

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

Mémoire

présenté

à

l'Institut national de la recherche scientifique (INRS-Eau)

comme exigence partielle

de la

Maitrise es sciences (EAU)

par

Isabelle Piché

B.Sc. biologie (UQAM)

Étude de substrats utilisés lors de la solubilisation  
bactérienne des métaux lourds dans les boues résiduares anaérobies

Avril 1989

## RÉSUMÉ

Le procédé de lixiviation bactérienne des métaux lourds dans les boues résiduelles anaérobies a déjà fait ses preuves. Afin d'optimiser le rendement, il est indispensable de fournir un supplément énergétique aux bactéries appartenant à l'espèce Thiobacillus ferrooxidans. Jusqu'à maintenant, le sulfate ferreux commercial-laboratoire ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a rempli ce rôle. Il convient de trouver un substitut moins coûteux et tout aussi efficace afin d'apporter une issue économique au procédé.

Différents substrats sont testés, pyrite, résidus miniers d'Aldermac, liqueur d'acide usée,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  résiduel de Sidbec-Dosco, à l'aide d'un système en discontinu, à une température de  $28^\circ\text{C}$  et un pH initial de 4.0. La performance des bactéries face à ces produits ainsi que l'efficacité du rendement de solubilisation des métaux sont évaluées. Pour ce faire, l'effet de l'activité bactérienne sur le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (POR), le taux et le pourcentage de solubilisation des métaux lourds (Cr, Cu, Cd, Ni, Pb, Zn) en fonction du temps sont étudiés. À partir d'un pH de 3.0 et moins et d'un POR de 400 mv et plus, la solubilisation des métaux atteint un rendement satisfaisant.

L'utilisation de la pyrite dans le procédé de lixiviation bactérienne permet de solubiliser; 83 à 86 % de Zn, 60 à 80% de Cu, 35 à 50% de Cd et entre 0 à 10% de Ni, Cr et Pb. La nature insoluble du produit cause des problèmes d'homogénéité de ce substrat avec le milieu (la boue anaérobie). Les résidus miniers d'Aldermac renferment des impuretés à un degré trop élevé pour les considérer comme un substrat au substitut de sulfate ferreux commercial-laboratoire. La liqueur d'acide usée contamine la boue avec le chrome. Le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco surclasse tous les substrats étudiés avec un rendement de: 85% Zn, 75% Cu, 70% Ni, 67% Cd, 10% Cr, peu de Pb.

La substitution du sulfate ferreux commercial-laboratoire par le sulfate ferreux résiduel peut donc être envisagée, réduisant ainsi le coût de substrat du procédé de lixiviation bactérienne par un facteur de 291.

## REMERCIEMENTS

J'aimerais offrir mes sincères remerciements à mon directeur de recherche M. Denis Couillard pour ses judicieux conseils et son optimiste devenu maintenant légendaire.

J'aimerais souligner le travail accompli par Mme Suzanne Dussault lors de la présentation finale de cet ouvrage. Un merci pour sa patience et sa gentillesse.

Des remerciements s'adressent également aux techniciens(nes) de laboratoire Mme Michèle Geoffroy-Bordeleau et M. Bernard Veilleux ainsi qu'à l'agent de recherche M. Bertrand Dubreuil et bien entendu à tous mes collègues.

J'aimerais aussi remercier mes parents, ces amis de longue date, toujours présents aux rendez-vous.

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	3
CHAPITRE 1 - REVUE DE LITTÉRATURE .....	11
1.1 Spéciation des métaux .....	11
1.2 Procédés de solubilisation des métaux lourds dans les boues résiduares .....	17
1.2.1 Oxydation du chlore .....	17
1.2.2 Acidification .....	19
1.2.3 Procédé biologique .....	20
CHAPITRE 2 - THÉORIE DE LA LIXIVIATION DES MÉTAUX .....	29
2.1 Bactérie .....	29
2.2 Mécanismes d'oxydation des composés inorganiques .....	30
2.2.1 Voie directe .....	30
2.2.2 Voie indirecte .....	32
2.3 Taux de croissance .....	33
2.4 Taux d'oxydation .....	34
2.5 Paramètres affectant le taux d'oxydation .....	35
2.5.1 Le pH .....	37
2.5.2 Potentiel d'oxydo-réduction (POR) .....	37
2.5.3 Acides organiques .....	37
2.5.4 Métaux lourds .....	38
2.5.5 Taux d'oxygénation .....	41
2.5.6 Inhibition du fer ferrique .....	41
2.5.7 Attachement et taille des particules .....	41
2.5.8 Autres paramètres .....	43
2.6 Co-existence bactérienne dans la lixiviation bactérienne dans les boues résiduares .....	44
CHAPITRE 3 - PHASE EXPÉRIMENTALE .....	49
3.1 Objectifs .....	49
3.2 Montage expérimental .....	51
3.2.1 Matériel .....	51
3.2.2 Milieu de culture .....	52

## TABLE DES MATIÈRES (suite)

	Page
3.3 Méthode expérimentale .....	55
3.3.1 Protocole .....	55
3.3.1.1 Acclimatation de l'espèce <u>T. ferrooxidans</u> à la boue .....	55
3.3.1.2 Acclimatation aux différents substrats .....	57
3.3.1.3 Lixiviation des métaux .....	57
3.3.2 Technique d'analyse .....	64
3.4 Calcul du pourcentage de solubilisation .....	64
3.5 Calcul du taux de solubilisation .....	65
CHAPITRE 4 - PRÉSENTATION DES RÉSULTATS .....	69
4.1 Effet du substrat sur le pH, le POR et la solubilisation des métaux .....	69
4.1.1 Expérience 1: Optimisation du sulfate ferreux .....	69
4.1.2 Expérience 2: Essai de la pyrite .....	76
4.1.3 Expérience 3: Optimisation de la pyrite (FeS <sub>2</sub> ) .....	78
4.1.4 Expérience 4: Essai de substrats .....	87
4.1.5 Expérience 5: FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O résiduel .....	92
CHAPITRE 5 - DISCUSSION .....	101
5.1 Concentration des métaux dans les boues .....	101
5.2 Tendance générale .....	101
5.2.1 pH .....	101
5.2.2 POR .....	102
5.2.3 Solubilisation des métaux lourds .....	102
5.2.4 Adaptation des bactéries .....	105
5.3 Étude des substrats .....	105
5.3.1 FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O: expériences 1 et 5 .....	105
5.3.2 Pyrite (FeS <sub>2</sub> ) (expériences 2 et 3) .....	110
5.3.2.1 Expérience 2 .....	110
5.3.2.2 Expérience 3 .....	112
5.3.3 Résidus miniers d'Aldermac (substitut de pyrite) .....	115

## TABLE DES MATIÈRES (suite)

	Page
5.3.4 Liqueur acide usée (résidu de la compagnie NL Chem. Canada) .....	117
5.4 Comparaison de l'efficacité des différents substrats .....	119
5.4.1 Pyrite .....	119
5.4.2 Pyrite et résidus miniers d'Aldermac .....	122
5.4.3 Pyrite et liqueur acide usée .....	124
5.4.4 Pyrite et sulfate ferreux commercial-laboratoire .....	124
5.4.5 Sulfate ferreux commercial-laboratoire et résiduel de Sidbec-Dosco .....	125
CHAPITRE 6 - CONCLUSION .....	129
6.1 Possibilité de remplacer le sulfate ferreux commercial-laboratoire .....	129
6.2 Les substrats testés .....	129
6.3 Choix final .....	131
RÉFÉRENCES .....	135
ANNEXES .....	151

## LISTE DES TABLEAUX

		Page
Tableau 1.1:	Conditions de relargage des métaux associés aux différentes phases des boues (rité de Legret, 1987) .....	16
Tableau 1.2:	Produits de solubilisation des hydroxides métalliques et des sulfures métalliques .....	18
Tableau 1.3:	Procédé de solubilisation des métaux par acidification des boues: résultats obtenus par différents chercheurs	21
Tableau 2.1:	Paramètres cinétiques de <u>T. ferrooxidans</u> en croissance sur différents substrats .....	36
Tableau 2.2:	Tolérance de <u>T. ferrooxidans</u> envers les métaux lourds .	40
Tableau 3.1:	Analyse des métaux lourds contenus dans les boues résiduaires anaérobiques .....	53
Tableau 3.2:	Analyse des métaux lourds contenus dans les substrats .	54
Tableau 3.3:	Description des échantillons préparés pour les différentes expériences .....	62
Tableau 4.1:	Synthèse des résultats: taux de solubilisation atteint à l'équilibre .....	70
Tableau 4.2:	Période d'acclimatation des bactéries au substrat et quantité de substrat pour un rendement optimal .....	71
Tableau 4.3i:	Effet de la pyrite sur la variation du POR en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B) pyrite non-broyée (NB1 et NB2) .....	77
Tableau 4.3ii:	Effet de la pyrite sur la variation du pH en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B) pyrite non-broyée (NB1 et NB2) .....	77
Tableau 4.1i:	Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du POR en fonction du temps .....	80
Tableau 4.1ii:	Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du pH en fonction du temps .....	80
Tableau 4.5:	Pourcentage de solubilisation du nickel en fonction du temps pour 0.5 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue ...	83
Tableau 4.6i:	Variation du POR avec les résidus miniers Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> /100 ml de boue) .....	88

## LISTE DES TABLEAUX (suite)

	Page
Tableau 4.6ii: Variation du pH avec les résidus miniers Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S <sub>1</sub> , S <sub>2</sub> /100 ml de boue) .....	88
Tableau 4.7i: Variation du POR en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue)	93
Tableau 4.7ii: Variation du pH en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue)	93
Tableau 5.1: Synthèse des résultats pour 4 jours d'opération: pH, POR et pourcentages de solubilisation des métaux .....	120
Tableau 5.2: Synthèse des résultats: taux de solubilisation au 4 ième jour .....	121

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 3.1: Acclimatation de <u>Thiobacillus ferrooxidans</u> .....	56
Figure 3.2: Acclimatation de <u>Thiobacillus ferrooxidans</u> aux différents substrats .....	58
Figure 3.3: Différentes étapes de l'étude de la lixiviation bactérienne des métaux .....	60
Figure 4.1: Variation du POR en fonction du temps pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue .....	72
Figure 4.2: Variation du pH en fonction du temps pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue .....	73
Figure 4.3: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue .....	74
Figure 4.4: Pourcentage de solubilisation du zinc pour: a) 0.6 à 1.4 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue; b) 1.8 à 2.8 g FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O/100 ml boue .....	75
Figure 4.5: Pourcentage de solubilisation du cuivre (a) et du zinc (b) pour la pyrite broyée (B1 et B2), non broyée (NB1 et NB2) et le témoin (T1 et T2) .....	79
Figure 4.6: Pourcentage de solubilisation du zinc pour: a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue; b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue .....	81
Figure 4.7: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour: a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue; b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue .....	82
Figure 4.8: Pourcentage de solubilisation du plomb pour: a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue; b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue .....	84
Figure 4.9: Pourcentage de solubilisation du chrome pour 1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue .....	85
Figure 4.10: Pourcentage de solubilisation du cadmium pour: 1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue .....	86

## LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 4.11: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue) .....	89
Figure 4.12: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour des résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue) .....	90
Figure 4.13: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue) .	91
Figure 4.14: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue) .....	95
Figure 4.15: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue) .....	96
Figure 4.16: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue) .....	97

## INTRODUCTION

## INTRODUCTION

### ASSAINISSEMENT DES EAUX AU QUÉBEC

Lors du procédé d'épuration des eaux (traitement primaire et secondaire) la matière solide s'accumule dans les décanteurs. C'est ce que l'on appelle les boues résiduelles. Ces boues sont regroupées, par la suite, dans des digesteurs aérobie ou anaérobie. Ces digestions permettent de tuer une grande partie des pathogènes présents dans les boues et aussi de diminuer de 40% la charge organique (Env. Canada, 1985; Tyagi et Couillard, 1986a; Couillard, 1987). Donc même si cette étape, dans l'épuration des eaux usées, diminue le volume des boues, le problème de disposition de ces boues demeure présent. En fait, la quantité de boue produite est proportionnelle au volume d'eau traité. En moyenne, on établit à 3.5 tonnes métrique de boue produite chaque jour, par ville de 30 000 habitants (Env. Canada, 1985). C'est pourquoi le lancement du programme québécois d'assainissement des eaux en 1978, fit surgir un problème de disposition des boues qui devient de plus en plus épineux (Couillard, 1987). En effet, en mai 1987, déjà 240 municipalités étaient munies d'une usine d'épuration et le programme vise à équiper 660 autres municipalités d'ici l'année 1990. Les quelques 240 municipalités génèrent un total d'environ 300 000 tonnes de boues par année qu'il faut ensuite disposer et cette quantité aura décuplé d'ici cinq ans (Lamontagne, 1987). Il importe de bien gérer les boues résiduelles afin d'éviter qu'elles ne deviennent à leur tour une nouvelle source de pollution.

## DISPOSITION DES BOUES

Près de la moitié du budget d'une usine d'épuration sert à la gestion des boues résiduelles (Env. Canada, 1985). On comprendra l'importance que les gestionnaires accordent lors du choix d'une méthode de disposition des boues. Les solutions (enfouissement, incinération, largage en mer) ne sont pas toutes économiques et surtout écologiques. Le largage en mer ne devrait plus être considéré comme une solution pour la disposition des boues. Les répercussions des métaux lourds sur le milieu aquatique ont d'ailleurs été dénoncées par plusieurs chercheurs (Stover et al., 1976). L'incinération et l'enfouissement deviennent les options des grandes villes possédant des boues trop contaminées pour envisager leur épandage agricole et dont les espaces réservés à cette fin ne sont pas assez nombreux. La disposition des cendres contaminées résultant de l'incinération des boues reste un problème. Pour l'enfouissement, les boues peuvent contaminer les eaux souterraines suite au ruissellement de certains toxiques. Ces deux options d'élimination des boues nécessitent, de plus, un investissement important (Tyagi et Couillard, 1986a; 1987a).

## ÉPANDAGE AGRICOLE

Les boues ne sont pas toutes considérées inutilisables. C'est le cas pour la plupart des boues issues des villes à faible densité de population (St-Yves, 1985). Une solution de disposition des boues moins onéreuse que les précédentes (enfouissement et incinération) serait l'épandage agricole (Env. Canada, 1985; St-Yves, 1985). La valeur fertilisante des boues est sous-estimée au Québec. L'application d'un tel produit, renfermant une teneur

en éléments nutritifs intéressante, est une alternative prometteuse. Les boues québécoises contiennent en moyenne de 1 à 4% d'azote, 1 à 3.5% de phosphore, 1% de potassium et des oligo-éléments. De plus, l'apport de matière organique permet d'améliorer les propriétés physiques du sol telles que sa structure, sa capacité de rétention en eau et en éléments nutritifs (Webber et al., 1983). Au Canada 32% de la totalité des boues de l'Ontario servent pour fin d'épandage (Env. Canada, 1985). Il convient d'être prudent c'est pourquoi les normes en ce qui concerne les métaux lourds, les produits organiques toxiques et les pathogènes contenus dans les boues résiduares doivent être respectées.

#### PROBLÈMES APPORTÉS PAR LES MÉTAUX LOURDS

L'empêchement majeur pour une utilisation à long terme des boues résiduares, lors de l'épandage agricole, se situe au niveau de la concentration élevée des métaux lourds présents dans ces boues (Webber et al., 1983; Env. Canada, 1985; Tyagi et Couillard, 1986a). En effet, la proportion des métaux lourds correspond à 0.5 - 2% du poids sec de la boue (Wong et Henry, 1984a). Ces métaux (Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni, Mn, Hg, Co, Mo) constituent la principale source de contamination des sols et des plantes. Le cadmium est nuisible pour la santé humaine. Il s'accumule dans le foie et les reins des humains et des animaux causant des dommages irréversibles (Davis, 1987; Davis et Carlton-Smith, 1980). Les autres métaux lourds tels que le Pb, le Cr, le Cu et le Zn peuvent à des concentrations élevées nuire à la croissance des plantes (phytotoxiques) ou à la santé humaine et animale (Env. Canada, 1985; Webber et al., 1985). L'origine et les sources des métaux lourds présents dans les boues sont nombreuses; égouts d'industries et résidentiels, lavage des rues et le ruissellement. La fréquence de leur arrivée dans le système d'épuration

ainsi que leur quantité est imprévisible (Oliver et Gosgrove, 1973). En 1983, on évaluait aux Etats-Unis à plus de 10 000 tonnes la quantité de métaux lourds (les plus fréquents) déversés dans les égouts chaque année (Sterritt et al., 1983). Même en contrôlant le déversement des métaux lourds à la source (industries), il y aurait apport de ces métaux aux usines d'épuration par les eaux de ruissellement (systèmes d'égouts combinés). La quantité de métaux lourds enlevée (60-90%) lors du traitement des eaux (quantité très variable selon le métal, le traitement effectué, les conditions d'opération) est concentrée dans les boues résiduairees (Hayes et al., 1980; Wozniak et Huang, 1982; Alibhai et al., 1985; Stephenson et Lester, 1987). En réduisant la concentration des métaux lourds dans les boues, on réduit d'autant les dangers encourus lors de la disposition de ces boues (autant lors de l'enfouissement que de l'épandage agricole). Parmi les méthodes proposées pour solubiliser et enlever les métaux lourds (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn) la lixiviation bactérienne des métaux dans les boues anaérobies a déjà fait ses preuves et semble la plus efficace et la plus économique (Schonborn et Hartmann, 1978; Wong et Henry, 1983; Tyagi et Couillard, 1987a; 1987b; 1986a; Tyagi et al., 1988a; 1986). Ce procédé parvient à récupérer une quantité appréciable de métaux lourds.

Le présent travail porte sur l'étude de substrats ajoutés aux boues afin d'y faciliter la croissance bactérienne menant à l'optimisation technique et économique du procédé de lixiviation bactérienne. Pour atteindre cet objectif, une revue de littérature portant sur la répartition des métaux lourds dans les boues a été réalisée. Ces connaissances permettront de mieux comprendre les variations rencontrées dans la solubilisation des métaux lourds utilisables pour les boues. Par la suite, la présente étude développe la théorie de la

lixiviation bactérienne des métaux et évalue les résultats obtenus durant les différents essais réalisés avec des substrats tels; la pyrite, un résidu minier (pyrite et pyrrotine) d'Aldermac, un résidu de liqueur d'acide usée de Chem Inc et enfin un résidu de sulfate ferreux de Sidbec Dosco. Tous ces substrats contiennent des sulfures métalliques ou du fer ferreux, composés chimiques qui servent de source d'énergie aux bactéries (Thiobacillus ferrooxidans) utilisées pour la lixiviation.

## **CHAPITRE 1**

### **Revue de littérature**

## 1. REVUE DE LITTÉRATURE

### 1.1 SPÉCIATION DES MÉTAUX LOURDS

La précipitation inorganique et l'adsorption des métaux sur des particules solides sont les principaux mécanismes de rétention des métaux lourds par les boues (Cheng et al., 1975; Gould et Genetelli, 1978). Le degré de liaison des métaux lourds avec les différents agents complexants présents dans les boues fait de la solubilisation des métaux un processus dont l'efficacité est variable. En effet, on retrouve dans les boues différentes fractions (carbonate, sulfure, organique, etc.) qui emprisonnent, de façon sélective, une quantité de métaux dans des complexes plus ou moins stables (Alibhai et al., 1985; Legret et al., 1983). La stabilité de ces complexes permet d'évaluer quels métaux sont les plus susceptibles d'être libérés en quantité significative.

Les différentes formes chimiques des métaux lourds (spéciation) rencontrées dans les boues (aérobie, anaérobie, primaire) ne varient pas beaucoup (Lester et al., 1983; Legret et al., 1983). En effet, la spéciation des métaux lourds dépend plus du métal lui-même que de la nature (primaire, aérobie, etc.) de la boue. Seule la présence de sulfures, dans les boues anaérobies, amène un degré de complexation supplémentaire par rapport aux autres boues.

Stover et al. (1976) proposèrent de distribuer les métaux en cinq classes soit:

- 1) fraction échangeable (moins que 17% du Cu, Pb, Zn et 22% du Ni);
- 2) liée organiquement (50% du Zn);
- 3) liée aux sulfures (35% du Cu);

- 4) adsorbée aux particules solides (moins que 10% du Cu, Pb, Zn, Ni);
- 5) liée aux carbonates (49% du Cd, 32% Ni, 61% Pb).

La fraction échangeable comprend par définition des cations facilement interchangeables entre la solution et les sites de liaison sur la surface des colloïdes de la boue. Les métaux liés à cette phase sont donc plus facilement remis en solution. En fait, la fraction échangeable et absorbée constituent moins de 10% des métaux totaux. Les formes précipitées, carbonates (5) et sulfures (3) et les métaux liés à la matière organique (2), sont plus fortement complexés donc moins facilement solubilisables.

Gould et Genetelli (1978) reprisent la spéciation des métaux en se basant cette fois sur la taille des particules (complexes métaux + solide) rencontrées dans la boue anaérobie. Ils répartirent les métaux entre quatre classes de la manière suivante:

- 1) les particules ayant un diamètre supérieur à  $100\mu$ : 90% métaux lourds;
- 2) celles dont le diamètre se situe entre  $0.6$  et  $100\mu$  (supracolloïdales): environ 10% métaux;
- 3) celles dont le diamètre se situe entre  $0.2$  et  $0.6\mu$  (colloïdales);
- 4) et enfin les particules dont le diamètre est inférieur à  $0.2\mu$  (solubles).

Une faible fraction (1 à 2%) des métaux lourds se retrouvent dans les deux dernières classes. Le degré de stabilité de ces complexes est influencé par le pH. Ainsi, un pH acide favorise la solubilisation de ces complexes (Cheng et al., 1975). De plus, les ions métalliques bivalents seraient plus fortement complexés que les ions métalliques monovalents. Le comportement des métaux (Zn,

Cu, Ni, Cd, Pb) face aux variations du pH dépend du degré initial de leur complexation (Gould et Genetelli, 1978). En effet, pour le Zn, Cd et Ni, un pH alcalin augmente de beaucoup la stabilité du complexe tandis que pour le Cu et le Pb qui sont déjà très liés (les plus liés), l'effet d'une élévation de pH ne semble pas augmenter davantage le degré de liaison.

Hayes et Theis (1978) classifièrent les métaux selon leurs formes chimiques rencontrées dans la boue anaérobie, soit:

- 1) soluble;
- 2) précipitée (insoluble);
- 3) extracellulaire;
- 4) intracellulaire;

La forme précipitée (organique et inorganique) est prédominante et plus de 40 à 70% des métaux totaux (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn) y sont associés. On peut comparer cette classe à la classe des particules de diamètre supérieur à 100 $\mu$  de Gould et Genetelli (1978). Les métaux sous forme soluble sont en quantité non significative sauf pour le Ni (1 à 3%). Hayes et Theis (1978) ont observé une grande accumulation de métaux dans la classe intracellulaire: soit entre 30 et 60% des métaux qui sont associés à la biomasse tandis que moins de 1% des métaux se retrouvent sous forme extracellulaire. Ces pourcentages dépendent beaucoup du métal étudié. Pour Lester et al. (1983) la répartition des métaux entre les différentes formes varie grandement selon les propriétés chimiques et physiques associées aux boues: le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (POR), la présence d'agents complexants, la concentration de ligands et la température.

Legret et al. (1983; 1987) se consacrèrent à l'étude de la spéciation des métaux présents dans la phase solide seulement, laissant de côté la partie soluble de la boue. En fait, ces chercheurs partaient de l'hypothèse que la presque totalité des métaux (97%) était liée à la partie solide de la boue, hypothèse d'ailleurs confirmée par d'autres chercheurs (Hayes et Theis, 1978; Lake et al., 1984; Stover et al., 1976). Ils subdivisèrent les métaux en cinq phases et tentèrent d'évaluer pour chacune d'elles, le pourcentage des métaux y étant associés. Ainsi, ils distinguaient:

- 1) la phase échangeable (éléments adsorbés): 30% de Ni et en faible pourcentage le Cu, le Cd, le Zn et le Pb;
- 2) la phase oxydable (matières organiques et sulfures): 50% de Cu, 60% de Ni;
- 3) la phase acido-soluble (carbonates): 30% Cu, 35 à 55% de Cd et de Zn;
- 4) la phase réductible (hydroxides et oxydes de Fe et Mn): 35 à 55% de Zn, Cd, Fe, Mn;
- 5) la phase résiduelle (minéraux silicatés): 90% de Pb.

Les trois premières phases (échangeable, oxydable et acido-soluble) sont des phases chimiques facilement remobilisables dans l'environnement. Les métaux liés aux deux dernières phases (réductible et résiduelle) ne sont pratiquement pas remobilisables. Ils observèrent une plus grande proportion de métaux associée à la phase échangeable pour les boues aérobies et anaérobies au tout début du traitement, mais cette proportion diminuait au fur et à mesure de la digestion. Les phases oxydable et acido-soluble ont aussi tendance à diminuer lors du procédé de digestion des boues. Par contre, les phases réductible et résiduelle ont tendance à augmenter au cours du traitement aérobique comme anaérobique.

Les métaux (Pb, Cu, Ni, Cr, Zn) deviennent de façon générale de moins en moins mobilisables en se liant de plus en plus, au cours du traitement, à des phases plus stables (réductible et résiduelle). Les autres métaux lourds rencontrés dans les boues tels que; Mo, As, Ag, Se, etc. n'ont pas encore fait l'objet d'une étude semblable. La principale raison étant que la quantité de ces métaux dans les boues est beaucoup moins importante.

Les métaux sont susceptibles d'être relargués (remis en solution) suite à des changements physico-chimiques du milieu (acidification, oxydation de la matière organique, etc.). Par exemple, les métaux lourds liés aux carbonates et aux hydroxydes peuvent être solubilisés par l'interaction des ligands organiques (compétition) et les variations de pH. La solubilité des hydroxides métalliques dépend: du pH, de la concentration en ions métalliques, des espèces métalliques présentes et de l'âge (actif ou non) et des hydroxides (Olver et Carey, 1975).

Le pH demeure le facteur le plus influent pour la solubilisation éventuelle des métaux complexés. Lorsque celui-ci diminue, la solubilité des hydroxides métalliques augmente. Pour leur part, les métaux complexés aux sulfures sont beaucoup plus insolubles et ne peuvent être relargués que si les sulfures sont oxydés en sulfates (Sterritt et Lester, 1984). Le pH semble jouer encore une fois un rôle important (Olver et Carey, 1976). En effet, un pH plus acide permet d'atteindre un degré de solubilisation plus élevé des métaux lourds.

