollut.*, **135** : 105-130.
- Meunier, N., Blais, J.F., et Tyagi, R.D. (2002) Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination. *Hydrometallurgy*, **67** : 19-30.
- Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, J.F., et Tyagi, R.D. (2003) Lead removal from acidic solutions by sorption on cocoa shells : effect of some parameters. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, (sous presse).
- Michaels A.S. (1968) Separation technique for the CPI. *Chem. Eng. Prog.*, **64** : 31-43.
- Ministry of Environment (1996) *A handbook for conservation of soil environment*. Korean administrative publication. No. 12000-67630-67-9613. Ministry of environment, Corée. pp. 1-54.
- Moore J.N. et Luoma S.N. (1990) Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Environ. Sci. Technol.*, **24** : 1278-1285.
- Moore J.N. et Luoma S.N. (1990) Hazardous wastes from large-scale metal extraction. *Envir. Sci. Technol.*, **24** : 1278-1285.
- Morin D. et Ollivier P. (1989) Pilot Practice of Continuous Bioleaching of a Gold Refractory Sulfide Concentrate with a High As Content. Dans : *Biohydrometallurgy, Int. Symp. Proc.*, Salley J., McCready R.G.L. et Wichlacz P.L. (éds), Jackson Hole, Wyoming, Etats-Unis, page 563.
- Morita M., Higuchi M. et Sakata I. (1987) Binding of heavy metal ions by chemically modified woods. *J. Appl. Polymer Sci.*, **34** : 1013-1023.
- Morrison G.H. et Freiser H. (1967) *Solvent extraction in analytical chemistry*. John Wiley and Sons, New-York, New York, États-Unis, 269 pages.
- Mukai S., Wakamatsu T. et Nakahiro Y. (1979) Study on the removal of heavy metal ions in waste water by the precipitation-flotation method. *Recent Developments Sep. Sci.*, **5** : 67-80.

- Muller G. (1989) Chemical decontamination of dredged materials, sludges, combustion residues, soils and other materials contaminated with heavy metals. Dans: *Contaminated Soil '88*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éds), Kluwer Academic Publishers, Sec. Int. TNO/BMFT Conf. on Contaminated Soil, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allemagne, pp. 1439-1441.
- Mulligan C.N., Yong R.N. et Gibbs B.F. (2001) Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater : an evaluation. *Eng. Geol.* **60**, 193-207.
- NATO/CCMS (1998) NATO/CCMS pilot study. Evaluation of demonstrated and emerging technologies for the treatment and clean up of contaminated land and groundwater : phase II, final report. Report number 219. North Atlantic Treaty Organization., EPA/542/R/98/001a, Washington, D.C., États-Unis.
- Nedwed T. et Clifford D.A. (1997) A survey of lead battery recycling sites and soil remediation processes. *Waste Management*, **17** : 257-269.
- Needleman H.L. et Bellinger D. (1992) The health effects of low level exposure to lead. *Annu. Rev. Public Health*, **12** : 111-140.
- Needleman H.L. et Landrigan P.J. (1981) The health effects of low level exposure to lead. *Annu. Rev. Public Health*, **2** : 277-298.
- Needleman H.L., Gunnoe C.E., Leviton A., Reed R., Peresie H., Maler C. et Barret P. (1979) Deficit in psychologic and classroom performance of children with elevated lead levels. *New England J. Med.*, **300** : 689-695.
- Needleman H.L., Schell A., Bellinger D., Leviton A. et Allerd E.N. (1990) The long-term effects of exposure to low doses of lead in childhood. An 11-year follow-up report. *New England J. Med.*, **322** : 83-88.
- Nemec P., Prochazka H., Stamberg K., Katzer J., Stamberg J., Jilek R. et Hulak P. (1977) *Process of treating mycelia of fungi for retention of metals*. Brevet américain, No. 4,021, 368.
- Netzer A., Wilkinson P. et Beszedits S. (1974) Removal of trace metals from wastewater by treatment with lime and discarded automotive tires. *Wat. Pollut. Res. J. Can.*, **9** : 62-66.