Legret et al. (1987) établirent pour chaque phase de liaison des métaux les conditions de relargage. Le Tableau 1.1 résume les changements les plus fréquemment observés pendant le traitement. Les métaux associés aux phases échangeable et oxydable sont plus susceptibles d'être remis en solution suite à

Tableau 1.1: Conditions de relargage des métaux associés aux différentes phases des boues (tiré de Legret et al., 1987)

---

Phases chimiques	Phase échangeable (éléments absorbés)	Phase oxydable (matières organiques et sulfures)	Phase acido soluble (carbonates)	Phase réductible (hydroxydes et oxydes de Fe et Mn)	Phase résiduelle (minéraux silicatés)
Conditions de relargage	Augmentation de la force ionique	Augmentation du Eh et dégradation des matières organiques	Baisse du pH	Baisse du Eh	Relargage impossible

---

la désorption et à la dégradation de la matière organique. Par contre, les métaux liés à la phase résiduelle ne sont pas remis en solution, tel que mentionné antérieurement. Voici, par ordre d'importance, les métaux relargués suite à certains changements physico-chimiques:

- 1) lors d'apports d'ions compétitifs; Ni > Cu;
- 2) lors de la destruction de la matière organique; Ni > Cu > Cr > Cd > Zn;
- 3) par abaissement de pH et/ou Eh; Zn > Cd > Cu > Pb > Cr > Ni.

On remarque que le nickel demeure le métal le plus soluble (lors d'apports d'ions compétitifs) dans les boues suivi par le Zn (solubilisé suite à un abaissement de pH). La solubilisation des autres métaux ne suit pas de schéma aussi évident. La stabilité des complexes détermine la solubilité et la mobilité future des métaux à la suite d'épandage et, par le fait même, leur bio-disponibilité.

## 1.2 PROCÉDÉS DE SOLUBILISATION DES MÉTAUX LOURDS DANS LES BOUES RÉSIDUAIRES

### 1.2.1 L'Oxydation du chlore

Par la méthode de l'oxydation au chlore qui consiste à abaisser le pH de la boue par application de chlore gazeux en solution, Olver et al. (1975) obtiennent les pourcentages de solubilisation suivants: 99.2% Zn, 40.9% Ni, 24.1% Pb, 8.1% Cu et 4.4% Cr. La solubilisation des métaux semble suivre le produit de solubilisation des hydroxides métalliques pures (Tableau 1.2).

Tableau 1.2: Produits de solubilisation des hydroxides métalliques et des sulfures métalliques

Groupe	Composés	Produit de solubilisation K sp
Hydroxides métalliques	Cr (OH) <sub>3</sub>	1 x 10 <sup>-30</sup> (A)
	Cu (OH) <sub>2</sub>	3 x 10 <sup>-19</sup> (A)
	Fe (OH) <sub>3</sub>	1.8 x 10 <sup>-15</sup> (A)
	Fe (OH) <sub>3</sub>	6 x 10 <sup>-38</sup> (A)
	Ni (OH) <sub>2</sub>	2.1 x 10 <sup>-17</sup> (A)
	Pb <sub>2</sub> O (OH) <sub>2</sub>	1.6 x 10 <sup>-11</sup> (A)
	Zn (OH) <sub>2</sub>	1.8 x 10 <sup>-14</sup> (A)
Sulfures métalliques	Cu <sub>2</sub> S	2.5 x 10 <sup>-48</sup> (B)
	CuS	6 x 10 <sup>-36</sup> (B)
	FeS	6 x 10 <sup>-18</sup> (B)
	Ni S <sub>x</sub>	3 x 10 <sup>-19</sup> (B)
	Ni S <sub>y</sub>	2 x 10 <sup>-26</sup> (B)
	ZnS-sphalerite	1.6 x 10 <sup>-24</sup> (B)
	ZnS-wurtzite	5 x 10 <sup>-25</sup> (B)

(A) Produit de solubilisation (k sp) calculé comme suit:

$$K_{sp} = \frac{[M_x^{2+}] [(OH^-)^2]}{[M_x(OH)_2]}$$

(B) Produit de solubilisation (k sp) calculé comme suit:

$$K_{sp} = \frac{[H^+]^2 [S^{-2}]}{[H_2S]} = 1.1 \times 10^{-20}$$

Les produits de solubilisation des sulfures métalliques sont beaucoup plus faibles que ceux des hydroxides métalliques. On retrouve donc une solubilité plus faible pour les métaux liés aux sulfures. Le Zn et le Ni sont les métaux les plus solubilisés par la méthode d'oxydation au chlore. Leur produit de solubilisation le laissait prévoir (plus élevé que pour les autres métaux). L'interaction des métaux entre eux et la présence des autres complexes peuvent affecter l'efficacité de solubilisation des métaux. En effet, le taux d'enlèvement des métaux varie selon le pH final après l'oxydation au chlore, le type de boue et les espèces métalliques présentes dans la boue.

#### 1.2.2 Acidification

Le procédé par acidification consiste à abaisser le pH de la boue par application d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique. Cependant, ces méthodes de solubilisation des métaux obligent à prétraiter la boue soit en la diluant ou en l'oxydant ( $H_2O_2$ ) afin d'améliorer l'action de l'acide sur les métaux (Kiff et al., 1983). La solubilisation des métaux par l'acide est suivie d'une séparation du liquide et du solide. Ainsi, les métaux remis en solution peuvent être extraits de la partie liquide. Les acides les plus susceptibles d'être utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ). L'acide nitrique est moins utilisé à cause des problèmes d'enrichissement apportés par l'azote dans le milieu récepteur. L'efficacité du procédé dépend de facteurs tels: pH, concentration en solide de la boue, spéciation des métaux, temps ou durée de l'acidification. Ainsi, l'efficacité de solubilisation des métaux augmente avec une augmentation de la durée du traitement, un pH plus acide (1.5 - 2.5) et une faible concentration en solide (1% - 2.5%) dans la boue (Wozniak et Huang, 1982).

Oliver et Carey (1976) sont parvenus, avec un pH de 1.5, à obtenir une efficacité de: 50-80% de solubilisation de Cd, Cr, Ni et Zn, une petite quantité de Pb ainsi que peu de Cu. Wozniak et Huang (1982), établirent qu'un pH de 2.0 avec une boue de 2.5% en solide permettait d'atteindre un bon rendement via les coûts d'opération. L'ordre de solubilisation se présente comme suit: Zn(90%) > Cd(85%) > Ni (55%) > Cu(46%) > Pb(30%) > Cr(25%). D'autres chercheurs ont travaillé sur la solubilisation des métaux par acidification; les résultats sont présentés au tableau 1.3. Règle générale, le rendement est faible pour le cuivre, le plomb et le cadmium. Le rendement de solubilisation pour le chrome et le nickel fluctue grandement d'une expérience à l'autre; en fait, seule la solubilisation du zinc est significative dans 100% des cas (soit de 65 à 91% de solubilisation).

L'extraction par l'acide est une méthode onéreuse étant donné la grande quantité d'acide (0.5 à 0.8 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g) nécessaire pour abaisser le pH à un niveau susceptible de solubiliser les métaux lourds (pH 1.5 à 2.0) (Tyagi et al., 1986). Les rendements obtenus sont plus ou moins intéressants pour la solubilisation du Pb et du Cu ainsi que du Cd (métal très toxique pour la santé). Par la suite, la quantité de chaux nécessaire pour neutraliser l'acide après le traitement est très élevée. De plus, l'utilisation d'un oxydant chimique fort (acide) en grande quantité peut modifier les caractéristiques de la boue et en diminuer la valeur agricole (Wong et Henry, 1984a).

### 1.2.3 Procédé biologique

Chacune des méthodes de solubilisation des métaux étudiées antérieurement possède leurs avantages et leurs désavantages. Pour la plupart des cas, c'est

Tableau 1.3: Procédé de solubilisation des métaux par acidification des boues: résultats obtenus par différents chercheurs

Auteurs et conditions expérimentales	Pourcentage de solubilisation					
	Cr	Cu	Pb	Zn	Cd	Ni
Hayes <i>et al.</i> , 1980 (pH = 2.0) 12 heures	20%	0%	42%	65%	46%	64%
Jenkins <i>et al.</i> , 1981 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=2.0) 1 hr	76%	2%	9%	63%	15%	72%
24 hr	91%	<10%	32%	90%	63%	79%
McNulty <i>et al.</i> , 1977 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=2.0) + chaleur 95°F	3-4%	0%	peu	91%	peu	36%
Scott et Horling, 1975 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (pH=1.5)	54%	0%	--	73%	--	--

le côté économique de ces projets qui met un frein à leurs réalisations commerciales. Schonborn et Hartmann (1978) introduisirent la lixiviation bactérienne des métaux dans les boues. D'autres chercheurs (Wong et Henry, 1983; 1984a; 1984b; Tyagi et Couillard, 1986; 1987a; 1988a) poursuivirent et confirmèrent la faisabilité économique et technique de cette méthode de solubilisation des métaux dans les boues résiduaire. L'utilisation des bactéries permet de diminuer la quantité d'acide de 81% (0.15 g H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'obtenir un rendement (% de solubilisation) de 70 à 80% (Wong et Henry, 1983). De plus, la quantité de chaux nécessaire pour ramener le pH à un taux moins acide est de beaucoup diminuée (Wong et Henry, 1983; Tyagi et Couillard, 1986a). On possède enfin un procédé permettant, à des coûts moindres, de solubiliser efficacement les métaux lourds contenus dans les boues anaérobies. Il reste à optimiser davantage cette méthode afin d'en obtenir le meilleur rendement possible au meilleur coût.

Schonborn et Hartmann (1978) ont étudié le rendement de solubilisation des métaux pouvant être obtenu à partir de la lixiviation bactérienne dans les boues résiduaire anaérobies. Le choix de ces boues a été déterminé par la présence d'une plus grande quantité de sulfures métalliques. Ce substrat fournit, en effet, l'énergie nécessaire pour permettre la croissance de T. ferrooxidans. De plus, les boues anaérobies sont recommandées pour l'épandage sur les terres agricoles. En effet, les potentiels de contamination bactériologique sont minimes; ces boues étant stabilisées.

Schonborn et Hartmann (1978) ont utilisé un mélange des deux espèces de bactéries soit T. ferrooxidans et T. thiooxidans. Au cours du procédé, une diminution de pH fut observée probablement causée par la production d'ions hydrogènes ou tout simplement d'acide sulfurique. Ils ont constaté que le

procédé de lixiviation est possible dans les boues, l'oxydation des sulfures métalliques eut lieu, libérant ainsi les métaux lourds.

Wong et Henry (1983; 1984a; 1984b) ont repris le procédé en essayant d'améliorer les conditions de l'opération. Ils comprirent rapidement les possibilités de cette méthode. La solubilité est influencée par: le pH, le potentiel d'oxydo-réduction (POR), la concentration des métaux et les agents complexants. Au cours de la lixiviation (expérience en système discontinu (batch) avec T. ferrooxidans seulement), ils ont noté que, par l'oxydation du substrat, les bactéries augmentent le POR. Le maximum de solubilisation est observé le dixième jour avec:

- 87% Zn, 86% Cd, 78% Ni, 65% Cu;
- Pb faible solubilisation (complexé avec la matière organique ou sulfates insolubles).

À un pH initial de 4 (abaissement à 3.2 au cours de l'oxydation) et une température de 25°C, ils ont réussi à obtenir une efficacité de:

84-90% Zn, 80-85% Cd, 70-78% Ni, 66-80% Cu, peu de Pb.

La valeur fertilisante de la boue est conservée. Il n'y a pas de nitrification et de diminution de solides volatils (matière organique nécessaire au conditionnement du sol agricole). On y retrouve effectivement 4-5% d'azote, 3% de phosphore, 1% de potassium et les oligo-éléments.

Les paramètres influençant la croissance des microorganismes et l'oxydation du substrat sont (Wong et Henry, 1983, 1984a; Tyagi et Couillard, 1986a):

- 1) pH;
- 2) concentration en solide de la boue;
- 3) aération;
- 5) contenu et concentration du substrat (fer ferreux ou sulfures métalliques);
- 6) le potentiel d'oxydo-réduction.

Une faible concentration en solides favorise une meilleure aération car le transfert des gaz rencontre moins d'interférences. De plus, la distribution des bactéries s'effectue plus aisément, le contact avec le substrat est plus facile et la croissance plus rapide. L'oxydation est donc efficace et la solubilisation des métaux optimale.

Tyagi et Couillard (1988a; 1987a; 1987b), ont obtenu les résultats suivants (pH initial = 4.0, température = 28°C) avec l'espèce T. ferrooxidans:

90% Zn, 40% Cd, 65% Cu, 47% Pb

L'oxydation des sulfures en sulfates dans les boues est, en effet, accélérée par la présence des bactéries libérant ainsi les métaux lourds complexés aux sulfures. Les bactéries attaquent directement les sulfures en les oxydant ou indirectement en oxydant les ions ferriques en ions ferreux qui deviennent à leur tour des agents oxydant pour les sulfures. Ces mécanismes seront expliqués plus en détail dans le chapitre suivant. Tyagi et Couillard (1987a) ont aussi utilisé une culture mixte de T. ferrooxidans et de T. thiooxidans afin de

comparer entre l'efficacité de lixiviation de l'espèce simple et celle de la culture mixte. Le rendement se présente comme suit (à pH 4.0 et une température de 24°C):

96% Zn, 75% Cu, 55% Pb, 50% Cd

Le maximum de solubilisation se situe entre le dixième et le douzième jour de lixiviation. Le rendement augmente de 10% avec l'utilisation d'une culture mixte.

## **CHAPITRE 2**

### **Théorie de la lixiviation bactérienne des métaux**

## 2. THÉORIE DE LA LIXIVIATION BACTÉRIENNE DES MÉTAUX

### 2.1 BACTÉRIES

Les chercheurs du secteur métallurgique ont isolé (Colmar et Hinkle, 1947) et étudié des bactéries capables d'oxyder les minéraux à base de fer ferreux et de soufre et d'en libérer les métaux (Silverman et Lundgren, 1959; Leathen et al., 1956; Landesman et al., 1966; Torma, 1971). L'équivalent de 11.5% de la production de cuivre aux États-Unis est fourni par un procédé avec lixiviation bactérienne (Brierley, 1978; Berthelin, 1987).

Les bactéries responsables en grande partie de l'extraction des métaux appartiennent à l'espèce Thiobacillus ferrooxidans. Elles sont classifiées ainsi étant donné leur capacité à utiliser le fer ferreux (ferrooxidans) et les composés de soufre (Thiobacillus) comme seule source d'énergie: leur seule source de carbone étant le dioxyde de carbone (CO). Ces bactéries sont en forme de bâtonnets d'environ 1.0 µm de long et 0.5 µm de diamètre. Dépendant de l'espèce, certaines possèdent un flagelle ou un pili: elles sont donc mobiles.

Ainsi, l'espèce T. ferrooxidans correspond à des bactéries chemolithotrophes; c'est-à-dire qu'elles tirent leur énergie nécessaire à leur métabolisme à partir de l'oxydation de composés inorganiques (l'oxydation du fer ferreux, du soufre élémentaire, des composés et minéraux à base de soufre: sulfures, thiosulfate, tetrathionate, minéraux de pyrite, chalcopryrite, etc). Elles sont aérobies et acidophiles. Elles sont aptes à croître à un pH de 1 à 4.5 avec un pH interne près de la neutralité (pH 6.0 à 7.0). En effet, les enzymes de l'espèce T. ferrooxidans sont efficaces à pH neutre (Ingledew, 1982). Par des mécanismes

encore méconnus, ces bactéries parviennent à garder un potentiel de membrane (différence entre pH interne et externe) constant. Les espèces de T. ferrooxidans peuvent croître à une température de 10 à 40°C avec un optimum de croissance à 32°C. De plus, ces micro-organismes ont besoin de suppléments alimentaires: azote ammoniacal, phosphore, sulfate et magnésium (fixation CO) ainsi que des oligo-éléments présents dans leur milieu. Ils sont en mesure de fixer l'azote selon Mackintosh (1978). La sporulation chez T. ferrooxidans n'a pas encore été observée (Harrison, 1984).

La lixiviation bactérienne consiste à la mise en solution des métaux (liés aux fractions solides) par le métabolisme des micro-organismes et/ou indirectement par les produits de leur métabolisme. Les bactéries T. ferrooxidans sont en mesure d'effectuer l'oxydation de composés inorganiques par deux processus: voie directe et voie indirecte (Silverman, 1967; Landesman et al., 1966; Tuovinen et Kelly, 1974).

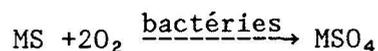
## 2.2 MÉCANISMES D'OXYDATION DES COMPOSÉS INORGANIQUES

### 2.2.1 Voie directe

Lors du processus de lixiviation directe l'espèce T. ferrooxidans s'attaque aux minéraux sulfureux et les oxyde à l'aide de leur système enzymatique (Tuovinen et Kelly, 1974, Torma, 1971). L'attachement est sélectif et se fait sur certains sites du minerai (Duncan et Drummond, 1973). La membrane cellulaire contient de nombreux composés spécifiques (cytochromes) de la chaîne de transport d'électrons (Brierley, 1978) qui sont responsables du mécanisme

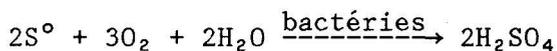
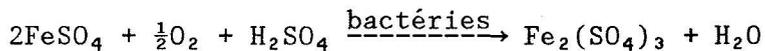
d'oxydation. En effet, les électrons relâchés par la réaction d'oxydation sont transportés à travers un système protéinique de la membrane cellulaire (cytochromes) jusqu'à l'atome d'oxygène pour former de l'eau. Ce transfert d'électrons fournit l'énergie (emmagasiné sous forme d'ATP) nécessaire à la bactérie pour son métabolisme.

L'impact des micro-organismes sur le minerai est influencé par la nature chimique du cristal et la phase aqueuse l'entourant. La réaction suivante se produit lorsque les conditions sont favorables (Leathen et al., 1956; Torma, 1971):



le M représente le métal.

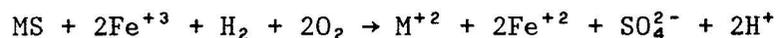
Par exemple, dans le cas de la pyrite;



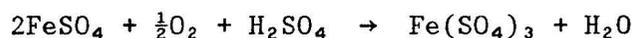
### 2.2.2 Voie indirecte

La lixiviation indirecte comprend l'oxydation, par les bactéries, du fer ferreux en fer ferrique (Leathen et al., 1956; Tuovinen et Kelly, 1974). Le fer ferrique joue le rôle de l'agent oxydant sur le minéral (pyrite) ou les sulfures métalliques. Le cycle se poursuit: en oxydant les sulfures de métaux, le fer ferrique redevient fer ferreux et les bactéries interviennent à nouveau.

Dans une première étape, il y a une interaction entre le fer ferrique déjà présent dans le milieu et les minéraux sulfureux (CuS, ZnS, pyrite: FeS<sub>2</sub>, chalcopyrite; CuFeS<sub>2</sub>). L'action du fer ferrique sur les sulfures métalliques se déroule selon la réaction suivante (Lundgren et Silver, 1980):



Ensuite, il y a régénération du fer ferrique par les bactéries:



Cette réaction est naturelle à la suite de l'oxydation par l'air du minéral (ou sulfures de métaux) mais elle est vraiment lente. Le taux d'oxydation de la pyrite, sans participation des bactéries, s'élève à  $1.32 \times 10^{-6}$  g Fe/L/hr à 31°C et pH = 2.2. La participation de l'espèce T. ferrooxidans permet d'accélérer la réaction d'oxydation à un rythme 500 000 fois plus rapide qu'en leur absence (Lacey et Lawson, 1970).

Lors du processus d'oxydation par voies directe ou indirecte, l'acidité du milieu est maintenue par l'oxydation du fer, du soufre et des sulfures métalliques, par la mise en solution des ions carbonatés et par la décomposition du fer ferrique par l'eau. En effet, ces réactions génèrent de l'acide sulfurique ou tout simplement des ions hydrogènes. La lixiviation des métaux par les bactéries est très complexe. Les connaissances comportent des lacunes sur la génétique de ces bactéries et sur le mécanisme exact impliqué dans l'oxydation des minéraux. Les prochains paragraphes étudieront le rendement bactérien obtenu par divers chercheurs travaillant avec la l'espèce T. ferrooxidans en croissance sur différents substrats ainsi que les paramètres affectant l'efficacité de l'oxydation.

### 2.3 TAUX DE CROISSANCE

Le taux maximum de croissance spécifique ( $\mu_m$ ) dépend de la concentration en substrat (fer ferreux et/ou soufre (Brierley 1978, Chang et Myerson 1982)) ainsi que de la concentration bactérienne dans les phases soluble et solide. Le taux de croissance diminue avec la taille des particules de pyrite et la concentration des substances solubles (sulfures). En fait, le taux de croissance sur le fer ferreux suit la cinétique de Monod (1949):

$$\mu = \frac{\mu_m S}{K_s + S}$$

$$\text{où } \mu = \frac{1}{X} \frac{dX}{dt}$$

avec  $\mu$  = taux spécifique de croissance en  $h^{-1}$

$\mu_m$  = taux spécifique maximum de croissance en  $h^{-1}$

S = concentration de substrat en mM

$K_s$  = concentration du substrat qui correspond à  $\frac{1}{2} \mu_m$

X = concentration des micro-organismes en g/L ou ind/ml

t = temps en  $h^{-1}$

Le taux de croissance (tableau 2.1) est affecté par des facteurs tels que le pH, la température et le substrat. Ainsi, le taux de croissance est plus rapide sur des substrats à base de sulfures métalliques. Les bactéries ont, évidemment, une meilleure performance lorsqu'elles atteignent les conditions optimales discutées dans la section 2.1.

Le temps de dédoublement des bactéries varie selon le type de substrat sur lequel elles croissent. Ainsi, sur la chalcopryrite, il est de 12.5 hr (Mishra et al., 1986), tandis que sur le thiosulfate, il est de 8.5 à 13 heures (Tuovinen et Kelly, 1974). Concernant la pyrite, le temps de dédoublement est de 8 heures (Mishra et al., 1986).

#### 2.4 TAUX D'OXYDATION

La vitesse avec laquelle le fer ferreux est transporté à travers la membrane cellulaire influence le taux d'oxydation ainsi que le taux de croissance des bactéries (Lacey et Lawson, 1970). L'espèce T. ferrooxidans a besoin de sulfates pour permettre l'oxydation du fer (Tuovinen et al., 1971a). Mais, à des concentrations trop élevées, on assiste à une inhibition de l'oxydation (Lazaroff, 1977).

Les bactéries peuvent, selon certains auteurs (Espejo et Romero, 1987), utiliser les deux substrats ( $\text{Fe}^{+2}$  et soufre élémentaire) simultanément. Par contre, d'autres chercheurs (Landesman et al., 1966) soutiennent qu'une période d'adaptation est nécessaire pour passer du soufre au fer ferreux et inversement. Il y aurait une utilisation préférentielle du fer par rapport au soufre (Landesman et al., 1966). D'une façon générale, il est préférable de prévoir une période d'adaptation lorsque l'on désire changer de substrats afin d'éviter une phase d'attente trop longue avant l'oxydation. La période d'adaptation de l'espèce T. ferrooxidans peut se situer aux alentours d'une huitaine de jour (Kargi, 1982).

Le tableau 2.1 présente les résultats de rendements bactériens obtenus par différents chercheurs, le rendement bactérien est égal à:

$$Y_{XS} = \frac{dX}{dS}$$

Selon les conditions d'opération (procédé, pH, température) et le substrat utilisé, le rendement bactérien est sujet à des variations. On abordera plus en détail, dans la prochaine section, les facteurs responsables de ces variations.

## 2.5 PARAMÈTRES AFFECTANT LE TAUX D'OXYDATION

Lorsque les conditions optimales de croissance des bactéries sont rencontrées (section 2.1), plusieurs paramètres peuvent venir influencer le procédé de lixiviation bactérienne et en modifier l'efficacité. De plus, certaines substances ou métaux sont toxiques pour les bactéries.

Tableau 2.1: Paramètres cinétiques des T. ferrooxidans en croissance sur différents substrats.

Substances	Auteur	Conditions d'opération Température pH (°C)		Taux maximum de croissance spécifique $\mu_{max}$ (hr <sup>-1</sup> )	Rendement bactérien (Ysr) (kg M.S./Kg subst./Hr)**
FeSO <sub>4</sub>	Kelly et Jones ('70)	30	1.6	0.143	0.002 (1)
	Lacey <u>et al.</u> ('70)	31	2.4	0.20	— (1)
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	Chang <u>et al.</u> ('82)	28	2.0	0.109	— (2)
	Guay <u>et al.</u> ('75)	28	2.3	—	— (1)
FeS <sub>2</sub> (pyrite)	Chang <u>et al.</u> ('82)	28	2.0	0.12 à 0.22	0.070 (2)
	Hoffmann <u>et al.</u> ('81)	28	2.1	0.22	0.075 (2)
	Huber <u>et al.</u> ('84a)	28	2.0	0.060 (*)	0.044 (2)
Chalcopyrite	Mishra <u>et al.</u> ('86)	28	1.6	0.08	— (2)
Sulfures métalliques					
ZNS	Gormely <u>et al.</u> ('75)	—	—	> 0.1038	0.070 (1)
PbS	Tomizuka <u>et al.</u> (ds Kuber '84a)	—	—	0.10	— (1)
Composés de soufre					
S <sup>o</sup>	Espejo et Romero ('87)	28	1.6	0.020 à 0.028	— (2)
Tetrathionate	Eccleston <u>et al.</u> ('78)	30	2.5	0.092 (*)	0.041 (2)
	Tuovinen et Kelly ('74)	30	2.5	0.050	0.032 (2)
Thiosulfate	Tuovinen et Kelly ('74)	30	3.6	0.043	0.037 (2)

\* : ( $\mu$ ) taux de croissance spécifique

\*\* : (1) système en continu

(2) système discontinu (batch)

### 2.5.1 Le pH

À un pH supérieur à 3, les bactéries ne semblent pas être capable d'initier une croissance sur le fer ferreux mais lorsque celles-ci sont déjà adaptées et en croissance, un pH initial plus grand que 3.4 ne les affecte pas (Brierley, 1978). Il est donc possible, avec une espèce adaptée, d'initier la lixiviation bactérienne dans les boues à un pH plus élevé (3.4 à 4.0); le processus abaisse, de lui-même, le pH par la suite. La quantité d'acide utilisée est moindre; ce qui diminue les coûts d'opération.

### 2.5.2 Potentiel d'oxydo-réduction (POR)

Le POR permet d'estimer la tendance du milieu à donner ou à recevoir des électrons. Le procédé de lixiviation (oxydation indirecte) est donc influencé par les valeurs de POR rencontrées dans le médium entourant les bactéries (Lundgren et Silver, 1980; Wong et Henry, 1983). De plus, l'oxydation du fer ferreux par l'espèce T. ferrooxidans augmente le POR. Les valeurs de POR déjà observées lors de l'oxydation des sulfures métalliques se situaient entre +220 et +515 Mv (Sakaguchi et al., 1976 dans Lundgren, 1980).