- Nriagu J. (1974) Lead orthophosphates – IV, Formation and stability in the environnement. *Geochim. Cosmochi. Acta*, **38** : 887-898.
- Nriagu J. (1996) A history of global metal pollution. *Science*, **272** : 22-24.
- Nriagu J.O. et Pacyna J.M. (1988) Quantitative assessment of world-wide contamination of air, water, and soils by trace metals. *Nature*, **333** : 134-139.

- Okieimen F.E., Okundia E.U. et Ogbeifun D.E. (1990) Sorption of cadmium and lead ions on modified groundnut (*Arachis hypogea*) husks. *J.Chem. Tech. Biotechnol.*, **51** : 97-103.
- Ong L.H. et Swanson V.E. (1966) Adsorption of copper by peat, lignite, and bituminous coal. *Economic Geology*, **61** : 1214-1231.
- Orhan Y. et Büyükgüngör H. (1993) The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Wat. Sci. Technol.*, **28(2)** : 247-255.
- Oyler J.A. (1990) Remediation of metals-contaminated site near a smelter using sludge-fly ash amendments. *Proc. 44th Purdue Indus. Waste Conf.*, **44** : 75-82.
- Painchaud R., Couillard D., Mercier G. et Roberge G. (1995) Procédés innovateurs de décontamination. Dans : *17^e Conférence canadienne sur la gestion des déchets*. 11 au 14 septembre, Québec, Canada.
- Pakarinen P., Tolonen K. et Soveri J. (1981) Distribution of trace metals and sulfur in the surface peat of Finnish raise bogs. Dans : *Proceedings of the Sixth International Peat Congress*, Duluth, Minnesota, Fihser, Eveleth, Minnesota, États-Unis, pp. 645-648.
- Papassiopi N., Tambouris S. et Kontopoulos A. (1999) Removal of heavy metals from calcareous contaminated soils by EDTA leaching. *Wat., Air, Soil Pol.*, **109** : 1-15.
- Parkash A.S. et Brown R.A.S. (1976) Use of peat and coal for recovering zirconium from solution. *Can. Min. Metal. Bul.*, **69** : 59-64.
- Patterson J.W. (1975) *Wastewater treatment technology*. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, 265 pages.
- Patterson J.W. (1988) *Effect of metal treatment and recovery*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 333-334.
- Patterson J.W., Allen H.E. et Scala J.J. (1977) Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Wat. Pollut. Control Fed.*, **49** : 2397-2410.
- Patterson, J.W. (1989) "Industrial wastes reduction. *Envir. Sci. Technol.*, **23** : 1032-1038.
- Penn M. et Savvidou C. (1996) Centrifuge modeling of the removal of heavy metals pollutants using electrokinetics. Dans : *Environ. Geotechnics*, vol. 2, Balkema, Rotterdam, Pays-Bas, pp. 1055-1060.
- Peters R.W. et Ku Y. (1984) Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation. Dans : *57th Industrial Waste Symposium. Water Pollution Control Federation Annual Conference*. pp. 553-568.

- Peters R.W. et Shem L. (1992) Use of chelating agents for remediation of heavy metal contaminated soil. Dans : *Environmental remediation*, ACS Symp. Ser. 509. Vandegrift G.F., Reed D.T. et Tasker I.R.(éds), American Chemical Society, Washington, D.C., Etats-Unis, pp. 70-84.
- Prasetyo I. (1992) *Removal of toxic metals from aqueous solutions by biosorption*. Thèse de Doctorat, Université McGill, Montréal, Québec, Canada, 117 pages.
- Pronk J.P. (2000) Circular on target values and intervention values for soil remediations. Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment. DBO/1999226863. Pays-Bas, 51 pages.
- Puustjarvi V. (1956) On the cation exchange capacity of peats and on the factors of influence upon its formation. *Acta Agr. Scand.*, **6** : 410.
- Quek S.Y., Al-Duri B., Wase D.A.J. et Forster C.F. (1998) Coir as a biosorbent of copper and lead. *Trans Inst. Chem. Eng.* **76B** : 50-54.