### 2.5.3 Acides organiques

La plupart des acides organiques sont nuisibles pour l'oxydation du fer ferreux et pour la viabilité de la cellule en générale (Alexander et al., 1987). Les acides agissent (Tuttle et Dugan, 1976):

- 1) directement sur le système enzymatique responsable de l'oxydation du fer ferreux;
- 2) chimiquement avec le  $Fe^{+2}$  à l'extérieur de la cellule;
- 3) en détruisant, de façon non sélective, l'enveloppe de la cellule ou de la membrane.

Les acides organiques inhibent la chaîne respiratoire (Alexander et al., 1987). Plus spécifiquement, le site d'inhibition des acides se trouve sur l'atome d'oxygène des cytochromes (lieu de transfert des électrons lors de l'oxydation). La sensibilité de l'espèce T. ferrooxidans face aux acides organiques est proportionnelle à la concentration de l'acide; à pH acide, la toxicité augmente.

L'espèce T. ferrooxidans est résistante aux cations mais peu aux anions (Alexander et al., 1987). En effet, le nitrate ( $NO_3^-$ ) empêche la croissance de la bactérie T. ferrooxidans à 6.7 g/l, même si l'oxydation ne semble pas être affectée (Brierley, 1978). Par contre, l'ion sulfate ( $SO_4^{2-}$ ) semble être impliqué dans l'oxydation du  $Fe^{+2}$ ; il est en fait, l'anion le moins inhibiteur (Lazaroff, 1977; Ingledew, 1982). C'est la raison pour laquelle l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) est utilisé pour abaisser le pH à des niveaux viables pour les bactéries (1.8 à 3.0).

#### 2.5.4 Métaux lourds

En général, l'espèce T. ferrooxidans est très tolérante aux métaux lourds. La présence de cations métalliques peut augmenter la période de latence (avant

l'oxydation) (Tuovinen, 1971b). Cette phase de latence, causée par les métaux lourds, serait explicable par:

- 1) ré-arrangement enzymatique qui consiste en quelque sorte à un système de protection, de survie.
- 2) temps nécessaire à la sélection naturelle des individus (bactéries) capables de tolérer cette concentration en cations métalliques.

Les mécanismes de tolérance envers les cations métalliques sont plus efficaces que pour les anions métalliques. En effet, ceux-ci rentrent plus librement dans la cellule et perturbent le métabolisme interne (Tuovinen, 1971b). La tolérance de la bactérie T. ferrooxidans envers les cations dépend de la capacité à expulser ces cations de sa structure interne. Le degré de tolérance varie selon l'espèce de la bactérie. Le tableau 2.2 fait part des résultats obtenus par Tuovinen et Kelly (1974) et par Tuovinen (1971b).

Le Cu, le Ni et l'U inhibent la croissance des bactéries en altérant les enzymes et/ou la production d'ATP et NADH de la cellule (Tuovinen, 1971b). Selon Sugio et Wada (1986), le  $\text{Cu}^{+2}$  à des concentrations de 1  $\mu\text{M}$ , 10 $\mu\text{M}$  et 100 $\mu\text{M}$  inhibe la croissance des bactéries (substrat soufre) de 25%, 86% et de 98% respectivement. La tolérance des bactéries envers les métaux se présente dans l'ordre suivant (Tuovinen, 1971b):

Zn > Ni > Co > Mn > Al > Cu > U > Ag > Se > Te > Ag > Mo

Le Mo est donc le métal le plus toxique pour T. ferrooxidans.

Tableau 2.2: Tolérance de T. ferroxidans envers les métaux lourds

Métaux	Tolérance	Inhibition
Aluminium (Al)	0.37 M	50 à 100 mg/L
Argent (Hg)		50 à 100 mg/L
Arsenic (Hr)		50 à 100 mg/L
Borate (Bo)		50 à 100 mg/L
Cobalt (Co)	0.17 M	
Cuivre (Cu)	0.16 M (10g/L)	0.1 à 1 M
Magnésium (Mg)	0.18 M	
Mercure (Hg)		$5 \times 10^{-4}$ mM
Molybdate (Mo)		< 5 mg/L
Nickel (Ni)	0.17 M	
Selenium (Se)		50 à 100 mg/L
Tellure (Te)		50 à 100 mg/L
Uranium (U)		0.1 à 1 M
Zinc (Zn)	0.15 M	

#### 2.5.5 Taux d'oxygénation

Une oxygénation excessive entraîne une diminution de 70% dans la performance de l'enzyme oxydase  $Fe^{+2}$  (Ingledeu, 1982). De plus, une altération réversible dans la morphologie cellulaire est observée. Le polymorphisme rencontré chez l'espèce T. ferrooxidans a déjà été étudié par divers groupes de chercheurs (Dugan et Lundgren, 1965; Tuttle et Dugan, 1976); les mensurations de la cellule peuvent effectivement changer et adopter une forme plus ronde (0.5 à 0.7  $\mu m$  de long par 0.3 à 0.4  $\mu m$  de large) ou encore une forme sphérique ou ovale (1.6 à 1.7  $\mu m$  de long par 0.3 à 0.7  $\mu m$  de large).

#### 2.5.6 Inhibition du fer ferrique

Une concentration trop élevée de fer ferrique de 11 g/L (Kelly et Jones, 1978) et/ou de 0.17 à 0.84 g/L (Wong et Henry, 1983) inhibe l'oxydation du fer en occupant les sites de transport du fer ferreux (Duncan et Drummond, 1973). Le résultat est donc que les bactéries T. ferrooxidans ne peuvent plus effectuer une conversion optimale du fer ferreux.

#### 2.5.7 Attachement et taille des particules

Pour certains chercheurs (Duncan et Drummond, 1973; Silverman, 1967; Mishra et al., 1986) l'attachement des bactéries à la pyrite est une étape essentielle pour initialiser l'oxydation du fer. Les bactéries T. ferrooxidans ne s'attaquent pas à toute la surface du minéral. Il semble que des agents actifs dispersés à la surface du grain de pyrite attirent les bactéries de façon sélective (Duncan et Drummond, 1973). En effet, l'association bactérie-minéral

semble plus chimique que physique. On retrouve  $1.2 \times 10^{10}$  sites d'attachement par mètre carré de pyrite et chaque bactérie occupe  $86 \mu\text{m}$  carré (Kelly et Jones, 1978). Il y aurait deux types de sites d'attachement (Chang et Myerson, 1982):

- 1) sites actifs; taux de croissance rapide, adsorption préférentielle des bactéries
- 2) sites inactifs; taux de croissance lent

L'efficacité du contact physique des bactéries T. ferrooxidans avec le minéral dépend de la nature chimique de la phase aqueuse et solide du cristal (Lundgren, 1980). La concentration des bactéries en solution est proportionnelle à celle des bactéries attachées sur la paroi du minéral (Chang et Myerson, 1982). L'attachement des bactéries est aussi nécessaire lors de l'oxydation du soufre élémentaire (adsorption et colonisation des sites) (Espejo et Romero, 1987). Seules les bactéries attachées au soufre se multiplient, les autres présentes dans la solution ne semblent pas être en mesure de se reproduire. Pour d'autres chercheurs (Lundgren, 1980; Chang et Myerson, 1982), si la concentration bactérienne est assez élevée autour du minéral, l'attachement directe n'est pas primordial pour l'oxydation. La grosseur des particules de pyrite ou de soufre est très importante (Silverman, 1967; Espejo et Romero, 1987). Plus la taille des particules est petite, plus le taux d'oxydation est rapide jusqu'à une limite où l'effet de la taille est moins influente (Chang et Myerson, 1982). La diminution de la taille des particules augmente la surface par unité de masse et, par le fait même le taux de lixiviation (Torma et al., 1972). La taille optimale pour les particules varie selon les différents groupes de chercheurs soit:

- plus petite que 43 $\mu$ m, Hoffmann et al., 1981
- plus petite que 100  $\mu$ m, Huber et al., 1984b
- de 417 à 147  $\mu$ m, Kargi 1982
- de 400 mesh (< 43  $\mu$ m), Landerman et al., 1966

Le taux d'oxydation du tetrathionate et du thiosulfate dépend du pH (2.5) comme dans le cas de la pyrite, et de la concentration du substrat. L'inhibition des bactéries apparaît à des concentrations de 50 mM de tetrathionate et 10 à 60 mM (pH = 2.0) de thiosulfate (Eccleston et Kelly, 1978; Hurtado et al., 1987).

#### 2.5.8 Autres paramètres

L'âge de l'inoculum et la composition du substrat influencent le taux de lixiviation (Hoffmann et al., 1981). Une période d'adaptation de l'espèce T. ferrooxidans au substrat utilisé (pyrite, soufre, sulfures métalliques) permet de diminuer la période de latence de 1 à 5 jours et même moins (Hoffmann et al., 1981). Le contenu en carbonate du milieu compromet, à faible pH, l'efficacité économique du procédé. De plus, la température, les besoins nutritionnels ainsi que le taux de dioxyde de carbone sont autant de facteurs dont il faut tenir compte lors de l'optimisation du système (Bosecker et Kursten, 1978). Une concentration élevée en CO<sub>2</sub> favorise la croissance des bactéries; optimum enregistré à 640 mg/L/hr, le taux normal de l'air étant 360 mg/L/hr (Torma et al., 1972). La solubilité du dioxyde de carbone diminue avec l'acidité, il peut donc devenir limitant. Selon Torma et al. (1972), l'insuffisance en carbone est causée par un problème de transfert des gaz à travers le minerai. De plus, la matière organique diminue la tension de surface entre le liquide de lessivage et les bactéries, par conséquent, diminue l'efficacité de l'espèce T. ferrooxidans à la lixiviation.

Le rapport N/P doit être aux alentours de 90:1 afin d'optimiser le procédé de lixiviation. Le taux de régénération du fer ferrique est l'étape limitante de l'oxydation. Fait important, en ajoutant du fer ferreux, on peut ainsi augmenter le taux d'oxydation des sulfures métalliques (Guay et al., 1975).

## 2.6 COEXISTENCE BACTÉRIENNE DANS LA LIXIVIATION BACTÉRIENNE DANS LES BOUES RÉSIDUAIRES

Les bactéries vivent dans un environnement (minier, boues résiduares) où il est possible de retrouver d'autres espèces bactériennes. En effet, au cours des expériences effectuées sur l'espèce T. ferrooxidans les chercheurs ont découvert et isolé des bactéries ayant des caractéristiques différentes de l'espèce T. ferrooxidans: Thiobacillus thiooxidans, Thiobacillus acidophilus, Leptospirillum ferrooxidans et Acidiphilum cryptum pour ne nommer que les plus importantes (Tyagi et Couillard, 1988). Les prochains paragraphes décrivent brièvement leurs caractéristiques ainsi que leur source d'énergie respective.

À titre d'information, il est bon de rappeler que les bactéries chemolithotrophes tirent leur source d'énergie à partir de l'oxydation des composés inorganiques. De plus, les bactéries autotrophes vont puiser leur carbone dans le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) tandis que les hétérotrophes utilisent les composés organiques pour puiser leur énergie et leur carbone (Couillard, 1987). Les bactéries en co-existence avec l'espèce T. ferrooxidans doivent, pour supporter cette environnement, être acidophiles, aérobies et mésophiles, par contre, leur source d'énergie diffère ainsi que leur morphologie.

La bactérie T. thiooxidans a été isolée par Warksman et Joff en 1922 (Harrison, 1984). Elle mesure de 1.0 à 2.0  $\mu\text{m}$  de long par 0.5 de large, elle appartient au groupe des Gram-négatifs et se déplace à l'aide d'un flagelle. C'est une bactérie chemolithotrophe qui oxyde les composés de soufre (thiosulfate et soufre élémentaire) mais pas les composés de fer. L'espèce T. thiooxidans couplée avec l'espèce T. ferrooxidans, permet d'obtenir un meilleur rendement en présence de composés tels que les sulfures métalliques. En effet, leur action est plus immédiate (oxydation du soufre) ce qui génère un abaissement de pH propice pour l'espèce T. ferrooxidans. Celles-ci deviennent par la suite les principales intervenantes dans le procédé de lixiviation.

La bactérie T. acidophilus (Guay et al., 1977) mesure 0.5 à 0.8  $\mu\text{m}$  par 1.0 à 1.5  $\mu\text{m}$ . Cette bactérie, autotrophe facultative, tire son énergie de l'oxydation du soufre et de composés organiques (D-glucose, D-galactose, D-fructose, etc). Aucune période d'adaptation ne semble nécessaire pour passer d'un substrat à un autre. Elle se trouve souvent dans l'entourage des bactéries T. ferrooxidans. Cette co-habitation est bénéfique car elle permet de diminuer l'effet inhibiteur du glucose chez l'espèce T. ferrooxidans. Les bactéries T. acidophilus maintiennent un taux maximum de croissance spécifique ( $\mu\text{m}$ ) de 0.008 à 0.086/hr et un temps de dédoublement de 8 à 85 heures (variation causée par le type de substrat utilisé) (Harrison, 1984).

Les bactéries L. ferrooxidans (Hutchins et al., 1986), en forme de longs bâtonnets courbés, sont très mobiles. Étant des bactéries chemolithotrophes autotrophes, elles puisent leur énergie du sulfate ferreux ainsi que de certains composés de soufre (pyrite, sulfures métalliques). Leur taux de croissance est plus lent que chez les bactéries T. ferrooxidans.

Enfin, les bactéries A. cryptum (Harrison, 1984), de Gram-négatif, se retrouvent sous forme de bâtonnets. Elles sont considérées comme ayant une mobilité partielle. Leur source d'énergie provient généralement de l'oxydation de composés organiques et du citrate parfois aussi de composés de soufre. Ces bactéries sont les contaminants les plus communs de l'espèce T. ferrooxidans. En effet, ces bactéries (A. cryptum) se nourrissent des pyruvates, déchets métaboliques de l'espèce T. ferrooxidans qui en trop grande quantité peuvent inhiber leur croissance.

En résumé, dans un milieu naturel (non-stérilisé), les bactéries T. ferrooxidans co-habitent avec d'autres micro-organismes. Cette association peut, dans certains cas, être bénéfique. Malheureusement, l'interaction des autres bactéries sur l'espèce T. ferrooxidans n'est pas encore bien connu (Brierley, 1978; Harrison, 1984). Des recherches sont nécessaires afin d'éclaircir les relations existant entre ces divers micro-organismes.

## **CHAPITRE 3**

### **Phase expérimentale**

### 3.0 PHASE EXPÉRIMENTALE

#### 3.1 OBJECTIFS

Cette étude vise à trouver un substrat économique pour le procédé de lixiviation bactérienne des métaux lourds dans les boues résiduaires anaérobies. Pour ce faire, le substrat normalement utilisé pour assurer la croissance bactérienne dans les boues soit le sulfate ferreux grade commercial-laboratoire ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) a été substitué par des produits moins onéreux provenant généralement de résidus miniers ou de procédés industriels. Afin d'évaluer leur rendement, ces substrats à base de fer ferreux ou de sulfures métalliques ont été testés dans le procédé de lixiviation. Le choix des substrats de substitution a été effectué selon les critères suivants:

- économie et disponibilité (distance, transport, quantité en tonne) du produit;
- contenu suffisant en substrat par poids de produit pour les besoins énergétiques des bactéries;
- efficacité dans le rendement du procédé de lixiviation des métaux lourds:
  - effet positif sur le pH et potentiel redox ou le potentiel d'oxydo-réduction (POR),
  - solubilisation optimale des métaux lourds,
  - et accroissement ou maintien de la population bactérienne;
- danger de contamination minimal pour la boue (addition de métaux lourds, inhibition chez les bactéries).

Les produits à l'essai sont:

- pyrite (minéral plus ou moins pur);
- résidu de la mine d'Aldermac (pyrite et pyrrotine), en Abitibi;
- liqueur d'acide usée ("spent acid solution"), résidu de la compagnie NL Chem Canada, Varenne;
- sulfate ferreux, résidus de la compagnie Sidbec-Dosco, Montréal.

Les principaux objectifs de cette recherche consistent à:

- 1- Etablir la possibilité de remplacer le substrat de sulfate ferreux commercial-laboratoire par les produits suivants: pyrite, résidus de mines (pyrite et pyrrotine), liqueur d'acide usée, sulfate ferreux résiduel;
- 2- Evaluer le rendement de solubilisation biologique des métaux lourds des boues anaérobies avec les substituts comme substrat pour les bactéries;
- 3- Évaluer le comportement générale de la lixiviation bactérienne sur le pH, le POR et la solubilisation des métaux lourds;
- 4- Obtenir une solubilisation biologique optimale au niveau des métaux lourds étudiés (Cu, Cr, Pb, Cd, Zn, Ni);
- 5- Déterminer la disponibilité du substrat de remplacement (coût, quantité);
- 6- S'assurer que la composition du substrat de remplacement évite toute contamination de la boue.

## 3.2 MONTAGE EXPÉRIMENTAL

### 3.2.1 Matériel

Les expériences de lixiviation bactérienne des métaux lourds, dans les boues anaérobies, ont toutes été effectuées dans des erlenmeyers de 500 ml, agités à 200 rpm (pour fournir l'aération nécessaire) et chauffés (28°C) à l'aide d'un incubateur-agitateur de marque Gallenkamp (modèle 26, New Brunswick Scientific Co. Inc., N.Y.). Afin d'évaluer le pourcentage de solubilisation des métaux obtenu en fonction du temps suite à la lixiviation bactérienne avec différents substrats, des échantillons de 10 ml ont été prélevés à chaque jour dans les erlenmeyers pour recueillir, après centrifugation, la partie liquide qui contient les métaux solubilisés. Ce pourcentage de solubilisation des métaux est calculé à l'aide d'un bilan entre la quantité des métaux totaux (contenus dans les boues et dans le substrat) et celle des métaux solubilisés. De plus, des données de pH et de POR (prises respectivement avec une électrode de verre et une électrode de platine branchées toutes deux sur un pHmètre modèle 805 MP de Fisher) sont nécessaires afin de suivre l'évolution de la lixiviation bactérienne.

Tous les matériaux (erlenmeyers, béchers, etc.) mis en contact avec la boue traitée sont en verre ou en plastique. Ils ont été lavés, trempés à l'acide nitrique 15% et rincés trois fois à l'eau bi-distillée avant utilisation. La boue anaérobie utilisée provient de la station d'épuration des eaux de la ville Deux-Montagnes, Québec. Pour fin d'analyse des métaux lourds totaux (Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn), la boue totale (parties solide et liquide) a été attaquée avec de l'acide nitrique concentré et de l'acide fluorhydrique 49% afin de libérer les

métaux emprisonnés dans la matière organique et inorganique. L'analyse des métaux totaux retrouvés dans la boue digérée a été effectuée à l'aide de la spectrophotométrie à absorption atomique suivant les recommandations du manuel "Standard method for examination of water and wastewater" (APHA, 1985). L'analyse de cette boue est fournie au Tableau 3.1. De plus, les minéraux ou liquide utilisés comme substrats ont aussi été soumis à une analyse des métaux lourds. L'analyse des métaux lourds pour ces produits (liquide inclu) est fournie au Tableau 3.2.

### 3.2.2 Milieu de culture

La souche ATCC 23270 de T. ferrooxidans s'est développée et a été maintenue en vie dans des éprouvettes contenant le médium 9K formé de 70% de solution A et de 30% de solution B (Silverman et Lundgren, 1959; Lacey et Lawson, 1970):

#### SOLUTION A

sulfure d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.14 g
chlorure de potassium KCl	0.07 g
orthophosphate de potassium et d'hydrogène $\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.36 g
sulfure de magnésium $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.36 g
nitrate de calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0.01 g
acide sulfurique $\text{H}_2\text{SO}_4$ (10N)	0.50 ml
eau distillée	500 ml

Tableau 3.1: Analyse des métaux lourds contenus dans les boues résiduaire anaérobiques.

Métaux lourds	Concentration		Normes Obligatoires Boues (mg/kg)*
	(mg/L)	(mg/kg)	
Cd	(1) 0.11	3.7	20
	(2) 0.12	4.0	
Ni	(1) 0.92	30.57	120
	(2) 0.81	27.00	
Pb	(1) 6.27	209	500
	(2) 5.33	178	
Cr	(1) 1.42	47.4	500 à 1 000
	(2) 1.26	42.0	
Cu	(1) 27.44	916	500 à 1 000
	(2) 25.30	843	
Zn	(1) 23.16	775	1 850
	(2) 20.35	678	

(1) Première boue (exp. 1-2-3)

(2) Deuxième boue (exp. 4-5)

(\*) Webber et al., 1983

Tableau 3.2 Analyse des métaux lourds contenus dans les substrats.

Substrat	Cu	Zn	Pb (ppm)	Ni	Cr	Cd	Mn
Pyrite (FeS <sub>2</sub> )	55.12	42.6	10	21.34	50.55	0	--
Résidus Aldermac	1 544.6	2 513.0	42.4	4.1	95.6	6.79	--
Liqueur acide (résidu de NL Chem, Canada, Varenne)	0	2.54	0.27	2.71	65.0	0	--
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (résidu de Sidbec-Dosco, Montréal)	2.7	282.4	8.8	29.2	3.8	0	1 488
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (commercial- laboratoire)	traces						

## SOLUTION B

sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (14.75%)

Le pH final du milieu est de 2.4 et la culture est incubée aérobiquement à 23°C. Les bactéries (1 ml d'inoculum) sont transférées une fois par semaine dans 10 ml du milieu frais et incubées de nouveau à 23°C. La population de T. ferrooxidans se situe aux alentours de  $1 \times 10^6$  bactéries/ml.

### 3.3 MÉTHODE EXPÉRIMENTALE

#### 3.3.1 Protocole

##### 3.3.1.1 Acclimatation de l'espèce T. ferrooxidans à la boue

Les bactéries ont besoin d'une période d'acclimatation (Landesman et al., 1966; Kargi, 1982). Dans un erlenmeyer de 500 ml, 30 ml de solution B et 70 ml de solution A y sont ajoutées et 10 ml d'inoculum y est transféré. L'erlenmeyer est placé dans l'incubateur-agitateur à 200 rpm et 28°C. A chaque jour pendant 10 jours, 5 ml de boue anaérobie non stérilisée est ajoutée afin d'y acclimater graduellement les bactéries. Une baisse de pH, une élévation du POR de la boue et une élévation de population dénombrée à l'aide d'une lame Petroff-Hausser sont des indices sur le succès de l'opération. La Figure 3.1 montre les différentes étapes d'acclimatation de T. ferrooxidans à la boue.

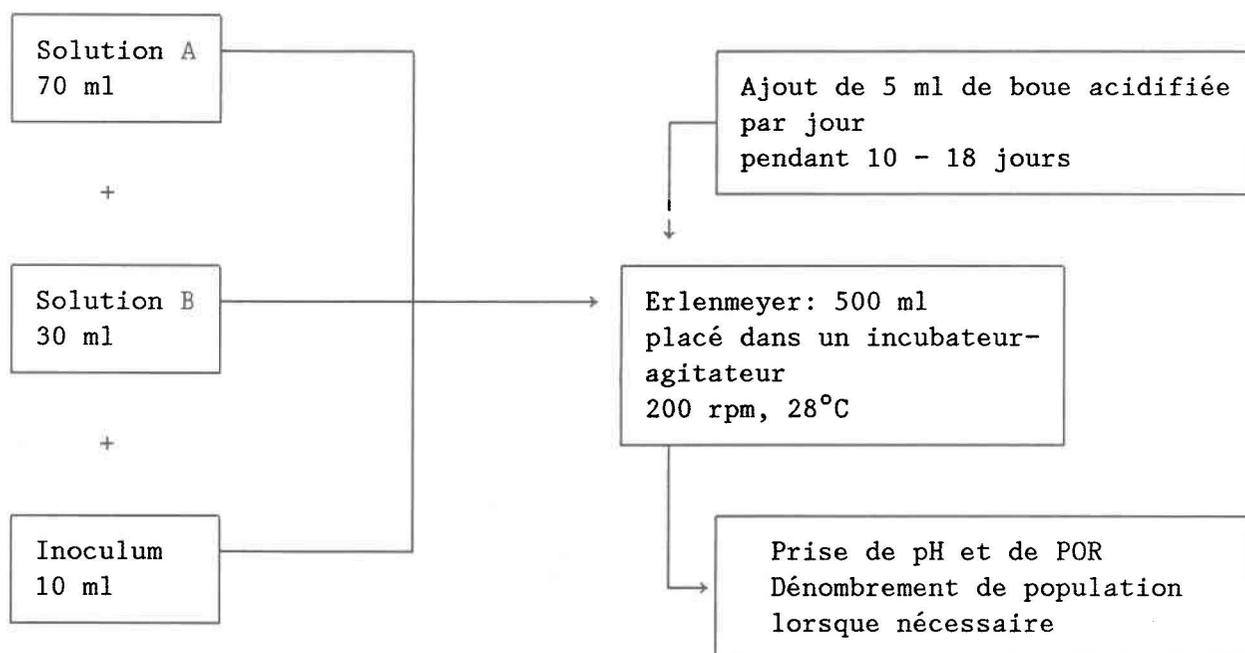


Figure 3.1: Acclimation de Thiobacillus ferrooxidans à la boue

### 3.3.1.2 Acclimatation aux différents substrats

L'acclimatation des bactéries aux différents substrats (pyrite, résidus miniers, liqueur d'acide et sulfate ferreux résiduel) est réalisée d'une manière relativement semblable à l'acclimatation des bactéries à la boue. Un volume de 90 ml de boue non stérilisée et acidifiée à l'aide d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  à 5%) jusqu'à un pH de 4.0 (favorise la croissance bactérienne) et 10 ml d'inoculum (bactéries acclimatées à la boue anaérobie, Figure 3.1) sont mis dans un erlenmeyer de 500 ml. L'utilisation de l'acide sulfurique ( $HNO_3$  et  $HCl$  étant toxiques) pour acidifier la boue, est très avantageuse de par son faible coût (122\$/tonne). Le substrat à l'étude est rajouté à chaque jour en quantité prédéterminée afin d'y acclimater les bactéries de façon graduelle. Comme pour la boue, aucune stérilisation n'est effectuée sur les substrats. La période d'acclimatation est de 8 à 10 jours en moyenne (Kargi, 1982). Le pH, le POR ainsi que le dénombrement de la population, sont notés chaque deux jours ou lorsque nécessaire. Le comportement du pH et du POR devient un indice du succès de l'acclimatation. Une baisse de pH et une élévation du POR constantes sont annonciatrices d'une bonne acclimatation des bactéries au substrat. La Figure 3.2 montre les étapes d'acclimatation de l'espèce T. ferrooxidans aux différents substrats.