- Rabosky J.G. (1984) Wastewater treatment for a small chrome plating shop : A case history. Dans : *38rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 449-455.
- Rampley C.G. et Ogden K.L. (1998) Preliminary studies for removal of lead from surrogate and real soils using a water soluble chelator : adsorption and batch extraction. *Environ. Sci. Technol.*, **32** : 987-993.
- Randall J.M. et Hautala E. (1975) Removal of heavy metal ions from waste solutions by contact with agricultural byproducts. *Proc. Ind. Waste Conf.*, **30** : 412-422.
- Randall J.M.(1977) Variations in effectiveness of barks as scavengers for heavy metal ions. *For. Prod. J.*, **27(11)** : 51-56.
- Randall J.M., Bermann, R.L., V. Garret et Waiss A.C. (1974a) Use of bark to remove heavy metal ions. *For. Prod. J.*, **24(9)**, 80-84.
- Randall J.M., Hautala E. et McDonald G. (1978) Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.*, **22** : 379-387.
- Randall J.M., Hautala E. et Waiss A.C. (1974b) Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural byproducts. Dans : *Proceedings of the 4th Mineral Waste Utilisation Symposium.*, Ill., may 7-8, Chicago, États-Unis, pp. 329-334.
- Randall J.M., Hautala E., Waiss A.C. et Tschermitz J.L. (1976) Modified barks as scavengers for heavy metal ions. *Forest Prod. J.*, **26(8)** : 46-50.

- Randall J.M., Reuter F.W. et Waiss A.C. (1975) Removal of cupric ion from solution by contact with peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.*, **19** : 1563-1571.
- Rasmussen H.W. et Rockandel M.A. (1991) *Method to detoxify sewage sludge*. Brevet américain, No. 5,051,191.
- Rayford W.E., Wing R.E. et Doane W.M. (1979) Carboxy-containing starch graft polymer : preparation and use in heavy metal removal. *J. Appl. Polymer. Sci.*, **24** : 105-113.
- Renk R.R. (1989) Treatment of hazardous wastewaters by electrocoagulation. Dans : *3rd Annual Conference Proceedings*. Colorado Hazardous Waste Management Society.
- Ribeiro A.B. et Mexia J.T. (1997) A dynamic model for the electrokinetic removal of copper from a polluted soil. *J. Haz. Mat.*, **56** : 257-271.
- Riley J.P. et Topping G. (1969) Use of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline for the concentration of certain elements from sea water. *Anal. Chim. Acta*, **44** : 234-236.
- Robinson, A.K. et Sum J.C. (1980) *Sulfide precipitation of heavy metals*. Washington, DC, États-Unis, EPA 600/2-80-139.
- Rojo S.A. (1979) *Apparatus for removing impurities from wastewater*. Brevet américain, No. 4,149,953.
- Rosand T. et Acar Y.B. (1996) Electrokinetic extraction of lead from spiked Norwegian marine clay. *Geoenvironment*, **2000** : pp. 1518-1533.
- Rossi G. (1990) *Biohydrometallurgy*, Rossi G. (éd), McGraw-Hill Book Company, New York, New-York, États-Unis, 607 pages.
- Rubin B., Gaire R., Cardenas P. et Masters H. (1990) U.S. EPA's mobile volume reduction unit for soil washing. Dans : *Superfund '90*. Proceedings of the 11th National Conference, November 26-28, États-Unis, pp. 760-764
- Rulkens W.H., Tichy R. et Grotenhuis J.T.C. (1995) Sites polluted with heavy metals : current techniques for clean-up and desirable future development. Dans : *Proc. Int. Symp. Heavy metals in the environment*, september 1995, Hambourg. Wilken R.D., Förstner U. et Knöchel A. (éds.), CEP Consultants Ltd., Edinburg, Royaume-Uni, pp. 10-19.
- Saleeva N.V. et Kydynov M.K. (1989) New natural sorbent and the potentials of its use. *Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR, Khim-Technol. Nauki*, **1** : 85.
- Salomons W., Förstner U. et Mader P. (1995) *Heavy metals*. Springer-Verlag, Berlin, Allemagne.
- Samani Z., Hu S., Hanson A.T. et Heil D.M. (1998) Remediation of lead contaminated soil by column extraction with EDTA : II. modeling. *Water, Air and Soil Poll.*, **102** : 221-238.

- Saucedo I., Guibal E., Roussy J., Roulph C. et LeCloirec P. (1992). Sorption of uranyl ions by a modified chitosan : Kinetic and equilibrium studies. *Environ. Technol.*, **13(12)** : 1101-1115.
- Saucedo I., Guibal E., Roussy J., Roulph C. et LeCloirec P. (1993) Uranium sorption by glutamate glucan : A modified chitosan. Part I : Equilibrium studies. *Wat. S.A.*, **19(2)** : 113-118.
- Seegerer A.H., Neuner A., Kristjansson J.K. et Stetter K.O. (1986) *Acidiamus infernus* gen. Nov., sp. Nov., and *Acianus brierleyi* comb. Nov.: Facultatively aerobic, extremely acidophilic thermophilic sulfur-metabolizing archaeobacteria. *Int. J. Syst. Bact.*, **36** : 559.
- Sharma D.C. et Forster C.F. (1993) Removal of hexavalent chromium using *Sphagnum* moss peat. *Wat. Res.*, **27(7)** : 1201-1208.
- Sharma D.c. et Forster C.F. (1994) A preliminary examination into the adsorption of hexavalent chromium using low cost adsorbants. *Biores. Tech.*, **47** : 257-264.
- Sheffield C.W. (1982). Treatment of heavy metals at small electroplating plants. Dans : *36rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 485-492.
- Shiskowski D.M. et Viraraghavan T. (1993) Removal of chromium from wastewater by peat filters. *J. Environ. Sci. Health*, **A28(5)** : 967-981.
- Shukla N. et Pandey G.S. (1990) Charred waste of oxalic plant as an adsorbant of toxic ions and dyes. *Biol. Wastes*. **32** : 145-148.
- Shukla S.R. et Sakhardande V.D. (1990) Cupric ion removal by dyed cellulosic materials. *J. Appl. Polymer Sci.* **41** : 2655-2663.
- Sims R.C. (1990) Soil remediation techniques at uncontrolled hazardous waste sites : a critical review. *J. Air. Waste Manage. Assoc.*, **40** : 740-730.
- Singh D.K., Saksena D.N. et Tiwari D.P. (1994) Removal of chromium(VI) from aqueous solutions. *Indian J. Environ Health*, **36(4)** : 272-277.
- Slapik M.A., Tackston E.L. et Wilson D.J. (1982) Improvements in foam flotation for lead removal. *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, **54** : 238-243.
- Smith E.F., MacCarthy P., Yu T.C. et Mark H.B. (1977) Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange. *J. Wat. Poll. Control Fed.*, **49(4)** : 633-638.

- Smith E.F., Mark H.B.Jr. and MacCarthy P. (1978) Chemically modified peat as an economical means of water treatment. *Toxicol. Environ. Chem. Rev.*, **2** : 237-256.
- Smith L.A., Means J.L., Chen A., Alleman B., Chapman C.C., Tixier J.S., Brauning S.E., Gavaskar A.R. et Royer M.D. (1995) *Remedial options for metals-contaminated sites*. Lewis Publishers, Boca Raton, Floride, Etats-Unis.
- Snoeyink V.L. et Jenkins D. (1980). *Water chemistry*. John Wiley and Sons, New-York, New York, Etats-Unis, 463 pages.
- Spatz D.D. (1979) A case history of reverse osmosis used for nickel recovery in bumper recycling. *Plat. Surf. Finish.*, **66** : 28-31.
- Spedding P.J. (1988) *Peat. Fuel*, **67** : 883-899.
- Spinti M., Zhuang H. et Trujillo E.M. (1995) Evaluation of immobilized biomass beads removing heaving metals from wastewaters. *Wat. Environ. Res.*, **67** : 943-952.
- Srivastava H.C.P., Mathru R.P. et Mehrotra I. (1986) Removal fo chromium from industrial effluent by adsorption on sawdust. *Env. Tech. Lett.*, **7** : 55-63.