### 3.3.1.3 Lixiviation des métaux

Toutes les expériences ont été effectuées en système discontinu dans des erlenmeyers de 500 ml. La boue utilisée est avant tout acidifiée avec de l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) jusqu'à un pH de 4.0 afin de favoriser la croissance bactérienne. A noter que pour l'expérience 1, la boue fut acidifiée après l'ajout de l'inoculum. Comme les bactéries semblaient affectées par le transfert

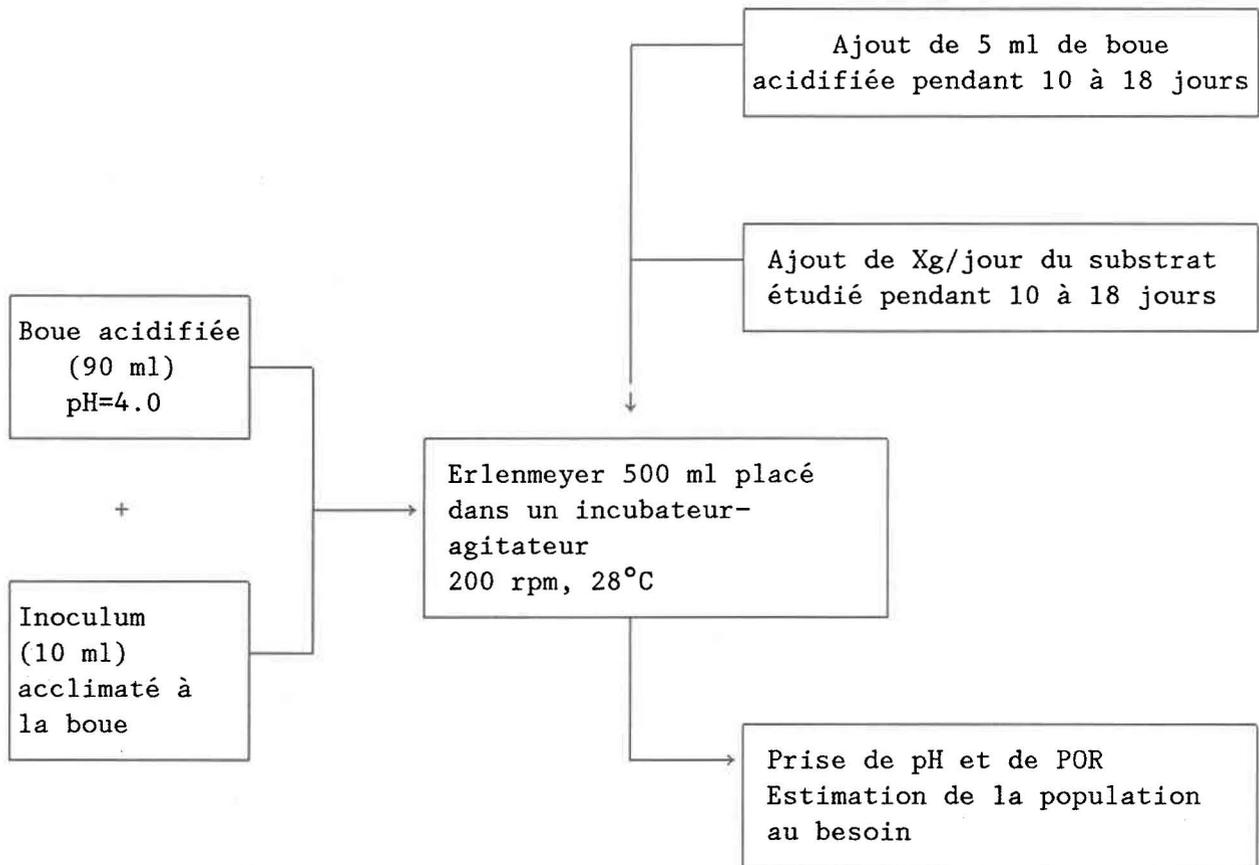


Figure 3.2: Acclimatation de *Thiobacillus ferrooxidans* aux différents substrats

de l'inoculum (pH=2.0) à la boue (pH=7.0), la méthode d'acidification fut rectifiée. La boue et l'inoculum (10%) sont préparés et mis dans un erlenmeyer. Le dénombrement initial de la population de T. ferrooxidans est évalué à  $5-8.0 \times 10^7$  ind/ml. Selon l'expérience en cours, le substrat à l'étude est ajouté. L'erlenmeyer est ensuite placé, pour le temps de l'expérience, dans l'incubateur-agitateur à 200 rpm et à 28 degrés celcius. A chaque jour, de l'eau bi-distillée est ajoutée afin de suppléer à la perte d'eau par évaporation.

Les diverses étapes effectuées lors de ces expériences sont montrées à la Figure 3.3 et décrites ci-dessous:

Etape 1: Cette étape consiste à préparer des erlenmeyers avec des quantités variables du substrat à l'étude ainsi: boue anaérobie acidifiée + 10% d'inoculum + Xg de substrat. Un erlenmeyer sans substrat (témoin) est toujours préparé (boue + inoculum) afin de servir de contrôle et de comparer son rendement par rapport aux échantillons avec substrat. La quantité de substrat n'a pas toujours fait l'objet d'étude (expérience 2 et 5). Dans le cas contraire, la variation de la quantité de substrat permet d'établir quelle quantité produirait une baisse de pH et une solubilisation des métaux lourds satisfaisante et optimale. Par conséquent, de 2 à 8 erlenmeyers du même substrat (en quantité variable) peuvent être préparés dans le but de maintenir les mêmes conditions expérimentales pour fin de comparaison.

Etape 2: Le pH et le potentiel d'oxydo-réduction (POR) sont notés pour chaque erlenmeyer au début de l'expérience et au cours des jours que dure l'expérience (7 à 10 jours). Ces lectures sont prises après avoir compenser la perte d'eau par évaporation.

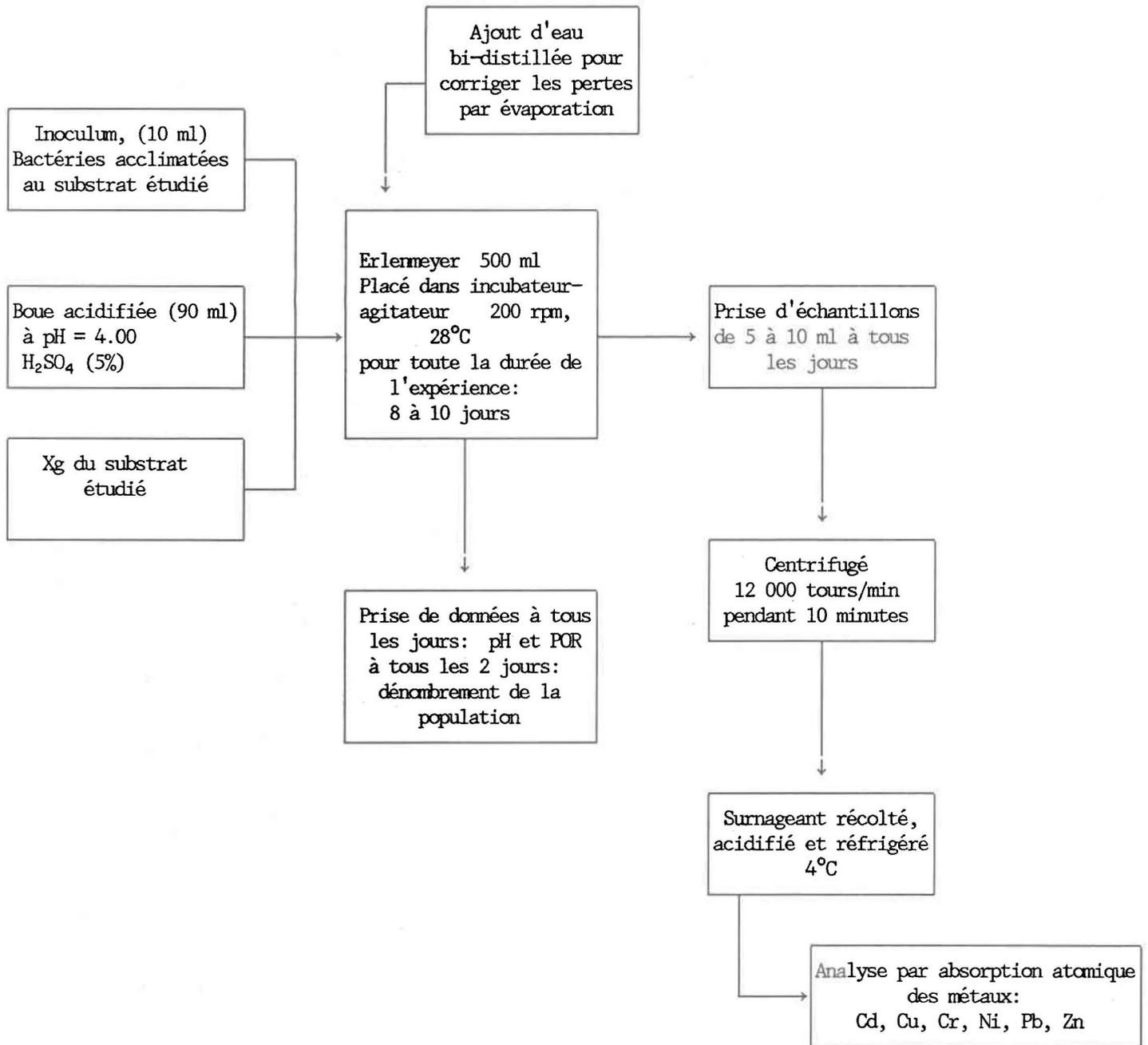


Figure 3.3: Différentes étapes de l'étude de la lixiviation bactérienne des métaux.

Etape 3: Un échantillon de 10 ml est prélevé dans chaque erlenmeyer en même temps que s'effectue la lecture du POR et du pH. Ces échantillons sont ensuite centrifugés à 12 000 rpm pendant 10 minutes afin de séparer le liquide du solide. Le surnageant est récolté, acidifié et réfrigéré à 4°C pour une analyse ultérieure des métaux lourds.

Etape 4: Le dénombrement initial de la population de T. ferrooxidans pour toutes les expériences est évalué entre 5 et 8 x 10<sup>7</sup> ind/ml. Le dénombrement de la population est faite régulièrement à chaque jour ou tous les deux jours pour chaque échantillon en cours. Un volume déterminé de l'échantillon (0.5 à 1 ml) est dilué dans de l'eau bi-distillée. Le dénombrement est fait à l'aide d'une lame Petroff-Hausser. L'évaluation de la population bactérienne est déterminée en effectuant la moyenne des bactéries T. ferrooxidans dénombrées sur une trentaine de carrés. Le facteur de dilution est ensuite calculé. L'identification des bactéries T. ferrooxidans s'est avérée très difficile et ambiguë (population bactérienne présente dans les boues étant trop hétérogène) affectant ainsi la validité des résultats du dénombrement de la population de T. ferrooxidans. Pour cette raison, les résultats de l'estimation de la population en fonction du temps (annexe C) ne sont pas considérés dans cette étude. Il est important de rappeler (voir section 1.2.3) que Schonborn et Hartmann (1978), Wong et Henry (1983; 1984a; 1984b) et Tyagi et Couillard (1986a; 1987a, 1988a) ont démontré que les T. ferrooxidans permettent de solubiliser les métaux dans les boues anaérobies et que, sans ces bactéries, le pourcentage de solubilisation des métaux est non significatif. Le dénombrement de la

Tableau 3.3: Description des échantillons préparés pour les différentes expériences.

No d'expérience	Code	Description
1	T	0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue (témoin)
	0.6 g	0.6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.0 g	1.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.4 g	1.4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.8 g	1.8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	2.0 g	2.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	2.4 g	2.4 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	2.8 g	2.8 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
2	T1	0 g de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) / 100 ml de boue (témoin)
	T2	0 g de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) / 100 ml de boue (témoin)
	B1	2.0 g de $\text{FeS}_2$ broyée / 100 ml de boue
	B2	2.0 g de $\text{FeS}_2$ broyée / 100 ml de boue
	NB1	2.0 g de $\text{FeS}_2$ non-broyée / 100 ml de boue
	NB2	2.0 g de $\text{FeS}_2$ non-broyée / 100 ml de boue
3	T	0 g de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) / 100 ml de boue (témoin)
	0.6	0.6 g $\text{FeS}_2$ / 100 ml de boue
	1.0	1.0 g $\text{FeS}_2$ / 100 ml de boue
	1.6	1.6 g $\text{FeS}_2$ / 100 ml de boue
	2.0	2.0 g $\text{FeS}_2$ / 100 ml de boue
	2.8	2.8 g $\text{FeS}_2$ / 100 ml de boue
	3.2	3.2 g $\text{FeS}_2$ / 100 ml de boue
4	T	0 g de substrat / 100 ml de boue (témoin)
	1.3 A	1.3 g d'Aldermac / 100 ml de boue
	1.7 A	1.7 g d'Aldermac / 100 ml de boue
	1.3 P	1.3 g de pyrite / 100 ml de boue
	1.7 P	1.7 g de pyrite / 100 ml de boue
	S1	3.5 ml de liqueur d'acide usée / 100 ml de boue
	S2	3.5 ml de liqueur d'acide usée / 100 ml de boue
5	0.7 C	0.7 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	1.6 C	1.6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial-laboratoire / 100 ml de boue
	0.7 R	0.7 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel / 100 ml de boue
	1.6 R	1.6 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel / 100 ml de boue
	2.0 R	2.0 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ résiduel / 100 ml de boue

population n'est pas essentiel. Il aurait certes permis d'évaluer la progression dans la croissance bactérienne et ainsi d'expliquer, en partie, certaines variations observées. Par contre, les paramètres tels que le pH, le POR et le pourcentage de solubilisation sont des indices du comportement bactérien. Il n'en demeure pas moins qu'il serait intéressant d'élaborer, à l'avenir, une méthode rapide et efficace qui permettrait d'estimer la population vivante des bactéries lors du procédé de lixiviation bactérienne dans les boues résiduaires. Le dénombrement de cette population vivante offrirait la possibilité de prévoir une baisse de rendement au niveau du procédé de lixiviation.

Le Tableau 3.3 présente la description des échantillons préparés pour les différentes expériences:

Expérience 1 - Optimisation du sulfate ferreux commercial-laboratoire.

L'expérience consiste à faire varier la quantité de sulfate ferreux dans 100 ml de boue afin d'optimiser le procédé de lixiviation au niveau du rendement et du coût.

Expérience 2 - Essai du substrat de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ): L'utilisation de la pyrite comme substrat pour les bactéries dans les boues résiduaires est testée. Les variations du pH et du POR en fonction du temps sont évaluées, de même que le rendement de solubilisation des métaux. Des échantillons contenant respectivement de la pyrite

broyée (53 µm) et non-broyée (300 µm) sont comparés aux témoins, tous ces échantillons étant en duplicat.

Expérience 3 - Optimisation de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ ): L'expérience consiste à faire varier la quantité de pyrite (53 µm) dans 100 ml de boue afin d'optimiser le procédé de lixiviation au niveau du rendement et du coût.

Expérience 4 - Essai des substrats de résidus miniers d'Aldermac et de liqueur d'acide usée: L'utilisation de ces produits comme substrats pour les bactéries dans les boues résiduaires est testée. Les variations du pH et du POR en fonction du temps sont évaluées, de même que le rendement de solubilisation des métaux.

Expérience 5 - Essai du sulfate ferreux résiduel: Cette expérience consiste à évaluer le rendement de solubilisation des métaux lourds obtenu avec les résidus de la compagnie Sidbec-Dosco comme substrat et à le comparer avec celui obtenu avec le sulfate ferreux commercial-laboratoire.

### 3.3.2 Technique d'analyse

Le surnageant est retiré du réfrigérateur dans lequel il est gardé à 4°C pendant un maximum de 12 jours. Une partie est diluée 5 fois pour l'analyse du Cu et du Zn. La partie concentrée sert à l'évaluation des métaux comme le Pb, le Cr, le Cd, et le Ni. L'analyse par absorption atomique à flamme est ensuite effectuée sur chaque échantillon pour la détermination du contenu en métaux lourds.

### 3.4 CALCUL DU POURCENTAGE DE SOLUBILISATION

Le pourcentage de solubilisation est établi par un bilan entre les concentrations des métaux totaux retrouvés dans la boue (Tableau 3.1) et le substrat (Tableau 3.2) et les concentrations en métaux retrouvés dans le surnageant, donc solubilisés (annexe 2), selon l'équation suivante:

$$\% \text{ de solubilisation} = \frac{(B - C)}{A} * 100 \quad (3.1)$$

où: A: total des métaux présents dans la boue (ppm) au début de l'expérience  
soit: métaux lourds dans la boue et métaux lourds dans le substrat.

B: quantité de métaux solubilisés (ppm) dans la partie récoltée par centrifugation.

C: quantité (ppm) de métaux analysés dans la partie soluble de l'échantillon témoin au temps zéro principalement due à la solubilisation chimique.

Le témoin sert à vérifier:

- 1) l'évolution de la lixiviation sans ajout de substrat
- 2) soustraire l'effet produit sur la solubilisation des métaux par l'ajout d'acide (C) utilisé au début de l'expérience pour abaisser le pH à 4.

### 3.5 CALCUL DU TAUX DE SOLUBILISATION

Le taux de solubilisation permet d'évaluer la quantité de métaux solubilisés par jour (mg/L/jr) selon l'équation suivante:

$$T = \frac{B - C}{D} \times F \quad (3.2)$$

T = taux de solubilisation en ppm/jour

D = temps d'opération correspondant à la valeur B (jour)

F = facteur de correction = 24

Ce taux est calculé au moment où le procédé de lixiviation bactérienne devient stationnaire. Cette période de stabilité dans la solubilisation des métaux varie pour chaque expérience.

## **CHAPITRE 4**

### **Présentation des résultats**

#### 4.0 PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

##### 4.1 EFFET DU SUBSTRAT SUR LE PH, LE POR ET LA SOLUBILISATION DES MÉTAUX

Le Tableau 4.1 présente pour chaque expérience le taux et le pourcentage de solubilisation des métaux. Le temps d'opération optimal, pour le procédé de lixiviation bactérienne, varie selon l'expérience. C'est pourquoi le temps d'opération utilisé pour effectuer le calcul est précisé dans le tableau. Les résultats ont été regroupés par substrat. Le Tableau 4.2 montre les différents temps d'acclimatation des bactéries pour les différents substrats ainsi que la quantité optimale de substrat pour un litre de boue.

###### 4.1.1 Expérience 1: Optimisation du sulfate ferreux

Le POR de la culture se situe initialement aux alentours de 210 mv pour atteindre des valeurs allant jusqu'à 546 mv (Figure 4.1). Le POR de l'échantillon témoin, sans ajout de substrat, monte moins rapidement et n'atteint que 271 mv.

La baisse de pH de la culture, chez les échantillons avec ajout de sulfate ferreux, est presque immédiate (Figure 4.2). On peut remarquer une légère hausse pour les deux premiers jours. Au 9 ième jour, le pH se situe entre 3.66 et 2.17 correspondant respectivement à des ajouts de 0.6 g et de 2.8 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue. Pour l'échantillon témoin, une hausse de pH allant jusqu'à 6.95 est observé.

Le pourcentage de solubilisation du Cu et du Zn est faible dans l'échantillon témoin (Figures 4.3 et 4.4). Par contre, pour les échantillons avec ajout de

Tableau 4.1: Synthèse des résultats: taux de solubilisation atteints à l'équilibre.

Métaux lourds	Sulfate ferreux (FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O) 0.6 à 0.7 g / 100 ml						Pyrite (FeS <sub>2</sub> ) 1.6 à 1.7 g / 100 ml						Résidus miniers d'Aldermac 1.7 g/ 100 ml (88 hrs)		Liqueur acide usée 3.5 ml/ 100 ml (88 hrs)	
	exp 1 (65.3 hrs)		exp 5 (89 hrs)				exp 2 (116 hrs)		exp 3 (41 hrs)		exp 4 (88 hrs)		exp 4 (88 hrs)			
	%	T	% <sup>C</sup>	T	% <sup>R</sup>	T	%	T	%	T	%	T	%	T	%	T
Zn	39	3.4	87	4.8	85	5.1	42	2.1	85	11.9	62	3.1	38	6.1	46	3.1
Cu	43	4.4	54	3.7	74	5.1	40	2.4	60	9.7	66	4.7	39	5.5	45	3.1
Cd	—	—	67	0.02	67	0.02	—	—	36	0.02	83	0.03	75	0.05	63	0.03
Ni	—	—	67	0.14	69	0.19	—	—	6	0.05	26	0.05	38	0.05	26	0.10
Cr	—	—	8	0.03	10	0.03	—	—	6	0.08	9	0.05	3	0.02	4	0.02
Pb	—	—	3	0.05	2	0.03	—	—	1	0.05	7	0.10	3	0.05	1	0.02

C: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O commercial-laboratoire

R: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O résidus de Sidbec-Dosco, Montréal

T: Taux de solubilisation (mg métaux/L·jour)

Tableau 4.2: Période d'acclimatation des bactéries au substrat et quantité de substrat pour un rendement optimal.

Substrat	Période d'acclimatation (jours)	Quantité substrat optimale (g / Litre)
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (commercial-laboratoire)	10	10 g/L
Pyrite	16	10 à 16 g/L
Résidus miniers d'Aldermac	10	--
Liqueur d'acide usée	10	--
FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O (résidus de Sidbec-Dosco)	4	7 à 10 g/L

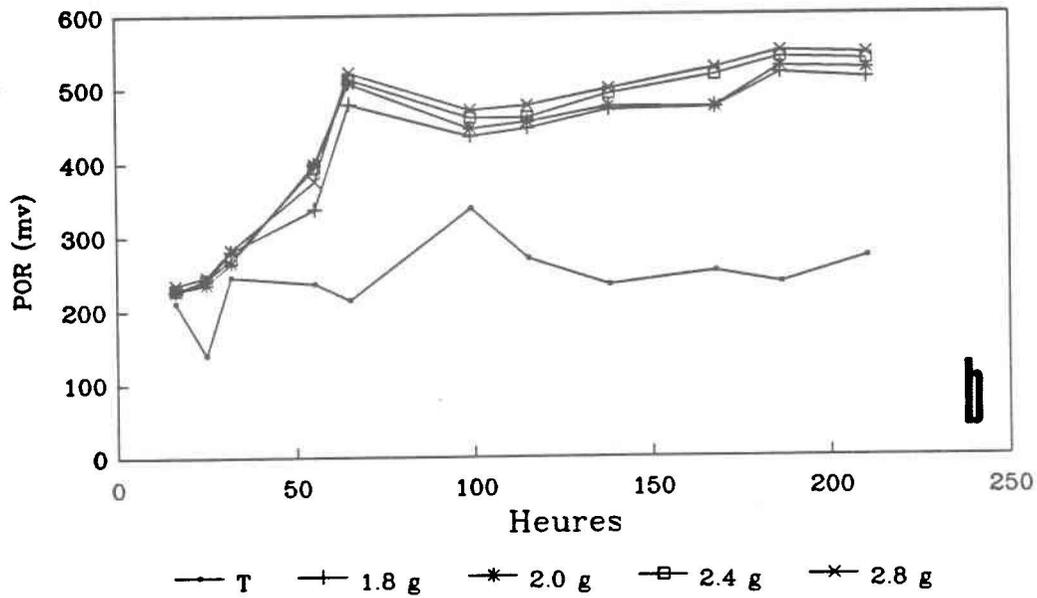
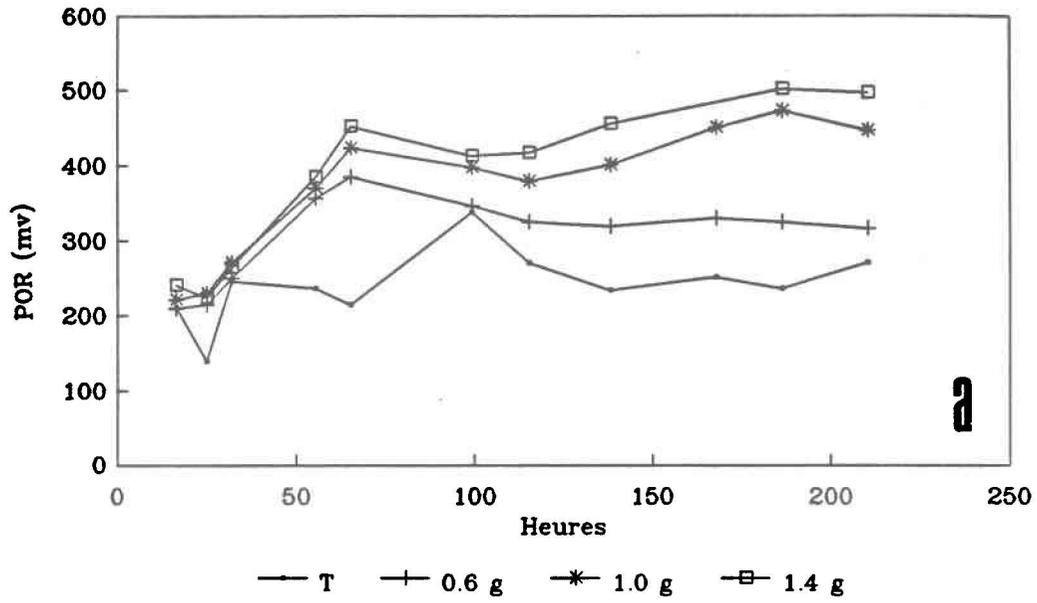