- Srivastava S.K., Bhattacharjee G., Tyagi R., Pant N. et Pal N. (1988) Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part 1: Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide. *Environ. Technol. Lett.*, **9** : 1173-1185.
- Stary J. (1964) *The solvent extraction of metal chelates*. Pergamon Press, New-York, New York, États-Unis, 240 pages.
- Steele M.C. et Pichtel J. (1998) Ex-situ remediation of a metal-contaminated superfund soil using selective extractants. *J. Environ. Eng.*, **Juillet** : 639-645.
- Stumm W. et Morgan J.J. (1996) *Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley and sons, Schnoor J.L. et Zehnder A. (éds), New York, New York, États-Unis, pp : 519-526.
- Sugio T., Domatsu C., Tano T. et Imai K. (1984) Role of ferrous ions in synthetic cobaltous sulfide leaching of *Thiobacillus ferrooxidans*. *Appl. Environ. Microbiol.*, **48** : 461.
- Sukla L. B., Panchanadikar V. V. et Kar R. N. (1993) Microbial leaching of lateritic nickel ore. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, **9** : 255.
- Taguchi Y. (1986) *Mixing agent for forming adsorbant for recovery heavy metal from waste ore*. Brevet japonais, No. 61 133 124.
- Tan T.C., Chia C.K. et Teo C.K. (1985) Uptake of metal ions by chemically treated human hair. *Wat. Res.*, **19(2)** : 157-162.

- Tan W.T., Ooi S.T. et Lee C.K. (1993) Removal of chromium (VI) from solution by coconut husk and palm pressed fibers. *Env. Tech.*, **14** : 270-282.
- Tee T.W. et Khan R.M. (1988) Removal of lead, cadmium and zinc by waste tea leaves. *Environ. Technol. Lett.*, **9** : 1223-1232.
- Thorpe V.A. (1973) Comparative study of the cation exchange capacity of peat materials. *J. Assoc. Official Anal. Chemists*, **56** : 54.
- Tiravanti G., Marani D., Passino R. et Santori M. (1988) Synthesis and characterization of cellulose xanthate chelating exchangers for heavy metal removal and recovery from wastewaters. *Stud. Environ. Sci.*, **34** : 109-118.
- Tiwari D.P., Singh D.K. et Saksena D.N. (1995) Hg(II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*, **121(6)** : 479-481.
- Tobin J., Cooper D.G. and Neufeld R.J. (1990) Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb. Technol.*, **12** : 591-595.
- Tobin J.M., Cooper D.G. et Neufeld R.J. (1984) Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Appl. Environ. Microbiol.*, **47** : 821-824.
- Torma A. E. (1971) Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Rev. Can. Biol.*, **30** : 209.
- Torma A. E. (1978) Oxidation of gallium sulfides by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Can. J. Microbiol.*, **24** : 888.
- Torma A. E. (1987) Impact of biotechnology on metal extractions. *Min. Proc. Extrac. Metall. Rev.*, **2** : 289.
- Torma A. E. et Gabra G. G. (1977) Oxidation of stibnite by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Antonie van Leeuwenhoek*, **43** : 1.
- Torma A. E. et Guay R. (1976) Effect of particle size on the biodegradation of a sphalerite concentrate. *Naturaliste Can.*, **103** : 133.
- Torma A. E. et Legault G. (1973) Rôle de la surface des minerais sulfures lors de leur biodegradation par *Thiobacillus ferrooxidans*. *Ann. Microbiol.*, **124** : 111.
- Torma A. E. et Subramanian K. N. (1974) Selective bacterial leaching of a lead sulphide concentrate. *Int. J. Min. Proc.*, **1** : 125.
- Torma A.E. (1986) Biohydrometallurgy as an emerging technology. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, **16** : 49-63.

- Townsley C.C., Ross I.S. et Atkins A.S. (1986) Biorecovery of metallic residues from various industrial effluents using filamentous fungi. Dans : *Fundamental and applied biohydrometallurgical*. Lawrence R.W., Branion R.M.R. et Ebner H.G. (éds), Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 279-289.