Figure 4.1: Variation du POR en fonction du temps pour:

a) 0.6 à 1.4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;

b) 1.8 à 2.8  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

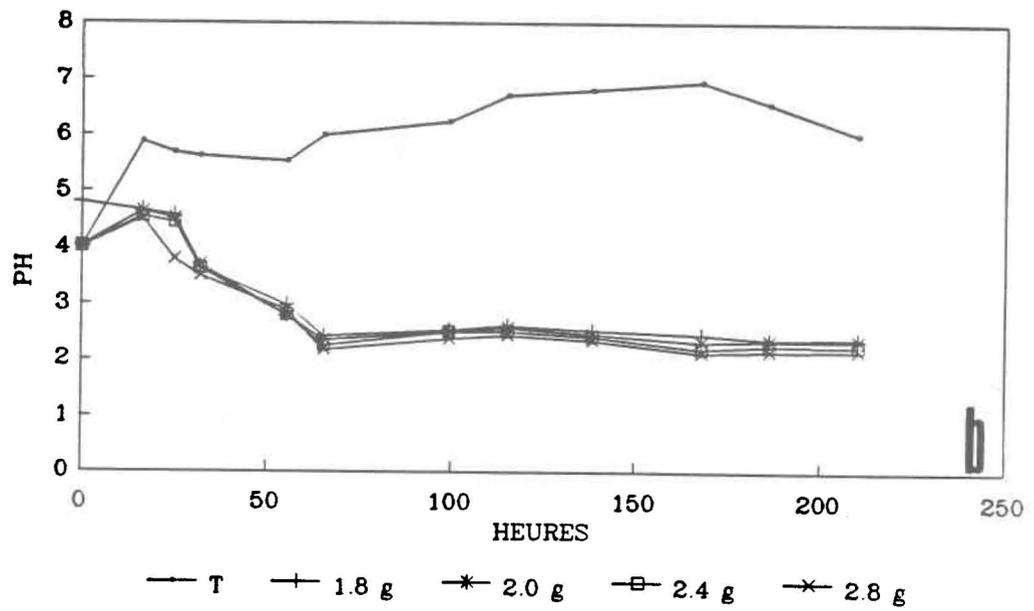
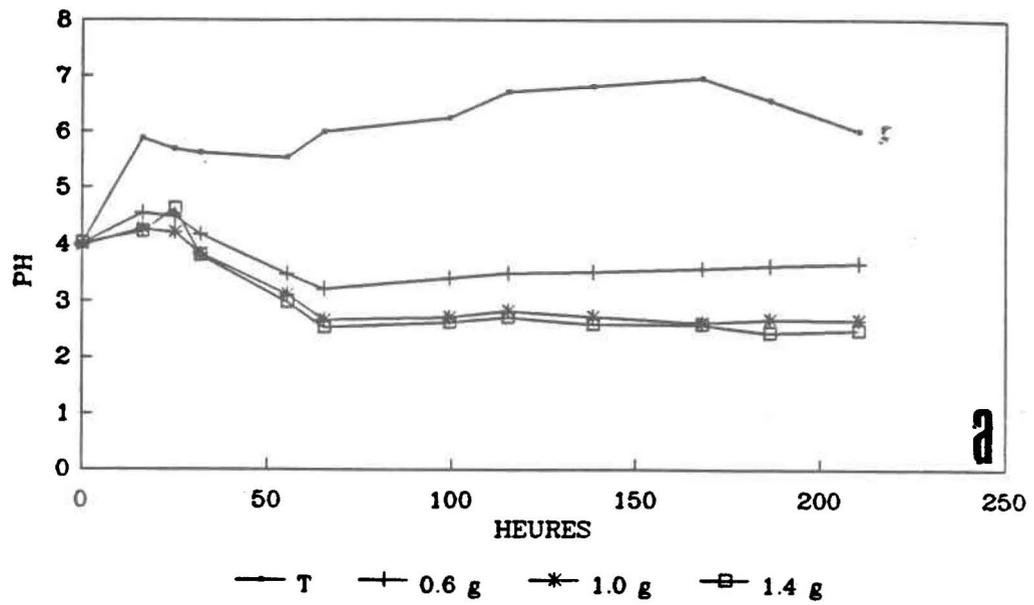


Figure 4.2: Variation du pH en fonction du temps pour:

- a) 0.6 à 1.4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;
- b) 1.8 à 2.8 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

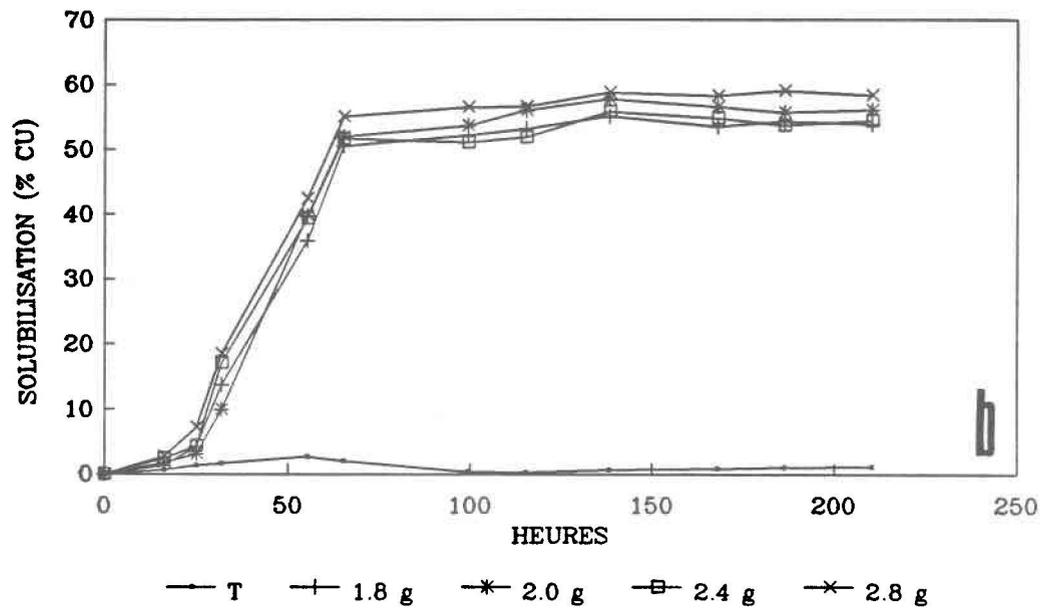
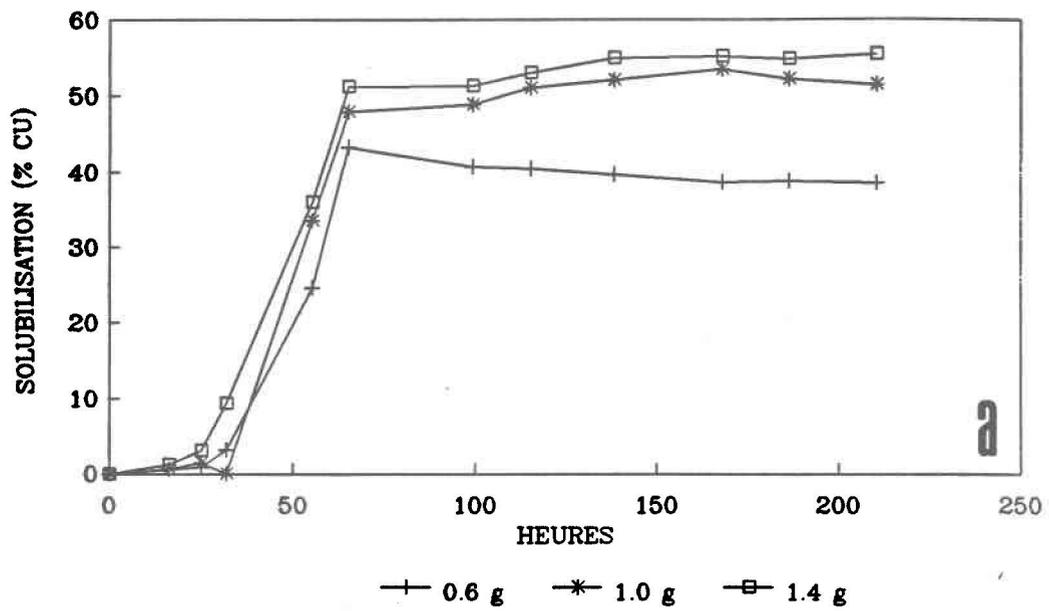


Figure 4.3: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour:

a) 0.6 à 1.4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;

b) 1.8 à 2.8 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

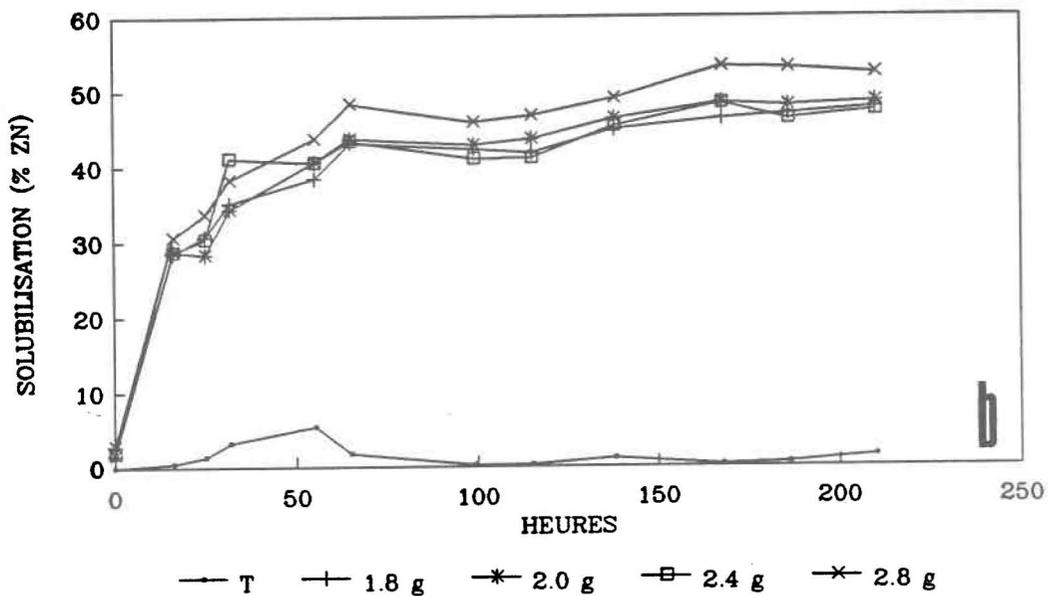
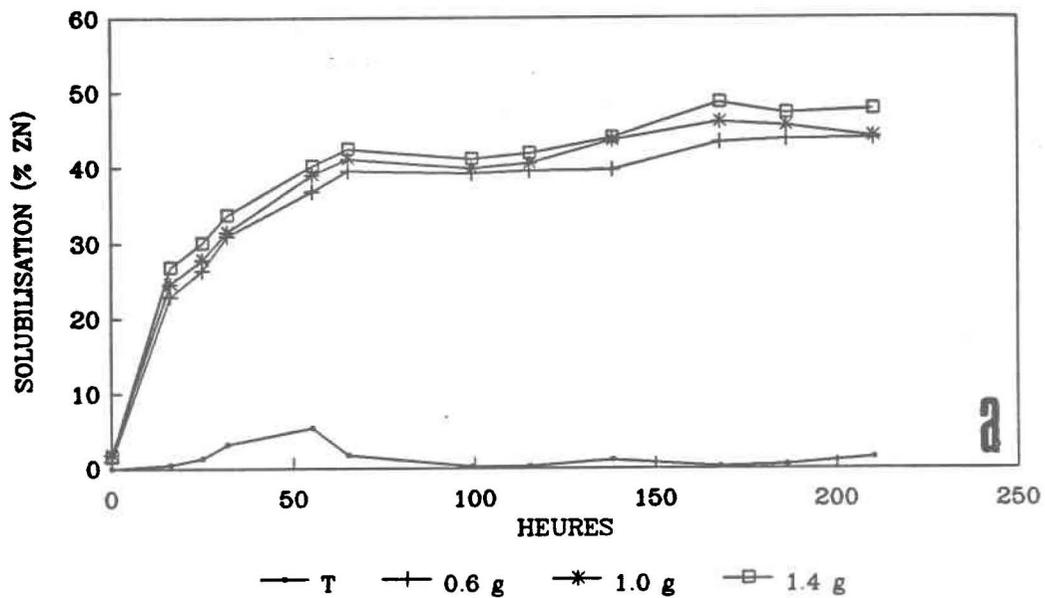


Figure 4.4: Pourcentage de solubilisation du zinc pour:

- a) 0.6 à 1.4 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue;
- b) 1.8 à 2.8 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /100 ml boue.

FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, des pourcentages de solubilisation de 40 à 60 % pour le Cu (Figure 4.3) et de 44 à 52% pour le Zn (Figure 4.4) sont atteints. Après 65.3 heures, les solubilisations du Cu et du Zn se stabilisent; c'est à ce moment que le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1 est calculé. Malheureusement, par suite d'un mauvais rodage technique, les autres métaux lourds (Cr, Cd, Pb, Ni) n'ont pu être analysés pour les expériences 1 et 2.

#### 4.1.2 Expérience 2: Essai de la pyrite

Le POR, le pH et la solubilisation des métaux lourds dans les boues anaérobies sont étudiés simultanément dans le but de vérifier l'efficacité de la pyrite comme substrat pour la lixiviation bactérienne avec l'espèce T. ferrooxidans. Trois séries d'essais différents sont préparés soient: deux témoins (T1 et T2), de la pyrite non-broyée ayant un diamètre de 300 µm (NB1 et NB2; 2 g / 100 ml de boue) et de la pyrite broyée ayant un diamètre de 53 µm (B1 et B2; 2 g / 100 ml de boue).

Les échantillons avec ajout de pyrite (broyée (B) et non broyée (NB)) enregistrent une augmentation du POR de 140 à 350 mv beaucoup plus élevé que pour le POR du témoin, sans substrat, qui est de 116 à 260 (Tableau 4.3i). Une baisse de pH de la culture, de 4.0 à 3.0, a lieu pour les échantillons contenant le substrat de pyrite de diamètre 300 µm, . Pour les échantillons contenant la pyrite de 53 µm, après une légère baisse, le pH a tendance à s'élever à nouveau (Tableau 4.3ii). Le pH du témoin accuse une augmentation continuelle.

Tableau 4.3i: Effet de la pyrite sur la variation du POR en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B) pyrite non broyée (NB1 et NB2).

A)

Heures	B1	B2	T1	T2
0.00	nd	nd	nd	nd
19.30	141.00	142.00	116.00	121.00
43.00	320.00	320.00	223.00	204.00
116.00	352.00	343.00	215.00	229.00
139.30	368.00	360.00	230.00	244.00
163.00	356.00	361.00	258.00	243.00
187.00	381.00	367.00	258.00	271.00
214.00	407.00	368.00	286.00	295.00
234.30	355.00	352.00	286.00	295.00

B)

Heures	NB1	NB2
0.00	nd	nd
20.30	190.00	178.00
93.30	332.00	312.00
117.00	320.00	322.00
140.30	325.00	321.00
164.30	353.00	337.00

Tableau 4.3ii: Effet de la pyrite sur la variation du pH en fonction du temps pour A) pyrite broyée (B1 et B2) et témoin (T1 et T2), B) pyrite non-broyée (NB1 et NB2).

A)

Heures	B1	B2	T1	T2
0.00	4.00	4.00	4.00	4.00
19.30	3.77	3.03	4.76	4.79
43.00	2.96	3.03	4.43	4.52
116.00	3.41	3.50	5.55	6.04
139.30	3.38	3.49	5.88	6.21
163.00	3.43	3.60	6.10	5.92
187.00	3.43	3.65	5.74	6.03
214.00	3.37	3.70	5.75	6.11
234.30	3.30	3.77	5.81	6.14

B)

Heures	NB1	NB2
0.00	4.00	4.00
20.30	3.35	3.35
93.30	3.33	3.41
117.00	3.44	3.56
140.30	3.70	3.81
164.30	3.91	4.08

La solubilisation des métaux est de 30 à 46% pour le Cu et de 42% pour le Zn avec de la pyrite 300  $\mu\text{m}$  (non broyée) et 53  $\mu\text{m}$  (broyée) (Figure 4.5). Le témoin démontre une faible solubilisation des métaux: 2 % de Cu et 10% de Zn. Au bout de 116 heures de lixiviation, la solubilisation des métaux change peu, le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1 est donc calculé à cette période d'opération.

#### 4.1.3 Expérience 3: Optimisation de la pyrite ( $\text{FeS}_2$ )

Le POR de la culture pour le témoin augmente de 230 à 360 mv. Les valeurs du POR, pour la culture de T. ferrooxidans contenant 1.0 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, ont atteint des valeurs allant jusqu'à 540 - 560 mv (Tableau 4.4i). Avec un ajout de seulement 0.6 g de pyrite broyée (53  $\mu\text{m}$ ) / 100 ml de boue, le POR monte un peu moins soit à 370 - 400 mv.

Le pH de la culture s'abaisse à 3.5 et 1.60 pour des ajouts respectifs de 0.6 g et 3.2 g de pyrite broyée / 100 ml de boue (Tableau 4.4ii). Pour le témoin, on note une augmentation de pH allant jusqu'à 4.67.

Le pourcentage de solubilisation est peu significatif pour le témoin: 28% de Zn (Figure 4.6), 16% de Cu (Figure 4.7), 4% de Ni (Tableau 4.5), 0% de Pb (Figure 4.8) et de Cr (Figure 4.9). Par contre, il y a solubilisation de 45% de Cd (Figure 4.10) pour l'échantillon témoin. Un ajout de 0.6 g de pyrite broyée (53  $\mu\text{m}$ )/100 ml de boue permet grandement d'augmenter l'efficacité de lixiviation des métaux soit: 42% de Cu, 78% de Zn, 55% Cd et peu de Pb, de Ni et de Cr. Par la suite, les ajouts de 1.0 à 3.2 g pyrite broyée / 100 ml de boue entraînent une solubilisation des métaux de: 77 à 83% de Zn, 83 à 86% de Cu, 45 à 54% de Cd, 12 à 24% de Ni, 8 à 10% de Pb et 0 à 20% de Cr (Figures 4.6 à 4.10 et Tableau

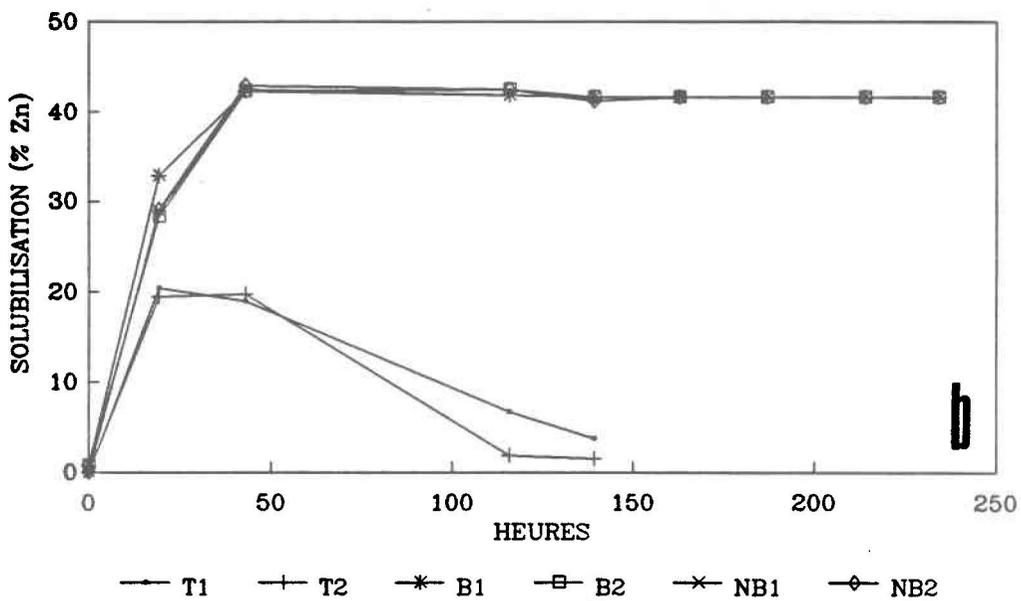
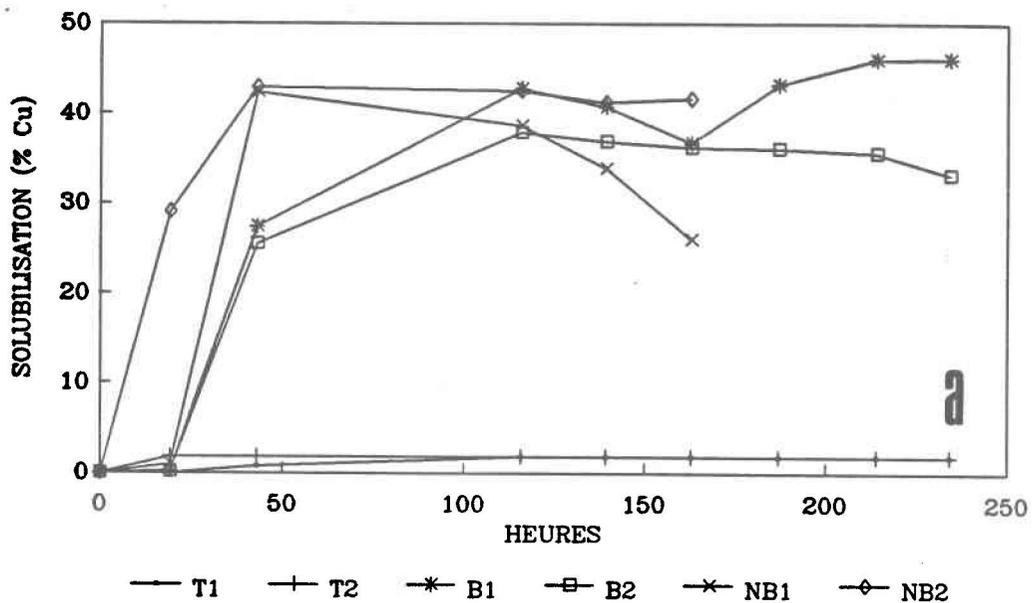


Figure 4.5: Pourcentage de solubilisation du cuivre (a) et du zinc (b) pour la pyrite broyée (B1 et B2), non broyée (NB1 et NB2) et le témoin (T1 et T2).

Tableau 4.4i: Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du POR en fonction du temps.

Heures	T*	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0.0	229	226	219	231	251	254	236
24.0	352	382	409	411	420	432	432
41.0	347	380	398	382	427	443	444
65.3	335	373	415	415	465	469	468
90.0	329	368	424	478	492	489	487
116.3	332	367	479	514	518	510	505
137.0	334	367	467	526	525	516	510
160.3	318	370	493	503	513	512	508
192.0	366	367	512	533	529	522	522
209.0	369	394	523	542	534	530	528
233.0	368	397	528	543	536	528	542
306.0	357	390	541	553	559	548	537

Tableau 4.4ii: Effet de la pyrite broyée (0.6 g à 3.2 g/100 ml de boue) sur la variation du pH en fonction du temps.

Heures	T*	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0.0	2.87	3.14	2.80	2.95	2.52	2.70	2.55
24.0	3.33	3.06	2.96	2.87	2.65	2.55	2.48
41.0	3.58	3.22	3.08	2.96	2.58	2.42	2.39
65.3	3.82	3.38	3.14	2.89	2.44	2.32	2.29
90.0	4.05	3.39	3.10	2.59	2.26	2.17	2.11
116.3	4.20	3.50	2.98	2.45	2.19	2.09	2.01
137.0	4.40	3.51	2.89	2.30	2.08	1.98	1.93
160.3	4.50	3.54	2.80	2.30	2.09	1.97	1.92
192.0	4.67	3.54	2.56	2.15	1.97	1.85	1.79
209.0	4.25	3.51	2.49	2.14	1.97	1.86	1.79
233.0	4.33	3.52	2.40	2.09	1.91	1.77	1.71
306.0	3.98	3.49	2.23	2.00	1.82	1.71	1.64

\*T: témoin

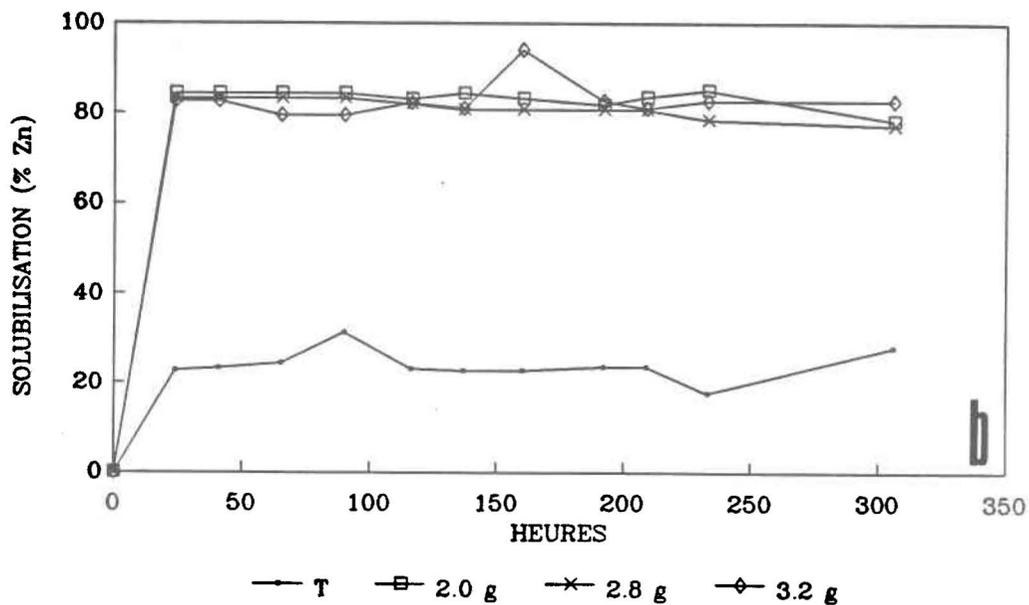
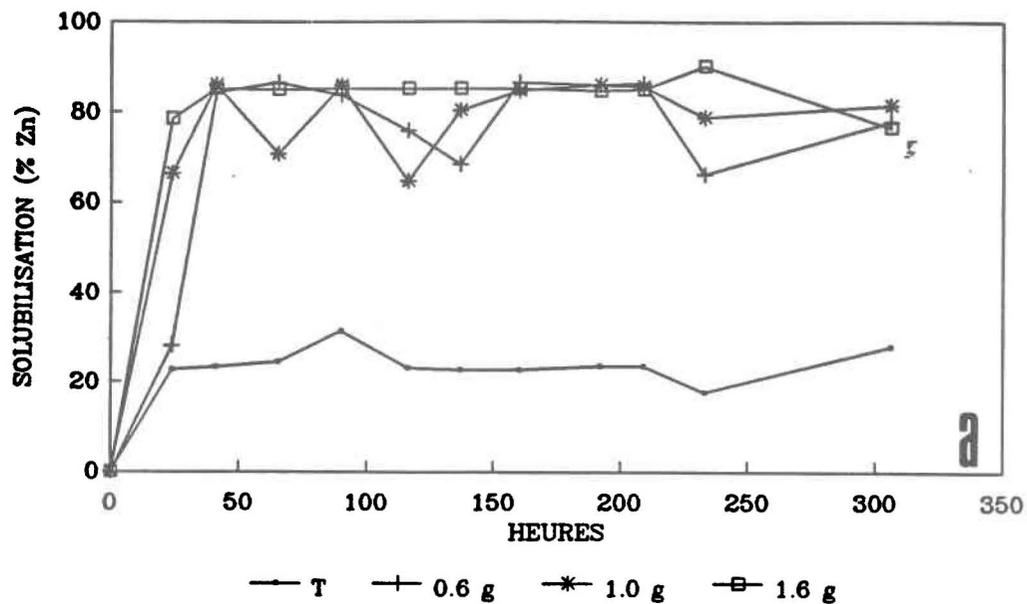


Figure 4.6: Pourcentage de solubilisation du zinc pour:

- a) de 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue;
- b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

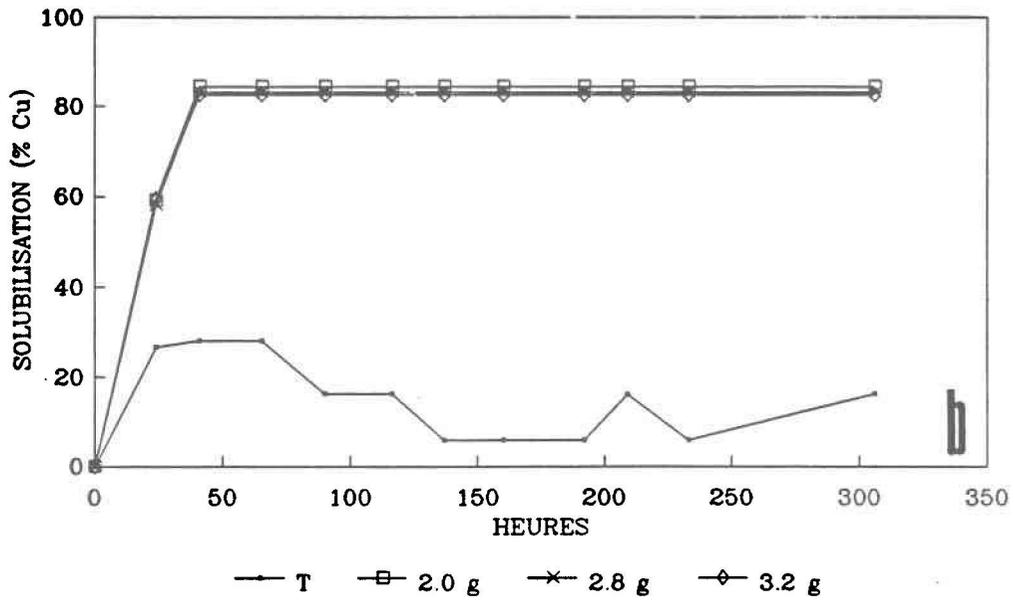
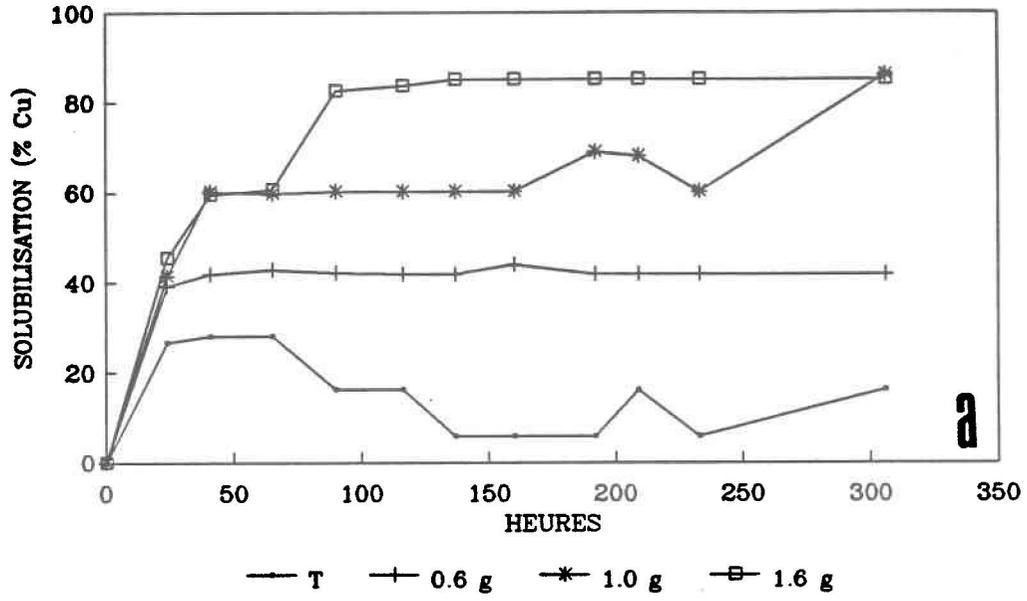


Figure 4.7: Pourcentage de solubilisation du cuivre pour :

- a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue;
- b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

Tableau 4.5: Pourcentage de solubilisation du nickel en fonction du temps pour 0.5 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

Heures	T*	0.6	1.0	1.6	2.0	2.8	3.2
0.0	0.00	5.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.0	0.00	12.38	12.39	7.14	20.15	13.82	11.88
41.0	8.70	8.57	0.00	6.35	12.69	10.53	16.25
65.3	4.35	0.00	7.08	8.73	15.67	19.74	25.00
90.0	10.87	0.00	0.00	0.00	13.43	9.87	20.00
116.3	11.96	1.90	12.39	7.94	11.19	16.45	9.37
137.0	0.00	3.81	1.77	7.94	14.18	15.79	12.50
160.3	0.00	0.00	2.65	11.11	24.63	20.39	36.25
192.0	0.00	11.43	7.96	7.14	32.09	25.00	38.13
209.0	4.35	0.00	15.93	18.25	20.15	39.47	40.62
233.0	0.00	0.00	12.39	0.00	24.63	28.29	29.38
306.0	8.70	----	0.00	19.05	26.87	26.97	24.38

\*T : témoin

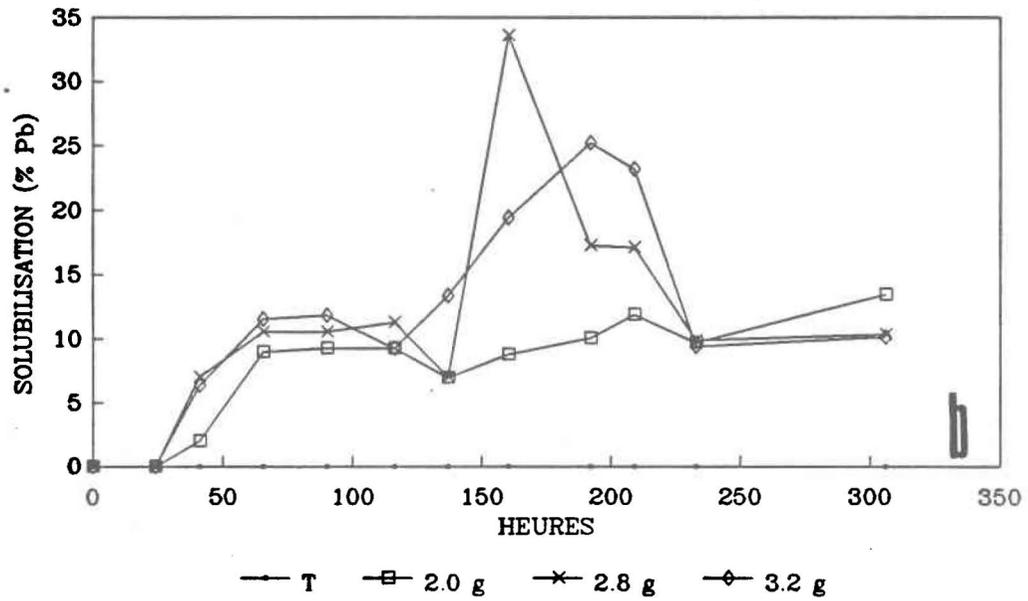
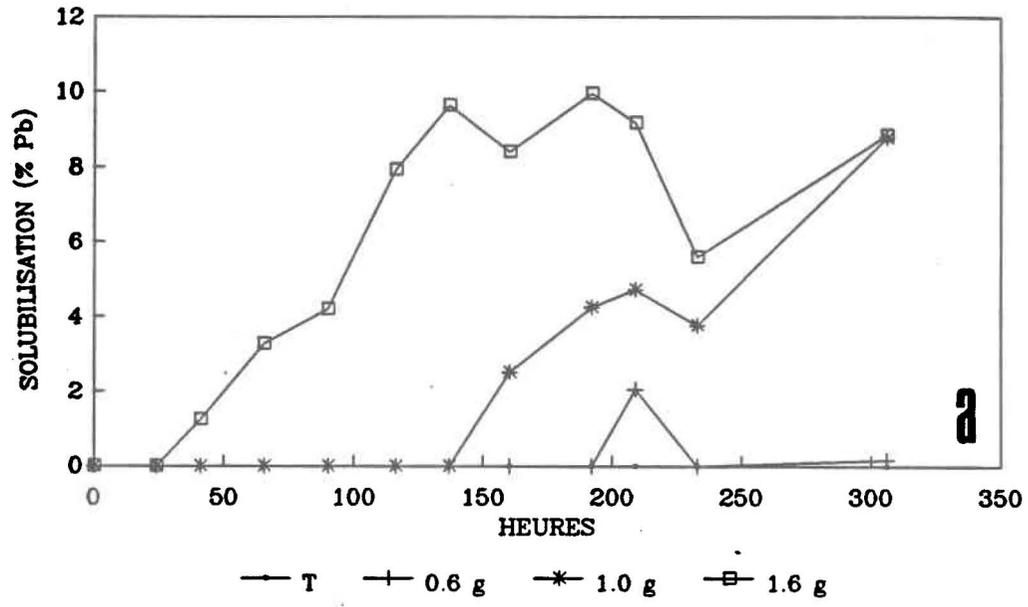


Figure 4.8: Pourcentage de solubilisation du plomb pour:

- a) 0.6 à 1.6 g pyrite broyée/100 ml de boue;
- b) 2.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

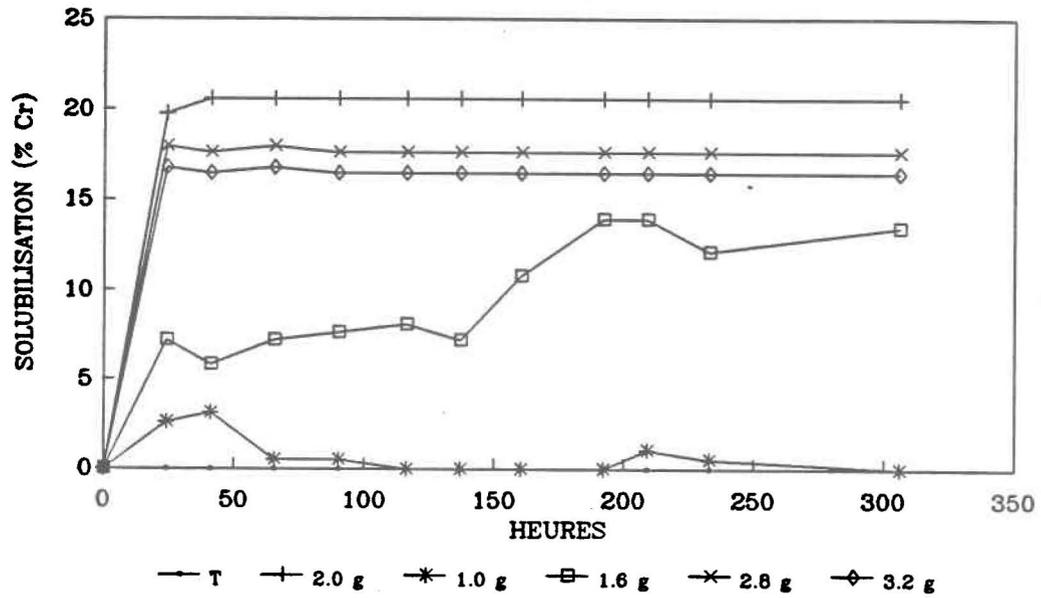


Figure 4.9: Pourcentage de solubilisation du chrome pour 1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

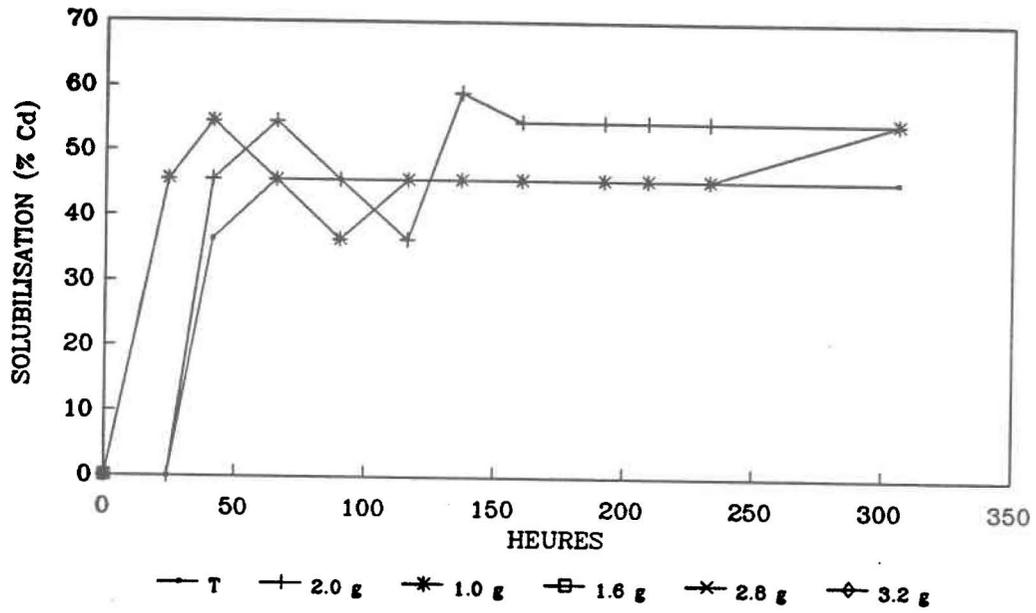


Figure 4.10: Pourcentage de solubilisation du cadmium pour:  
1.0 à 3.2 g pyrite broyée/100 ml de boue.

4.5). Le taux de solubilisation reproduit au Tableau 4.1 est calculé pour 41 heures de lixiviation; le procédé de lixiviation des métaux s'étant stabilisé par la suite. Seul le Pb fait exception à la règle mais pour fin de comparaison, la période de 41 heures d'opération sera respectée pour les calculs.

#### 4.1.4 Expérience 4: Essai de substrats

Pour cette expérience, les substrats à l'essai sont: la pyrite broyée (minerai de 53  $\mu\text{m}$ ), les résidus miniers d'Aldermac (pyrite et pyrrotine) et la liqueur acide usée.

Le POR de la culture pour le témoin T est 395 mv à la fin de l'expérience (tableau 4.6i). Pour la série des autres échantillons avec substrat, le POR de la culture est plus élevé; il atteint respectivement 556 et 585 mv pour les échantillons 1.3A et 1.7A contenant les résidus miniers d'Aldermac. Pour les échantillons 1.3P et 1.7P contenant de la pyrite, le POR atteint est le même et se situe à 585 mv. Enfin, pour les échantillons S1 et S2 contenant de la liqueur acide usée comme substrat aux micro-organismes, le POR moyen final est de 525 mv.

Le pH de la culture pour le témoin monte jusqu'à 5.8 (Tableau 4.6ii). Pour la série d'échantillons avec substrat, les pH finaux atteignent les valeurs suivantes: pH de 1.8 à 2.1 avec la culture contenant les résidus miniers d'Aldermac, pH de 2.0 avec la culture contenant la pyrite et pH de 3.5 avec la culture contenant la liqueur acide usée.

Il y a une différence de rendement pour la solubilisation des métaux entre les 3 sortes de substrats (Figures 4.11 à 4.13):

Tableau 4.6i: Variation du POR avec les résidus miniers Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>/100 ml de boue).

Heures	Témoin	Résidus d'Aldermac		Pyrite		Liqueur acide usée		
	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S MOY
0.00	123	217	167	270	240	191	140	166
18.00	315	212	186	457	435	241	265	253
40.00	313	326	295	486	492	348	356	352
64.30	407	478	503	546	550	503	495	499
88.00	385	500	481	531	531	476	475	476
114.00	390	496	533	571	545	505	454	480
136.30	420	521	553	581	565	490	499	495
160.00	395	556	585	585	585	515	535	525

Tableau 4.6 ii: Variation du pH avec les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>) (3.5 ml S/100 ml de boue).

Heures	Témoin	Résidus d'Aldermac		Pyrite		Liqueur acide usée		
	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S MOY
0.00	4.13	3.56	3.60	2.53	2.59	3.51	3.46	3.49
18.00	4.64	4.64	4.68	2.86	2.85	4.12	4.12	4.12
40.00	5.13	3.38	3.18	2.65	2.59	3.58	3.54	3.56
64.30	5.28	2.84	2.49	2.57	2.42	3.39	3.38	3.39
88.00	5.42	2.75	2.37	2.48	2.39	3.50	3.50	3.50
114.00	5.51	2.45	1.98	2.22	2.08	3.53	3.43	3.48
136.30	5.62	2.20	1.87	2.04	1.97	3.50	3.42	3.46
160.00	5.83	2.13	1.81	2.06	1.99	3.43	3.52	3.48

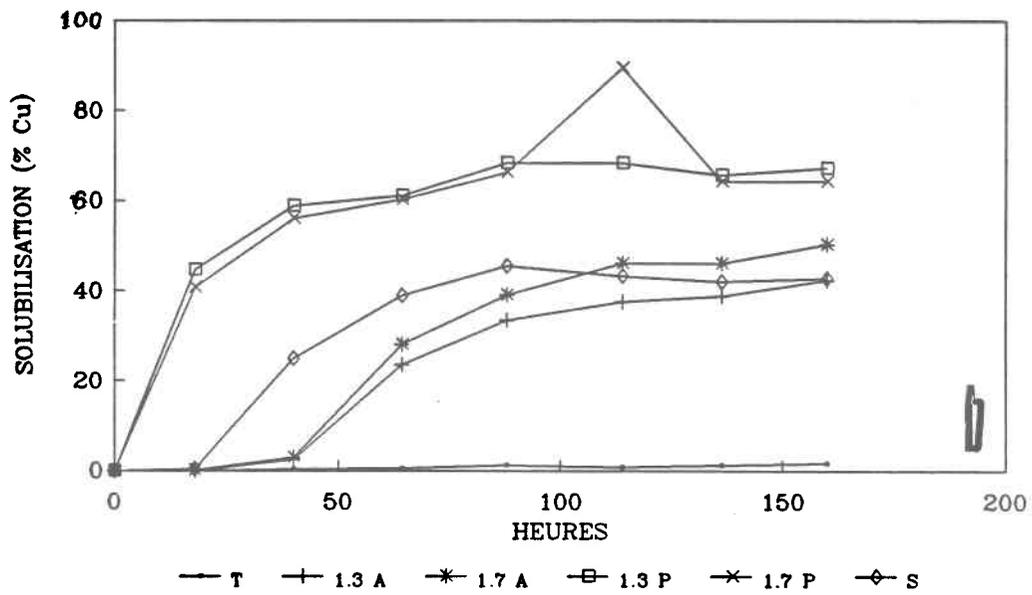
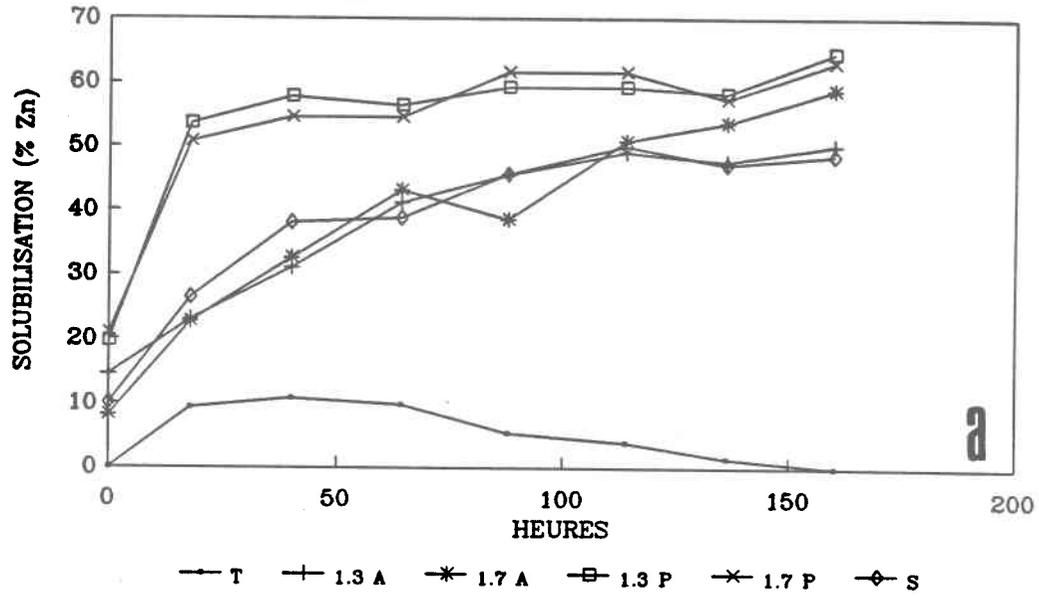


Figure 4.11: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue).

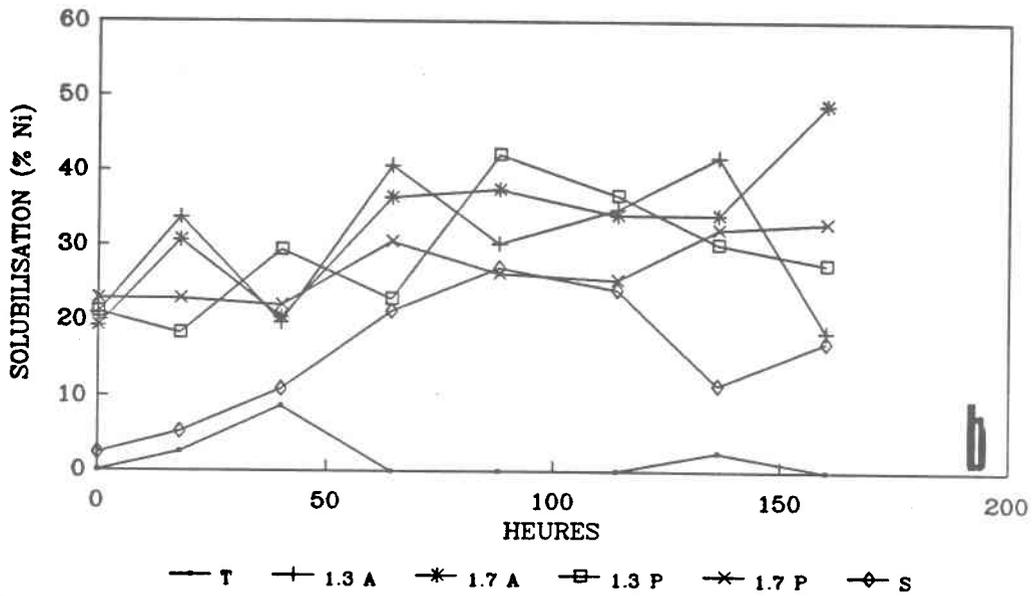
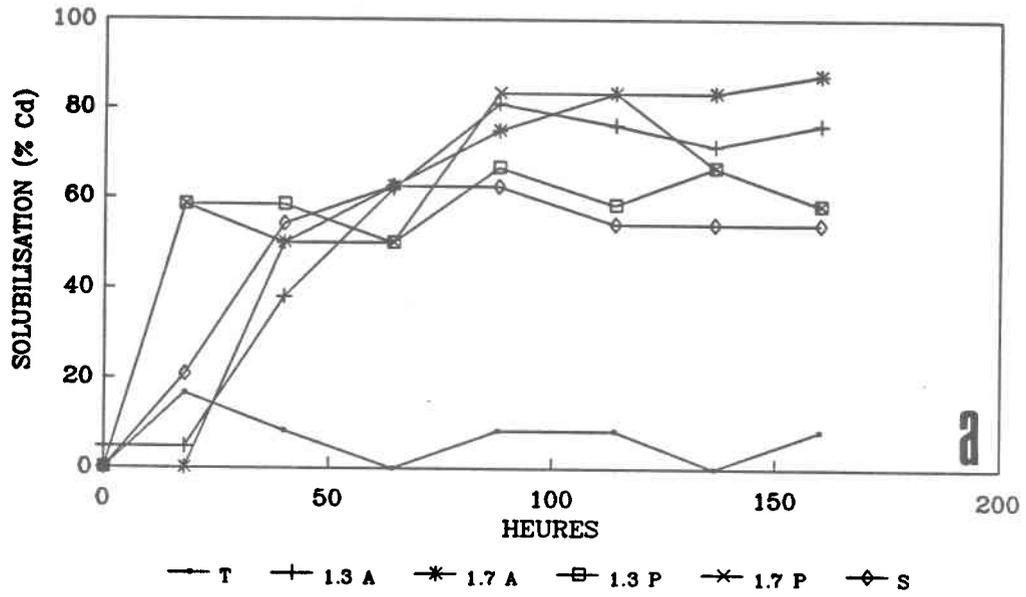


Figure 4.12: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour des résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue).

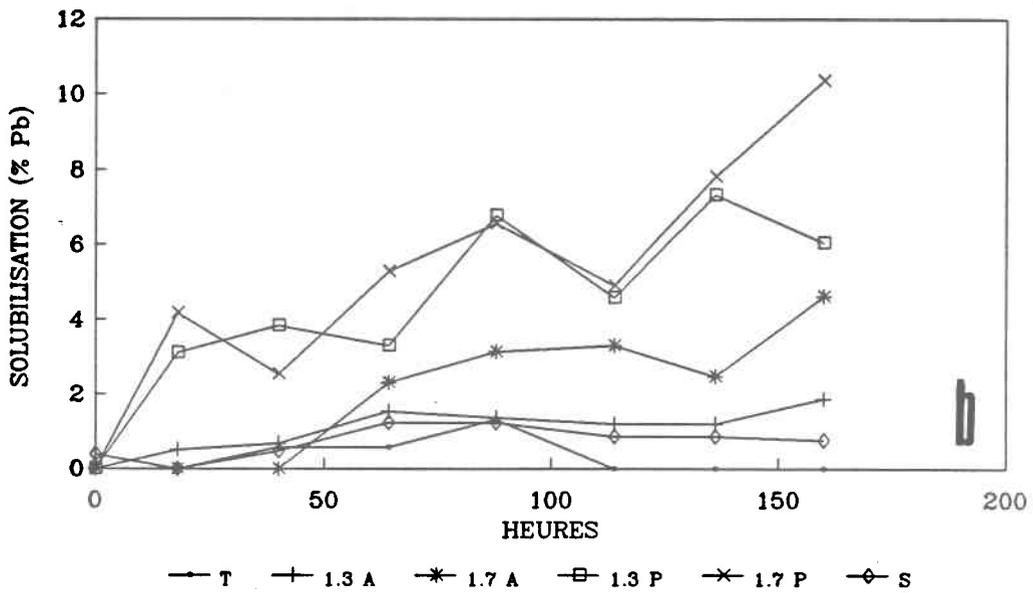
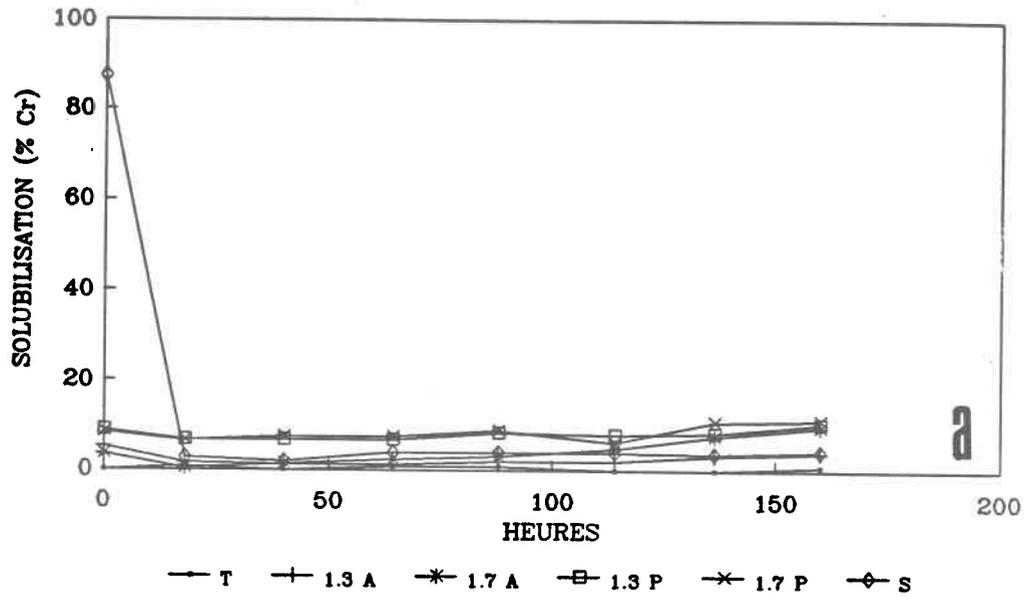


Figure 4.13: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour les résidus miniers d'Aldermac (1.3 et 1.7 g A/100 ml de boue), la pyrite (1.3 et 1.7 g P/100 ml de boue) et la liqueur acide usée (3.5 ml S/100 ml de boue).