- Trnovsky M., Yaniga P.M. et McIntosh R.S. (1989) Lead removal – the main remedial design parameter for two florida superfund sites. Dans : *Seventh Int. Conf. on Heavy Metals in the Environ*, Vol. 2, Vernet J.P. (éd.), Genève, Suisse. pp. 233-236.
- Trujillo E.M., Jeffers T.H., Ferguson C. et Stevenson H.W. (1991) Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass. *Environ. Sci. Technol.*, **25(9)** : 1559-1565.
- Tsezos M. et Volesky B. (1981) Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnol. Bioeng.*, **23** : 583-604.
- Tuin B.J.W. et Tels M. (1990a) Distribution of six heavy metals in contaminated clay soils before and after extractive cleaning. *Environ. Technol.*, **11** : 935-948.
- Tuin B.J.W. et Tels M. (1990b) Extraction kinetics of six heavy-metals from contaminated clay soils. *Environ. Technol.*, **11** : 541-554.
- Tuin B.J.W. et Tels M. (1990c) Removing heavy metals from contaminated clay soils by extraction with hydrochloric acid, EDTA or hypochlorite solutions. *Environ. Technol.*, **11** : 1039-1052.
- Tuin B.J.W. et Tels M. (1990d) Continuous treatment of heavy metal contaminated clay soils by extraction in stirred tanks and in countercurrent column. *Environ. Technol.*, **12** : 178-190.
- Tuin B.J.W. et Tels M. (1991) Continuous treatment of heavy metal contaminated clay soils by extraction in stirred tanks and in a countercurrent column. *Environ. Technol.*, **12** : 178-190.
- Tuovinen O.H., Kelley B.C. et Groudev S.N. (1991) Mixed cultures in biological leaching processes and mineral biotechnology. Dans : *Biotechnology series: mixed cultures in biotechnology.*, Zeikus J.G. et Johnson E.A. (éds), McGraw-Hill, New York, New-York, Etats-Unis, Chap. 13, page 373.
- Tyagi R.D., Blais J.F. et Auclair J.C. (1991) Semi-continuous bacterial leaching process. Brevet canadien et américain, No. 07/693,650.
- Tyagi R.D., Blais J.F. et Auclair J.C. (1995) *Simultaneous sludge digestion and metal leaching in semi-continuous process*. Brevet américain, No. 5,454,948.
- Tyagi,R.D., Blais J.F., Meunier N. et Kluepfel D. (1993) Biolixiviation des métaux lourds et stabilisation des boues d'épuration. Essai en bioréacteur opéré en mode cuvée. *Can. J. Civ. Eng.*, **20** : 57-64.

- Tyler G., Balsberg Pahlsson A.M., Bengtsson G., Baath E. et Tranvik L. (1989) Heavy-metal ecology of terrestrial plants, microorganisms and invertebrates. *Wat. Air Soil Pollut.*, **47** : 189-215.
- Ulmanu M., Segarceanu T. et Anger I. (1996) Removal of copper from dilute aqueous solutions by adsorbant and ion exchange materials. Dans : *Ion Exchange Developments and Applications : Proceeding of IEX'96*. Greig J.A. (éd.), The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 14-19 july 1996, Churchill College, Royaume-Uni, pp. 151-159.
- Urlings L.G.C.M., Ackermann V.P., Woudenberg J.C., Pijl P.P. et Gaastra J.J. (1988) *In situ* cadmium removal. Dans: *Contaminated Soil '88*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éds), Kluwer Academic Publishers, Sec. Int. TNO/BMFT Conf. on Contaminated Soil, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allemagne, pp. 911-920.
- USEPA (1992a) *Considerations in groundwater remediation at superfund sites and RCRA facilities – update. Directive 9283.1-06*. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Washington, D.C., États-Unis.
- USEPA (1992b) *Soil/sediment washing system-Bergmann USA*. SITE-Superfund Innovative Technology Evaluation, Demonstration Bulletin, U.S. Environmental Protection Agency, EPA/540/MR-92/075, Washington, D.C., États-Unis.