Aldermac: 46% Cu, 55% Zn, 46% Ni, 3% Pb, 7% Cr, 82% Cd.

Pyrite : 66% Cu, 64% Zn, 30% Ni, 8% Pb, 11% Cr, 58% Cd

Liqueur acide usée: 43% Cu, 48% Zn, 28% Ni, peu de Pb et de Cr, 58% Cd,  
absorption de Cr (-80%).

Ces résultats sont des moyennes calculées pour chaque substrat, à partir des pourcentages de solubilisation atteint le dernier jour (160 hrs) de l'expérience. Le calcul du taux de solubilisation est effectué selon l'équation 3.2, lorsque la solubilisation des métaux se stabilise; ce qui varie légèrement pour chaque substrat. Cependant, afin d'être en mesure d'effectuer une comparaison entre les rendements des différents substrats utilisés, un temps de 88 heures de lixiviation bactérienne fut jugé le plus représentatif pour les trois substrats pour calculer le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1.

#### 4.1.5 Expérience 5: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O résiduel

Pour fin de comparaison, 2 séries d'échantillons ont été préparées et mises dans les mêmes conditions expérimentales: un pH initial de 4.0, 10% d'inoculum de l'espèce T. ferrooxidans et un ajout de substrat soit le sulfate ferreux commercial-laboratoire et le sulfate ferreux résiduel. L'effet du nouveau substrat, le sulfate ferreux résiduel, sur le POR, le pH et la solubilisation des métaux lourds a été testé.

Le POR de la culture s'élève le dernier jour d'opération à 553 - 583 mv pour les deux séries d'échantillons (Tableau 4.7i). Le pH de la culture baisse jusqu'à 2.2 avec le sulfate ferreux résiduel. Le comportement du pH suit le même schéma pour un ajout identique de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O résiduel et de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O commercial-laboratoire (Tableau 4.7ii).

Tableau 4.7i: Variation du POR en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue).

Heures	Sulfate ferreux commercial-lab.		Sulfate résiduel		
	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0.00					
17.00	203.00	196.00	200.00	207.00	205.00
41.00	273.00	270.00	270.00	278.00	265.00
65.30	333.00	353.00	330.00	331.00	372.00
89.00	417.00	505.00	398.00	392.00	535.00
113.00	565.00	547.00	558.00	564.00	550.00
139.00	571.00	552.00	573.00	576.00	550.00
162.00	578.00	553.00	---	583.00	552.00

Tableau 4.7ii: Variation du pH en fonction du temps pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire (C) (1.6 et 0.7 g C/100 ml de boue) et résiduel (R) (1.6 à 2.0 g R/100 ml de boue).

Heures	Sulfate ferreux commercial-lab.		Sulfate résiduel		
	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0.00	3.88	3.80	3.77	3.74	4.00
17.00	3.60	3.99	3.57	3.55	3.97
41.00	3.54	3.83	3.54	3.44	3.81
65.30	3.18	3.23	3.20	3.14	3.12
89.00	2.63	2.69	2.70	2.75	2.67
113.00	2.35	2.75	2.32	2.33	2.71
139.00	--	2.68	2.31	2.17	2.68
162.00	2.27	2.78	--	2.21	2.70

Le pourcentage de solubilisation des métaux atteint un rendement optimal tant chez les échantillons contenant le sulfate ferreux commercial-laboratoire que pour les échantillons contenant le sulfate ferreux résiduel (Figures 4.14 à 4.16):

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  commercial-laboratoire: 88% Zn, 76% Cu, 80% Ni, 11 à 22% Cr, 67 à 75% Cd, peu de Pb (2%)

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  résiduel: 76 à 90% Zn, 68 à 80% Cu, 71 à 85% Ni, 15 à 17% Cr, 68 à 75% Cd, peu de Pb..

Ces résultats correspondent au rendement obtenu le dernier jour (162 hrs) d'opération. Le taux de solubilisation reproduit au tableau 4.1 est calculé pour 89 heures de lixiviation bactérienne.

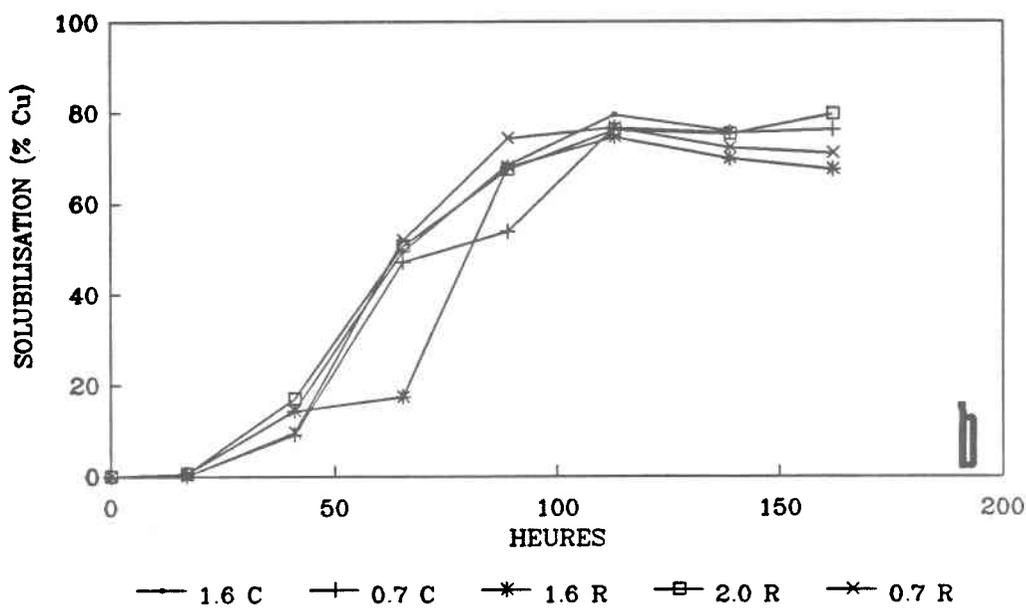
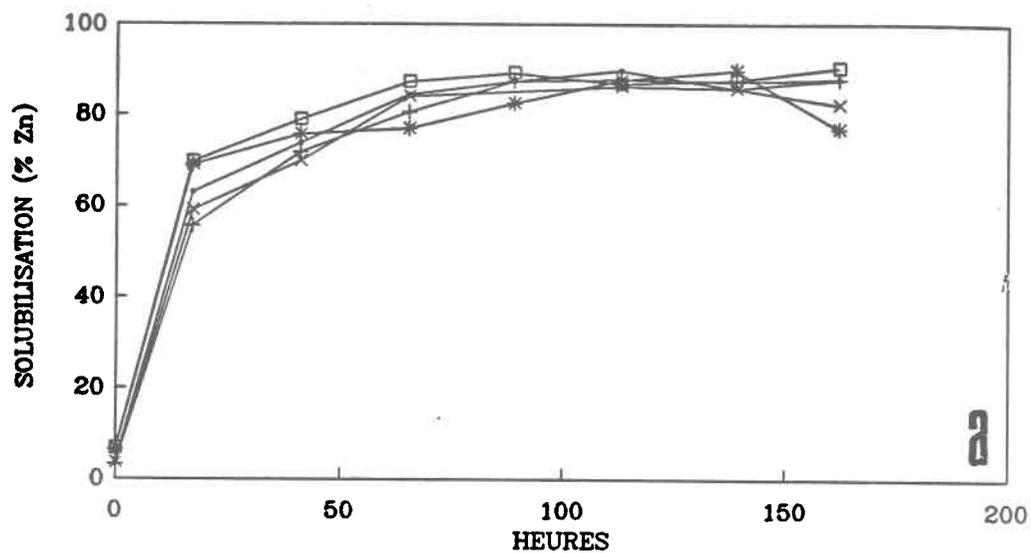


Figure 4.14: Pourcentage de solubilisation du zinc (a) et du cuivre (b) pour le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue).

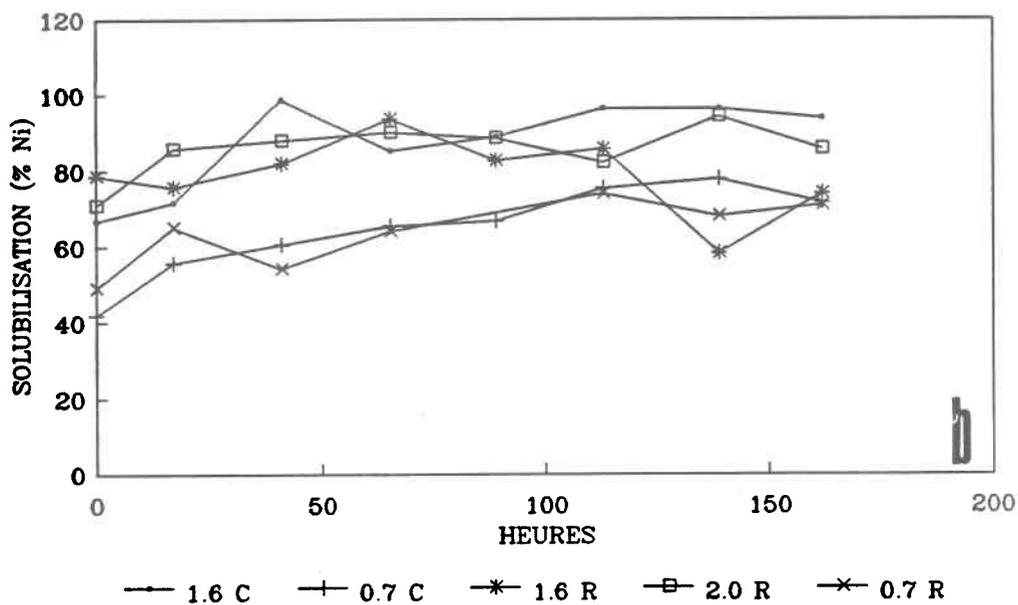
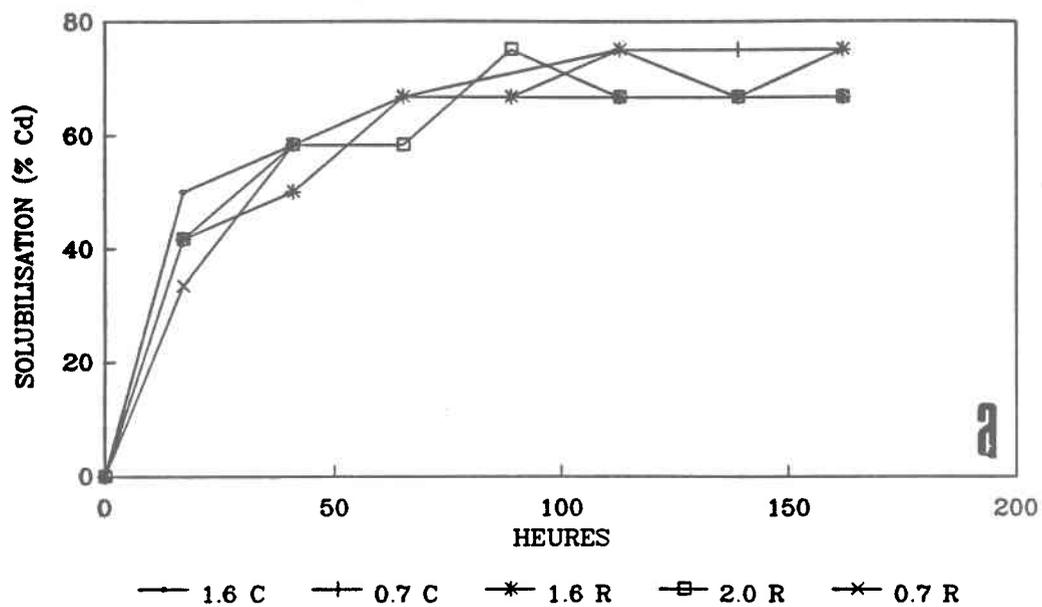


Figure 4.15: Pourcentage de solubilisation du cadmium (a) et du nickel (b) pour le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue).

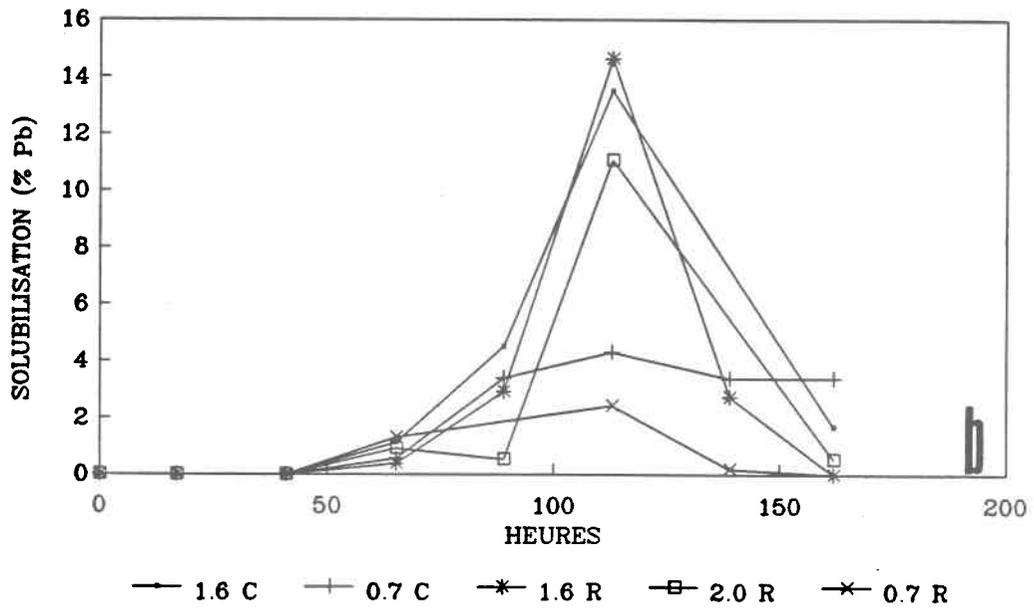
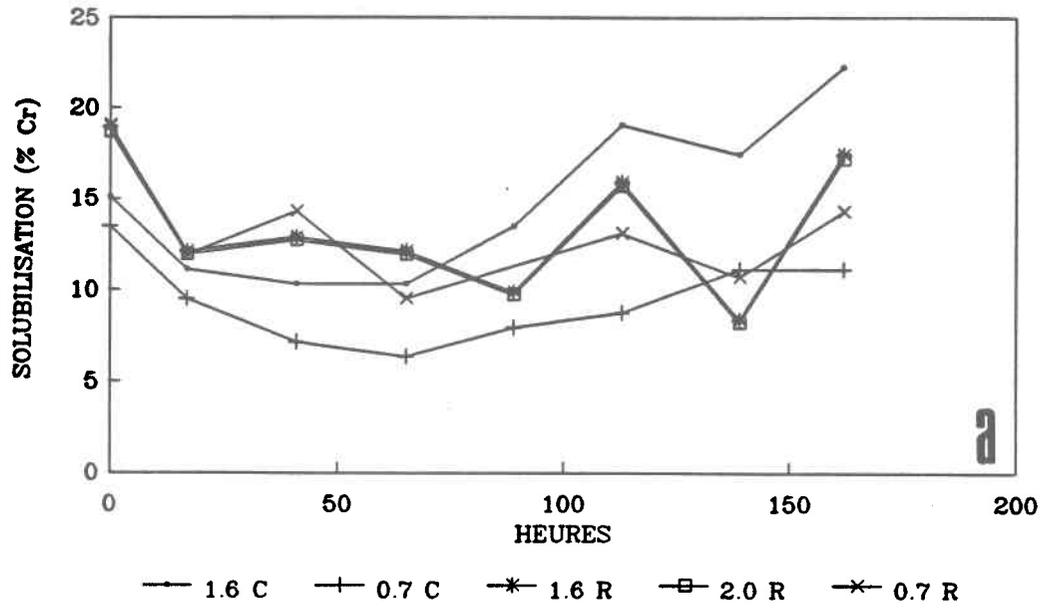


Figure 4.16: Pourcentage de solubilisation du chrome (a) et du plomb (b) pour le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  commercial-laboratoire (0.7 et 1.6 g C/100 ml de boue) et résiduel (0.7 à 2.0 g R/100 ml de boue).

## **CHAPITRE 5**

### **Discussion**

## 5.0 DISCUSSION

### 5.1 CONCENTRATION DES MÉTAUX DANS LES BOUES

La concentration du Cu, Cd, Pb, Ni, Cr et Zn dans les boues anaérobies utilisées lors des différents essais est présentée au Tableau 3.1. La presque totalité des métaux se retrouvent complexés à la phase insoluble de la boue (Legret et al., 1987). Les expériences réalisées permettent d'évaluer les différents substrats utilisés dans le procédé de lixiviation bactérienne pour la décontamination des métaux lourds contenus dans les boues résiduares anaérobies.

### 5.2 TENDANCE GÉNÉRALE

#### 5.2.1 pH

La lecture du pH en fonction du temps d'incubation permet d'avoir un aperçu rapide du succès de l'opération de lixiviation biologique. Les bactéries en oxydant les sulfures métalliques insolubles en sulfates solubles libèrent au cours de cette réaction de l'acide sulfurique qui permet, entre autre, de maintenir le milieu environnant (boues résiduares) les bactéries à un pH acide. La baisse de pH de 4.0 (pH au début de l'expérience) à 3.0 - 2.0 observée dans ces expériences provient de l'activité des bactéries. L'espèce T. ferrooxidans obtient un rendement maximun à un pH de 2.0. (section 2.4).

Parfois le pH de la culture augmente pendant 1 à 2 jours pour ensuite s'acidifier (Figure 4.2 et Tableaux 4.3ii, 4.4ii, 4.6ii, 4.7ii). Ce phénomène a déjà été observé par Torma (1971) qui démontra l'existence d'une période de

latence lors de l'oxydation bactérienne des sulfures métalliques, période durant laquelle le pH a tendance à augmenter. L'abaissement du pH, dans un même échantillon se répercute sur le pourcentage de solubilisation des métaux qui sera étudié dans la section 5.2.3.

#### 5.2.2 POR

L'activité de l'espèce T. ferrooxidans sur le POR est très importante (Wong et Henry, 1983). En effet nous observons en moyenne une augmentation du POR de 230 (boue acidifiée et par conséquent un peu aérée) à 550 mv (Figure 4.1 et Tableaux 4.4i, 4.6i et 4.7i). Par contre, pour les échantillons témoins (sans substrat), les variations du POR sont moindres soit de 250 à 360 mv. Ainsi outre le pH et l'aération, l'activité des bactéries influence d'une façon significative le POR. Lorsque le POR se situe dans les valeurs de 400 à 600 mv, la solubilisation des métaux s'effectue et le rendement est significatif.

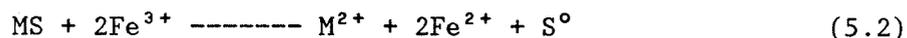
#### 5.2.3 Solubilisation des métaux lourds

La solubilité des métaux est influencée principalement par le pH mais aussi par le POR de la culture. La stratégie consiste donc à ajuster le pH et le POR pour diriger l'équilibre chimique de la boue vers la formation d'ions métalliques. L'oxydation des sulfures métalliques a ainsi lieu libérant les métaux lourds (Schönborn et Hartmann, 1978; Wong et Henry, 1983; 1984a; 1984b; Tyagi et Couillard, 1986a; 1986b; 1987a; 1987b). La solubilisation des métaux augmente avec le temps et atteint un maximum lorsque le pH est à son minimum (2.5- 2.0) et que le POR monte à des valeurs de 400 à 600 mv.

Le Cu et le Zn se solubilisent très bien soit de 60 à 85%. La solubilisation du Cu augmente avec la quantité de substrat ajoutée; ce qui est moins marquant dans le cas du Zn. La solubilisation du Zn semble régie par le mécanisme direct d'oxydation des bactéries:



Tandis que, pour la solubilisation du Cu, le mécanisme indirect prime. En effet, les ions ferriques générés par l'oxydation du fer ferreux (provenant du substrat: sulfate ferreux, pyrite et résidu minier), réactions purement mécaniques, réagissent avec les sulfures de cuivre ( $\text{CuS}_2$ ) selon l'équation suivante:



Un ajout de substrat augmente les ions ferriques en solution, augmentant d'autant l'oxydation des sulfures de cuivre et par conséquent la solubilisation du cuivre.

Le Cd se solubilise plus facilement que le Cr, le Pb et le Ni et aussi bien que le Zn et le Cu (60 à 80%). Le pourcentage de solubilisation biologique du Cu est meilleur comparé à ceux obtenus avec le procédé chimique d'acidification sur la boue anaérobie (Scott et Horlings, 1975; Hayes et al., 1980) (Tableau 1.3). La boue contient peu de Cd (0.11 ppm), il convient alors de prendre garde lors de l'interprétation du pourcentage de solubilisation du Cd. Par exemple, un pourcentage de 45% représente seulement 0.05 ppm de solubilisation. Ainsi une variation de quelques ppm de Cd solubilisé en change grandement le pourcentage

de solubilisation. En fait, le pourcentage n'est, dans ce cas-ci, qu'un indice de la capacité à solubiliser le Cd lors du procédé de lixiviation bactérienne.

Le Ni, Cr, Pb arrivent difficilement à se solubiliser (faible pourcentage de solubilisation). La boue contient du Ni en faible concentration. La partie du Ni solubilisée se trouve en concentration près de la limite de détection du spectrophotomètre à flamme entraînant ainsi de grandes erreurs relatives. C'est ce qui explique les fluctuations observées pour le Ni au cours de toutes les expériences. Le Cr suit un peu plus les fluctuations du pH et du POR; aussi, le temps nécessaire pour avoir le maximum de solubilisation s'apparente au Cu et au Zn. Le Pb est le métal le moins solubilisé. En fait, le Pb est reconnu pour former des complexes avec la matière organique (Hayes et Theis, 1978). Ces complexes organo-métalliques sont très stables et se solubilisent selon la série de Irving-Williams (Irving et Williams, 1948):  $Pb > Cu > Ni > Co > Zn > Cd$ . Le Pb devient ainsi très difficilement solubilisable. Legret et al. (1983; 1987) ont classé 90 % du Pb dans la phase résiduelle (minéraux silicatés) de la boue, phase pratiquement pas remobilisable. Ainsi, seulement 10 % du Pb demeure solubilisable par le procédé de lixiviation, ce qui correspond globalement au pourcentage obtenu dans nos expériences.

L'interaction entre les métaux et la matière organique est complexe et plusieurs points restent à éclaircir, comme par exemple, le rôle de la complexation organo-métallique dans la limitation de la solubilisation des métaux dans les boues.

#### 5.2.4 Adaptation des bactéries

Il est essentiel, avant de procéder, d'adapter les bactéries au nouveau milieu que sont les boues résiduaires. De plus, l'adaptation au substrat est une étape obligatoire sinon le succès du procédé de lixiviation n'est pas assuré (Landesman et al., 1966; Kargi, 1982). A noter, que sans substrat, le rendement n'est pas significatif. L'utilisation de substrat supplémentaire (fer ferreux ou substitut) est donc nécessaire pour permettre aux bactéries d'initier la lixiviation. Déjà en 1975, Guay et al., notaient que l'ajout de fer ferreux augmentait le taux d'oxydation des sulfures métalliques lors de la lixiviation bactérienne avec l'espèce T. ferrooxidans. Avant de procéder, la boue doit être acidifiée car le choc causé par le changement de pH est trop brutal; les bactéries ont de la difficulté à surmonter le stress, ce qui empêche le procédé d'atteindre un rendement optimal. Ne pas utiliser de l'acide HNO<sub>3</sub> ou HCl car ces produits sont toxiques pour les bactéries (Brierley, 1978). L'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) donne de très bon rendement (Wong et Henry, 1983; 1984a; 1984b; Tyagi et Couillard, 1987a; 1987b; Tyagi et al., 1986; 1988).

### 5.3 ÉTUDE DES SUBSTRATS

#### 5.3.1 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O: expériences 1 et 5

Le POR de la culture pour le témoin de l'expérience 1 (sans ajout de FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O comme substrat) se limite à une valeur de 271 mv pour la neuvième journée d'opération; le pH correspondant est 6.01. Ces valeurs sont loin d'être les conditions jugées optimales pour les bactéries. En effet, le pH optimal (voir chapitre 2) pour la lixiviation bactérienne dans les boues se situe aux

alentours de 2.0. Les variations du POR (faible augmentation) et du pH (à la hausse) en fonction du temps pour les témoins T (Figure 4.1) sont des signes avant-coureurs que l'activité bactérienne est à son minimum et même en arrêt. La solubilisation des métaux est effectivement non significative pour le 9 ième jour de lixiviation:

1.4% de Zn et 1.2% de Cu.

Les pH finals, avec ajout de 1.0 g à 2.8 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue (expérience 1), atteignent respectivement 2.66 à 2.17 (pH considérés comme optimum) et les valeurs de POR se situent aux alentours de 325 mv à 549 mv. La solubilisation du zinc se fait d'une façon plus graduelle que pour le cuivre (Figures 4.3 et 4.4) mais on observe une stabilité relative dans la solubilisation des deux métaux lors du 3ième jour (65.3 heures). La solubilisation du cuivre en présence de 0.6 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  suit un patron de solubilisation différent des autres échantillons avec substrat soit une diminution dans la solubilisation du cuivre à partir du 3 ième jour (65.3 heures). Les bactéries, par manque de substrat, ne sont plus en mesure d'opérer normalement. Cette anomalie dans le fonctionnement bactérien se répercute sur le pH par une augmentation de 0.46 unité et sur le POR par une diminution de 68 mv.