- USEPA (1993) *Standards for the use and disposal of sewage sludge, 40 CFR Parts 257, 403 and 503*. Final rule, U.S. Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, États-Unis.
- USEPA (1997) *Clean up the nation's waste sites : markets and technology trends*. U.S. Environmental Protection Agency, EPA/542/R/96/005, Washington, D.C., États-Unis.
- USEPA (1994) *Guidance manual for the integrated exposure uptake biokinetic model for lead in children*. Office of Emergency et Remedial Response, Report et Software, Lead 0.99d, EPA 540-R-93-081, Washington, DC, États-Unis.
- Vaishya R.C. et Prasad S.C. (1991) Adsorption of copper (II) on sawdust. *Indian J. Environ. Protection*, **11** : 284-289.
- Van Benschoten J.E., Reed B.E., Matsumoto R.R. et McGargey P.J. (1994) Metal removal by soil washing for an iron oxide coated sandy soil. *Wat. Environ. Res.*, **66** : 168-174.
- Van Beschoten J.E., Matsumoto M.R. et Young W.H. (1997) Evaluation and analysis of soil washing for seven lead-contaminated soils. *J. Environ. Eng.*, **mars** : 217-224.
- Van Veen, H.J. et A.C. Waaij (1987) Development of technology for contaminated dredged material remediation. Dans: *Environmental Technology*. de Waal K.J.A. et van den Brink W.J. (éds), Martinus Nijhoff Publishers, Proc. Sec. Eur. Conf. Environ. Technol., 22 au 26 juin 1987, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 559-567.

- Vasquez G., Antorrena G., Gonzalez J. et Doval M.D. (1994) Adsorption of heavy metal ions by chemically modified *Pinus pinaster* bark. *Bioresource Technol.* **48** : 251-255.
- Vater C., Enders R., Feudel M., Bolz R. et Jekel M. (1990) Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. *Vom Wasser*, **75** : 47-58.
- Viessman W. et Hammer M.J. (1993) *Water Supply and Pollution Control*, 5^{ième} édition, Harper Collins College Publishers, New-York, New-York, États-Unis.
- Viraraghavan T. et Dronamraju M.M. (1995) Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption using peat. *J. Environ. Sci. Health*, **A28(6)** : 1261-1276.
- Viraraghavan T. et Kapoor A. (1995) Adsorption of mercury from wastewater by peat. *J. Environ. Sci. Health*, **A30(3)** : 553-556.
- Volesky B. (1990) *Biosorption of heavy metals*. CRC Press, Boca Raton, Floride, États-Unis.
- Volesky B. et Holan Z.R. (1995) Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.*, **11** : 235-250.
- Volesky B. et Kuyucak N. (1988) *Biosorbent for gold*. Brevet américain, No. 4,769,233.
- Volesky B. et May-Phillips H.A. (1995) Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **42** : 797-806.
- Volesky B. et Tsezos M. (1981) *Separation of uranium by biosorption*. Brevet américain, No. 4,320,093.
- Von Braun M.C., Von Lindern I.A., Khristoforova N.K., Kachur A.H., Yelatyevsky P.V., Elpatyevskaya V.P., Spalinger S.M. (2002) Environmental lead contamination in the Rudnaya Pristan – Dalnegorsk mining and smelter district, russian far East. *Environ. Research Section A*, **88**: 164-173.
- Waiss A.C., Wiley M.E., Kuhnle J.A., Potter A.L. et McCready R.M. (1973) Absorption of mercuric cation by tannins in agricultural residues. *J. Environ. Quality*, **2 (3)** : 369-371.
- Wang L.K., Wang M.H.S. et Mahoney E.J. (1990) Treatment of storm runoff by oil-water separation, flotation, filtration, and adsorption. Part B: Waste sludge management. Dans : *44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 667-673.
- Wei I.W. et Basu S. (1990) Role of Solid-Liquid Separation in the removal of zinc by chemical precipitation. Dans : *44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 631-636.

- Werther J., Hilligardt R., Kalck U. et Weber J. (1988) Investigation on the mechanical treatment of dredged material. Dans : *Contaminated Soil '88*. Wolf K., van den Brink W.J. et Colon F.J. (éds), Kluwer Academic Publishers, Sec. Int. TNO/BMFT Conf. on Contaminated Soil, 11 au 15 avril 1988, Hambourg, Allemagne, pp. 1285-1294.
- West L.J. et Stewart D.I. (1996) Effect of zeta potential on soil electrokinetics. *Geoenvironment*, **2000** : 1535-1549
- White, C., Sharman, A.K., and Gadd, G.M. (1998) An integrated microbial process for the bioremediation of soil contaminated with toxic metals. *Nature Biotech.*, **16** : 572-575.
- Windholz M. (1983) *The Merck Index*. Windholz M., Budavari S., Blumetti R.F. et Otterbein E.S. (éds.), Merck et Co. Inc., Rahway, New-Jersey, États-Unis.
- Wing R.E. et Doane W.M. (1981) Wastewater treatment of acid cadmium rinses. *Plat. Sur. Finish*, **68** : 50-53.
- Wing R.E., Rayford W.E., Doane W.M. et Russell C.R. (1978) Preparation of insoluble cationic starches and their uses in heavy metal anion removal. *J. Appl. Polymer. Sci.*, **22** : 1405-1415.
- Wing R.W., Swanson C.L., Doane W.M. et Russel C.R. (1974) Heavy metal removal with starch xanthate cationic polymer complex. *J. Wat. Pollut. Conf. Fed.*, **46** : 2043-2047.
- Wolf A., Bunzl K., Dietl F. et Schmidt W.F. (1977) Effect of $\text{Ca}(2^+)$ ions on the adsorption of $\text{Pb}(2^+)$, $\text{Cu}(2^+)$, and $\text{Zn}(2^+)$ by humic substances. *Chemosphere*, **5**; 207-213.
- Wong L.T.K. et Henry J.G. (1988) Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sludge. Dans : *Biotreatment Systems, Volume II*. Wise D.L. (éd), CRC Press Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 125-169.
- Yato A., Reeser D.M. et McPherson P.E. (1989) A unique method for precipitating ceramic and metal complex waste produced in manufacturing multilayer ceramic capacitors. Dans : *43rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, États-Unis, pp. 505-512.
- Yetis U., Dolek A., Dilek F.B. et Ozcengiz G. (2000) The removal of Pb(II) by *Phanerochaete chrysosporium*. *Wat. Res.*, **34(16)** : 490-4100.
- Yeung A.T. (1994) Electrokinetic flow processes in porous media and their applications. Dans : *Advances in porous media*, Corapcioglu M.Y. (éd.), vol. 2, Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, pp. 309-395.
- Yeung Y.B., Scott T.B., Gopinath S., Menon R.M. et Hsu C. (1997) Design, fabrication and assembly of an apparatus for electrokinetic remediation studies. *Geotechnical Testing J.*, **20** : 199-210.
- Yin P., Yu Q., Jin B. and Ling Z. (1999) Biosorption removal of cadmium from aqueous solution by using pretreated fungal biomass cultured from starch wastewater. *Wat. Res.*, **33** : 1960-1963.

- Zhipai Z., Junulu Y., Zenghui W. et Piya C. (1984) A preliminary study fo the removal of Pb(2+), Cd(2+), Zn(2+), Ni(2+), and Cr(2+) from wastewaters with several Chinese peats. Dans : *Proceedings of the Seventh International Peat Congress*, Dublin, Irlande, pp. 147-152.
- Zievers J.F. (1975) Emerging technologies for waste water treatment. *Ind. Finish*, **15** : 22.
- Zillig W., Stetter K.O., Wunderl S., Schulz W., Priess H. et Scholz I. (1980) The *sulfolobus-Caldariella* group: Taxonomy on the basis of the structure of DNA-dependent RNA polymerases. *Arch. Microbiol.*, **125** : 259.
- Zimdahl R.L. et Skogerboe R.K. (1977) Behavior of lead in soils. *Enviro. Sci. Technol.*, **11** : 1202-1207.