Le taux de solubilisation est de 3.4 mg Zn/L/jr et de 4.4 mg Cu/L/jr (Tableau 4.1; expérience 1). Tyagi et Couillard (1987a) obtiennent un taux de solubilisation de 1.08 mg Zn/L/jr et de 4.48 mg Cu/L/jr pour des conditions semblables; pH initial, température et % d'inoculum. Il faut prendre garde à ces comparaisons car la nature de la boue est différente entre les deux expériences. La boue utilisée dans l'expérience de Tyagi et Couillard (1987a)

provenait de Valcartier et était plus fortement concentrée en métaux lourds. Cette comparaison est présentée seulement pour donner un indice du taux de solubilisation atteint par le procédé de lixiviation bactérienne dans les expériences antérieures. Ainsi, le taux obtenu dans l'expérience 1 démontre un bon rendement. Ce rendement devient plus performant dans les expériences ultérieures.

Le rendement obtenu, pour la solubilisation des métaux à la fin de l'expérience 1, à 210.3 heures, se situe donc aux alentours de 40 à 59% de Cu et 43 à 52% de Zn. Une plus grande concentration de substrat allant jusqu'à 1.0 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue a favorisé la solubilisation des métaux (plus marquant pour le Cu). Pour une plus grande quantité de substrat (> 1.0 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue), les courbes de solubilisation des Figures 4.3 et 4.4 montrent que l'augmentation de substrat n'apporte pas une grande élévation du pourcentage de solubilisation. La différence varie entre 3 à 5% seulement dépendant de la quantité de substrat rajouté et des heures d'opération du procédé. Il convient d'établir un choix judicieux concernant la quantité de substrat à utiliser. Le rendement obtenu avec l'utilisation d'une quantité de substrat supérieure à 1.0 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue ne justifie pas les coûts supplémentaires. Par contre, pour cette expérience, une quantité de 0.6 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ne permet pas d'atteindre un rendement très satisfaisant. Ainsi la quantité de sulfate ferreux, donnant un rendement de solubilisation optimum, se situe entre 0.6 et 1.0 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue anaérobie.

Le sulfate ferreux commercial-laboratoire utilisé à l'expérience 1 est coûteux (16\$/kilogramme ou 16 000\$/tonne). Il est indispensable de le remplacer par un produit tout aussi efficace mais moins dispendieux considérant que de grandes

quantités de boues sont produites, au Québec, par jour (3.5 tonnes) et qu'elles devront être traitées (Couillard, 1987; Tyagi et Couillard, 1987a; 1987b; Lamontagne, 1987). Le résidu de la compagnie Sidbec- Dosco à Montréal renferme les qualités recherchées soient: contenu à base de sulfate ferreux, produit peu coûteux (55\$/tonne) et contamination du résidu négligeable (282 ppm de Zn et 29 ppm de Ni (Tableau 3.2)). La période de latence observée dans l'expérience 1 ne s'est pas manifestée dans les échantillons contenant le sulfate ferreux résiduel (expérience 5). Pourtant une période d'acclimatation pour l'espèce T. ferrooxidans au résidu de la compagnie Sidbec-Dosco de seulement 4 jours a suffit. Il faut préciser que le substrat de sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco ressemble, au niveau composition, au sulfate ferreux commercial-laboratoire. Les bactéries ont donc, immédiatement, débuté leur activité car elles étaient depuis très longtemps nourries avec ce type de substrat qu'est le sulfate ferreux. Le pH de la culture a donc diminué dès le premier jour de la lixiviation pour atteindre un pH d'environ 2.2 à 2.8 selon la quantité de substrat présente dans l'erlenmeyer (Tableau 4.5ii). Le pH se situe dans la zone du pH optimal pour le fonctionnement de T. ferrooxidans; de plus, le POR de la culture est monté à 550 - 580 mv suite au procédé de lixiviation (R; Tableau 4.7i). Le rendement atteint durant l'expérience 5 s'annonce intéressant par le simple comportement des paramètres du pH et du POR. Ce résultat est confirmé dans les figures 4.14 à 4.16 et les pourcentages de solubilisation obtenus pour les métaux (sauf pour le Pb et le Cr), avec ce substrat, confirment le succès de la lixiviation bactérienne: 77 à 90% de Zn et 67 à 79% de Cu, 68 à 75% de Cd et 71 à 86% de Ni.

La différence de solubilisation des métaux (de 0 à 11 %) observée pour le Cu, le Zn, le Cr, le Cd et le Pb entre l'échantillon contenant 0.7 g de

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue et l'échantillon contenant 2.0 g  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue ne justifie pas les coûts encourus par l'ajout de 1.3 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue. La solubilisation du Ni est trop instable pour faire l'objet de comparaison entre les deux ajouts de substrat (Figure 4.15b). Une quantité de 0.7 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  résiduel / 100 ml de boue est considérée suffisante pour atteindre un rendement de solubilisation des métaux optimale. Cette quantité optimale de sulfate ferreux est conforme aux ordres de grandeur établies dans l'expérience 1 soit un ajout de substrat entre 0.6 g et 1.0 g.

Malgré les variations observées dans le rendement de solubilisation entre les expériences 1 et 5, il demeure possible de standardiser les conditions d'opération du procédé de lixiviation bactérienne afin d'optimiser la solubilisation des métaux lourds. Le rendement de solubilisation (à 162 hrs) est légèrement supérieur (2 à 8%) pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire par rapport au sulfate ferreux résiduel de la compagnie Sidbec-Dosco. Par contre, à 89 heures, le pourcentage de solubilisation est légèrement en faveur du résidu de Sidbec-Dosco (Tableau 4.1, expérience 5).

Le taux de solubilisation, établi pour 89 hrs et 0.7 g de substrat, est plus élevé pour le résidu de Sidbec-Dosco (5.1 mg/L/hr pour le Cu et le Zn) que pour le produit commercial-laboratoire (3.7 mg Cu/L/hr et 4.8 mg Zn/L/hr) (Tableau 4.1). Il ne faut pas oublier que les contaminants dans le résidu contribuent faiblement à élever les concentrations du Zn et du Cu dans la boue traitée (tableau 3.2). La concentration globale de chacun de ces métaux étant plus élevée, le taux de solubilisation devient un peu plus grand. Par conséquent, la différence de rendement de solubilisation (pourcentage et taux) entre les deux substrats est jugée non significative. Pour des conditions expérimentales

identiques (expérience 5), les résultats de la lixiviation bactérienne pour la solubilisation des métaux sont très comparables entre le résidu de Sidbec-Dosco et le produit commercial-laboratoire.

Le sulfate ferreux résiduel est donc conforme aux critères de sélection pour se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire: assimilation du produit par les bactéries, rendement optimal, disponibilité du substrat (coût, transport, quantité) et contamination peu significative (sauf Mn). Il faut toutefois souligner qu'une contamination par le manganèse (Mn) est envisageable (Tableau 3.2) avec le résidu Sidbec-Dosco. Il faudrait vérifier le pourcentage de solubilisation du Mn par le procédé de lixiviation bactérienne. Quelques résultats préliminaires non publiés de Couillard et Mercier (1988) montrent une solubilisation significative et intéressante du Mn au cours du procédé de lixiviation.

### 5.3.2 PYRITE (FeS<sub>2</sub>) (expériences 2 et 3)

#### 5.3.2.1 Expérience 2

L'expérience 2 permet de vérifier si la pyrite peut servir de substrat éventuel pour le procédé de lixiviation bactérienne dans les boues. La pyrite est assimilée par les bactéries et permet de favoriser leur activité de lixiviation dans les boues anaérobies en suppléant à leur besoin nutritionnel. En effet, dans les cultures sans substrat (T1, T2; Tableau 4.3 ii), le pH augmente continuellement jusqu'à une valeur de 6.0, valeur non propice à l'activité des bactéries; de plus, le POR de la culture n'atteint que 291 mv (Tableau 4.3i). L'ajout de 2.0 g de pyrite broyée ou non par 100 ml de boue aide les bactéries à

passer le cap de la période de latence. Après 2 à 3 jours, le pH de la culture s'abaisse graduellement jusqu'à des valeurs de 3.9 à 3.3 tandis que le POR atteint des valeurs de 337 à 355 mv (Tableaux 4.3i et 4.3ii). Selon Wong et Henry (1983; 1984a) et Tyagi et Couillard (1987a), le procédé devient efficace lorsque le POR de la culture se situe entre 400 et 550 mv.

La période d'acclimatation est suffisamment élevée (16 jours) pour permettre l'acclimatation des bactéries à ce nouveau substrat qu'est la pyrite. Selon Kargi (1982), un temps de 8 jours suffit pour permettre aux bactéries de s'acclimater. Pourtant le pourcentage de solubilisation n'est pas très élevé et seul le fait que l'activité des bactéries est réduite pourrait expliquer ce phénomène. Les faibles valeurs du POR confirment un manque d'activité chez les bactéries (environ 350 mv). Le taux de solubilisation pour la pyrite broyée, après 116 heures d'opération, est faible: 2.1 mg Zn/L/jr et 2.4 mg Cu/L/jr (Tableau 4.1). Le processus de relargage des métaux accuse un retard et n'atteint jamais le rendement espéré. Dans les expériences ultérieures, soient les expériences 3 et 4, les performances bactériennes s'améliorent et atteignent des rendements plus élevés.

L'effet des substrats (la pyrite broyée (B) et non broyée (NB)) sur le pH, le POR et la solubilisation des métaux démontre un comportement différent (Tableaux 4.3i et 4.3ii; Figure 4.5). La variation du POR de la culture, pour les deux grosseurs de pyrite, atteignent des valeurs moyennes finales relativement semblables, soit de 354 et 345 mv pour la pyrite broyée (53 µm) et la pyrite non-broyée (300 µm) respectivement. Par contre, dans le cas de la pyrite non-broyée, à partir du 2 ième-4 ième jours (43-93.3 heures), le pH a tendance à augmenter pour atteindre, le 7 ième jour (164.3 hrs), un pH de 4.00. La taille

des particules pour le pyrite non-broyée (300  $\mu\text{m}$ ) diminue la surface de minéral disponible pour les bactéries; leur métabolisme ralenti et le procédé de lixiviation s'en trouve affecté. La pyrite broyée (53  $\mu\text{m}$ ) ne présente pas ce genre de problème. La grosseur de la pyrite joue ainsi un rôle important pour activer le processus de lixiviation (Silverman, 1967; Chang et Myerson, 1982; Huber et al., 1984). Plus la taille des particules est petite, plus le taux d'oxydation du minéral est élevé. Dans les essais effectués dans cette étude, la taille des particules pour la pyrite broyée est conforme à celle qu'utilisaient Huber et al., (1984) dans ses expériences soit une grosseur plus petite que 100  $\mu\text{m}$ . Ainsi les bactéries ont une croissance facilitée par l'accessibilité du substrat. La solubilisation des métaux s'en trouve accélérée et améliorée. En effet, le rendement de solubilisation du Cu est meilleur avec la pyrite broyée: 37% de Cu pour la pyrite broyée vs 23 % de Cu pour le pyrite non-broyée pour 163 heures d'opération. C'est pourquoi les autres expériences dans cette étude sont réalisées avec de la pyrite broyée (53  $\mu\text{m}$  ou moins) afin de favoriser le procédé.

#### 5.3.2.2 Expérience 3

Le but principal de cette expérience consiste à trouver la quantité optimale de pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) pour un rendement efficace à meilleur coût. Pour les cultures contenant de 0.6 à 3.2 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, des valeurs de POR de 390 à 560 mv et des valeurs de pH de 3.5 à 1.6 sont observées à la fin de l'expérience.

Le pourcentage de solubilisation du zinc est instable (Figure 4.6). Les variations du pH et du POR ne laissent pas prévoir ces fluctuations. Plusieurs

facteurs affectent la lixiviation bactérienne (section 2.5) tels que la variation en  $\text{CO}_2$ , la cohabitation bactérienne et la chimie des métaux pour ne nommer que ceux-là. C'est pourquoi, tout ne peut être expliqué que par le pH et le POR, ce ne sont que des indices sur la performance bactérienne. La solubilisation du Cu étant plus stable, il apparaît que la quantité de substrat permettant d'atteindre un bon rendement de solubilisation se situe entre 1.0 et 1.6 g de pyrite broyée/ 100 ml de boue. Le témoin enregistre 45% de Cd solubilisé (Figure 4.10) et pourtant la performance des bactéries n'est pas très efficace considérant que le pH de la culture se trouve à 3.98 et le POR à 357 mv. Cette solubilisation du Cd ne peut être endossée par la lixiviation bactérienne. Ce pourcentage provient d'erreurs relatives enregistrées lors de la lecture sur le spectrophotomètre, la concentration du Cd solubilisé étant près de la limite de détection de l'appareil.

Une solubilisation de Cr de 14% est observée à partir du 8e jour seulement. Le Ni est très instable (Tableau 4.5) sa concentration étant trop proche des limites de détection des appareils. Pour le Pb (Tableau 4.9), l'instabilité observée (Figure 4.9) réside dans la complexité de la spéciation du Pb dans les boues résiduelles (section 5.1.3). Le pourcentage de solubilisation devient significatif, 10% de Pb, à partir de valeurs de POR approchant .460 à 500 mv et un pH de 2.40.

Une grande différence apparaît entre les échantillons de 0.6 g et 1.0 g de pyrite broyée / 100 ml de boue pour les paramètres de rendement du procédé de lixiviation des métaux lourds: pH et POR de la culture, pourcentages et taux de solubilisation des métaux. Effectivement avec 0.6 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, lors du 13 ième jour de lixiviation, le POR de la culture n'atteint que

390 mv et le pH ne descend qu'à 3.5 comparativement à l'échantillon de 1.0 g de FeS<sub>2</sub> / 100 ml de boue où le POR de la culture atteint 540 mv et le pH=2.2. L'efficacité de solubilisation des métaux avec 1.0 g de FeS<sub>2</sub> / 100 ml de boue est supérieure de 1 à 28 % par rapport à la solubilisation obtenue avec 0.6 g de pyrite / 100 ml de boue. Le manque de substrat (0.6 g de FeS<sub>2</sub> / 100 ml de boue) ou le manque d'accessibilité du substrat (trop faible quantité) pour les bactéries explique la maigre performance de l'espèce T. ferrooxidans lors du procédé de lixiviation des métaux. Ainsi les bactéries nécessitent un minimum de 1.0 g de pyrite (53 µm) / 100 ml de boue pour assurer le fonctionnement de leur métabolisme et permettre le succès du procédé de lixiviation. Dépassé une quantité de 1.6 g de pyrite broyée / 100 ml de boue, l'ajout supplémentaire de substrat n'augmente pas de façon significative la solubilisation des métaux (0 à 15%). En effet, le rendement du procédé a tendance à se stabiliser.

Le taux de solubilisation, établi pour 1.6 g FeS<sub>2</sub> / 100 ml de boue à 41 heures d'opération, atteint un rendement très intéressant soit de 11.9 mg Zn/L/jr et de 9.7 mg Cu/L/hr. La solubilisation du Cu et du Zn se fait en deux jours seulement atteignant un pourcentage de 60 à 85% ce qui amène un taux de solubilisation élevé. Les autres métaux montrent des pourcentages de solubilisation faibles allant de 1 à 36%, ceux-ci deviennent significatifs le 4 ième jour seulement.

Compte tenu du coût de broyage (600\$/tonne) et de transport (~100\$/tonne) de la pyrite (Lemay, 1988) et de la difficulté à homogénéiser ce substrat avec la boue, la pyrite a en effet tendance à décanter et à s'accumuler au fond lorsqu'elle est en grande quantité, l'analyse de l'ensemble des résultats démontre que la quantité de 1.0 à 1.6 g de pyrite / 100 ml de boue permet

d'atteindre une solubilisation des métaux optimale à coûts abordables. Il est possible de prévoir, que l'ajout de pyrite, de par sa composition n'affecte en rien la qualité finale de la boue traitée (Tableau 3.2). En effet, l'analyse de la pyrite ne révèle que très peu de Cu (55 ppm), de Zn (43 ppm), de Pb (10 ppm), de Ni (21 ppm), de Cr (51 ppm) et pas de Cd.

### 5.3.3 Résidus miniers d'Aldermac (substitut de pyrite)

Les résidus de la mine d'Aldermac (pyrite et pyrrotine) sont assimilés par les bactéries. Le pH de la culture baisse d'une façon significative et atteint, le 7 ième jour, une valeur de 2.1 à 1.8 tandis que le POR s'élève jusqu'à 585-556 mv (1.3 A et 1.7 A dans Tableaux 4.6i, 4.6ii). Les résidus d'Aldermac donnent un bon rendement pour la solubilisation bactérienne mais font surgir un problème de contamination de la boue car ils contiennent de fortes teneurs en cuivre (1545 ppm), en zinc (2513 ppm) et en chrome (97 ppm) (Tableau 3.2). Ils contiennent également du Pb (42.4 ppm) et du Cd (6.79 ppm) sans compter les autres métaux lourds potentiellement toxiques pour l'espèce T. ferrooxidans tels: l'argent, le molybdène et l'arsenic (annexe A).

La solubilisation des métaux, en générale, est significative: 50 à 59% de Zn, 42 à 50% de Cu, 76 à 89% de Cd, 42 à 49% de Ni, peu de Cr et de Pb pour 1.3 à 1.7 g de résidus miniers d'Aldermac / 100 ml boue.

Comparé au rendement obtenu avec le témoin, sans substrat (pH=5.83, POR=395 mv et solubilisation des métaux de 2% de Cu, 2% de Zn, 19% de Ni, 8% de Cd, pas de Pb ni de Cr), les résidus miniers d'Aldermac améliorent grandement le procédé. La solubilisation du Cu, du Zn et du Cd demeure relativement constante après 88

heures. Le comportement du Ni est très instable (Figure 4.12b) comme dans tous les autres échantillons tels que la pyrite et la liqueur d'acide usée qui seront étudiées dans le paragraphe 5.3.4. La solubilisation du Pb (Figure 4.13b) et du Cr (Figure 4.13a) augmente constamment quoique entre le 4 ième et le 7 ième jour le pourcentage de solubilisation ne change pas beaucoup (2 à 5% seulement). Une période de 3 à 4 jours est suffisante pour permettre une solubilisation optimale des métaux lourds dans le cas des résidus miniers d'Aldermac.

Avec les résidus de la mine d'Aldermac, le taux de solubilisation est de 6.1 mg Zn/L/jr et de 5.5 mg Cu/L/jr pour 1.7 g de résidus d'Aldermac / 100 ml de boue et 88 heures d'opération (tableau 4.1). La contamination de la boue par le substrat provenant des mines d'Aldermac est tellement élevée (tableau 3.2) que, même en effectuant une solubilisation des métaux, la décontamination n'est pas suffisante pour satisfaire aux normes d'Agriculture Canada (Tableau 3.1) pour l'épandage de boues résiduaires. Les résidus miniers d'Aldermac (pyrite et pyrrotine) apportent une diminution des coûts de broyage (600\$/tonne) et de transport (100\$/tonne); le substrat ayant déjà une granulométrie plus petite que la pyrite. Par contre, ils contaminent la boue de par sa composition élevée en métaux lourds. Il est important de ne pas perdre de vue que le but premier du procédé de lixiviation bactérienne des métaux est de retirer une partie des métaux lourds des boues résiduaires afin de permettre un épandage agricole sans danger. Un ajout significatif de ces métaux lourds par l'entremise d'un substrat reste inadmissible. La possibilité de trouver un résidu à base de pyrite moins contaminé en métaux pourrait régler le problème car la pyrite demeure un substrat facilement assimilé par l'espèce T. ferrooxidans lors de la lixiviation bactérienne dans les boues résiduaires anaérobies.

#### 5.3.4 Liqueur acide usée (résidu de la compagnie NL Chem. Canada)

Les bactéries sont plus ou moins en mesure d'assimiler le substrat de liqueur acide usée. Après la période de latence, le pH de la culture s'acidifie pour atteindre 3.5. Le pH a tendance à rester dans les valeurs de 3.5 même si le POR monte jusqu'à des valeurs de 520 mv (S1, S2 dans Tableaux 4.6i et 4.6ii). Le pH de la culture est moins optimal que celui obtenu dans les expériences précédentes. La liqueur acide usée "spent acid solution" apporte, de plus, un problème de contamination par le chrome de 65 ppm en phase soluble (Tableau 3.2). Le 7 ième jour de lixiviation, les valeurs moyennes de solubilisation des métaux se présentent comme suit (Figures 4.11 à 4.13): 49% de Zn, 43% de Cu, 54% de Cd, 28% de Ni. La solubilisation du Pb n'est pas significative et de plus il y a réadsorption du Cr de 83% par les agents complexants de la boue résiduaire. Le Cr présent en solution dans la liqueur acide usée se complexe à la boue au cours du procédé. Le procédé de lixiviation ne permet pas de maintenir, à l'aide de l'acidité du milieu ou de l'activité bactérienne, la solubilité initiale du Cr. Une hausse de pH de 0.61 unité se manifeste le premier jour pour redescendre par la suite. La période de latence est moins prononcée que dans le cas des résidus miniers d'Aldermac mais demeure plus élevée de 0.33 unité par rapport aux échantillons de pyrite. Le temps de réponse de solubilisation est aussi moins rapide que dans le cas des échantillons de pyrite. En fait, la solubilisation des métaux des échantillons contenant de la liqueur acide usée ressemble à celle des échantillons contenant des résidus de la mine d'Aldermac; pour une période d'acclimatation de 10 jours la même lenteur se manifeste dans l'activité bactérienne.

Le taux de solubilisation démontre une moins bonne performance pour les essais avec la liqueur acide usée (3.1 mg/L/jr pour le Zn et le Cu) en comparaison au taux de solubilisation obtenue avec les échantillons contenant la pyrite soit de 4.9 mg Cu/L/jr et 3.4 mg Zn/L/jr. Le substrat de liqueur acide usée permet de faciliter l'activité des bactéries dans les premiers jours du procédé mais ne leur permet pas d'atteindre un rendement optimum. La solubilisation rencontrée chez le témoin soit 2% de Cu, 2% de Zn, 19% de Ni, 8% de Cd, pas de Pb et de Cr met en évidence le bénéfice de la liqueur acide usée comme substrat. Étant constitué d'acide presque concentré, un ajout supplémentaire de  $H_2SO_4$  est inutile pour acidifier la boue à  $pH=4$  afin de débiter l'expérience. Malgré ces avantages, l'emploi de la liqueur acide usée n'est pas recommandé à cause des risques de contamination par le chrome et du rendement moins élevé que celui obtenu avec le sulfate ferreux et même la pyrite.

#### 5.4 COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ DES DIFFÉRENTS SUBSTRATS

L'efficacité des différents substrats est comparée dans les paragraphes qui suivent. La comparaison est faite au niveau de la solubilisation des métaux lourds par le procédé de lixiviation bactérienne. Un total de cinq différents substrats furent utilisés dont certains à plusieurs reprises ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , pyrite). Les Tableaux 5.1 et 5.2 présentent une synthèse des résultats pour toutes les expériences. Le temps d'opération a été ramené à 4 jours (89 à 99 hrs) pour fin de comparaison.

#### 5.4.1 Pyrite

l'espèce T. ferrooxidans de l'expérience 2 (pyrite) fournit un rendement de solubilisation des métaux inférieur à 20 à 48% par rapport aux expériences 3 et 4 dans lesquelles le même substrat (pyrite 53  $\mu\text{m}$ ) et les mêmes conditions expérimentales sont utilisées. Le pH et le POR de la culture pour l'expérience no 2 (Tableau 5.1) correspondent à des valeurs moins optimales que dans l'expérience 3 et 4 pour une même période de temps. Cette maigre performance bactérienne observée à l'expérience no 2 pourrait être imputable à une adaptation difficile des bactéries T. ferrooxidans à la pyrite. Dans ces conditions, le métabolisme des bactéries ne fonctionne pas de façon optimale, ce qui se répercute sur le rendement de solubilisation des métaux. En effet, les bactéries utilisées à l'expérience no 2 ont eu une période d'acclimatation plus courte soit de 14 jours, comparé à l'expérience 3 et de l'expérience 4, soit une période d'acclimatation de 17 à 100 jours selon la date de préparation des expériences. Le substrat de pyrite donne un rendement très variable d'une expérience à l'autre. Entre l'expérience 3 et 4, l'écart de rendement accuse une différence de 20 à 38% pour la solubilisation du Cu, du Zn, du Ni et du Cd. Même si le POR et le pH de la culture sont plus avantageux pour les bactéries de l'expérience 4, le rendement est moins élevé pour le Cu, Zn et supérieur pour le Ni et le Cd. La composition de la pyrite est loin d'être uniforme, par conséquent, le bilan des métaux lourds peut varier quelque peu et modifier les pourcentages de solubilisation. De plus, l'accessibilité du substrat pour les bactéries est plus difficile, le substrat n'étant pas soluble en comparaison du sulfate ferreux. Ces raisons expliquent les variations de rendement observées entre les expériences.

Tableau 5.1: Synthèse des résultats pour 4 jours d'opération: pH, POR et pourcentages de solubilisation des métaux.

Expérience (g substrats/100 ml boue)	pH	POR (mV)	Zn	Cu	Cd % de solubilisation	Ni	Cr	Pb
Exp. 1: FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O								
(0.6 g)	3.39	346	39	41	--	--	--	--
(2.0 g)	2.49	445	43	54	--	--	--	--
Exp. 5: FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O								
(0.7 g R)*	2.67	535	85	74	67	69	10	2
(2.0 g R)*	2.75	392	89	67	75	89	10	0.5
(0.7 g C)**	2.69	505	87	54	67	67	8	3
Exp. 2: FeS <sub>2</sub>								
(2.0 g NB)***	3.46	320	42	39	--	--	--	--
(2.0 g B)****	3.30	340	42	35	--	--	--	--
Exp. 3: FeS <sub>2</sub>								
(1.0 g)	3.10	424	86	60	36	8.0	0.5	0
(1.6 g)	2.59	478	85	83	45	6.0	8.0	4
Exp. 4:								
(1.7 g FeS <sub>2</sub> )	2.48	531	62	66	83	26	9	7
(1.7 g résidus miniers d'Aldermac)	2.75	500	38	39	75	38	3	3
(3.5 ml liqueur acide usée)	3.50	476	46	45	63	26	4	1

\* R: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O résidus de Sidbec-Dosco

\*\* C: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O commercial-laboratoire

\*\*\* NB: pyrite non-broyée (300 µm)

\*\*\*\* B: pyrite broyée (53 µm)

Tableau 5.2: Synthèse des résultats: taux de solubilisation au 4 ième jour

Métaux lourds	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O 0.6 à 0.7 g/100 ml			Pyrite (FeS <sub>2</sub> ) 1.6 à 1.7 g/100 ml			Résidus miniers d'Aldermac 1.7g / 100 ml Exp. 4 (88 hrs)			Liquueur acide usée 3.5 ml (88hrs)				
	Exp. 1 (99 hrs)	Exp. 5 (89 hrs)	Exp. 2 (90 hrs)	Exp. 3 (90 hrs)	Exp. 4 (88 hrs)	Exp. 2 (90 hrs)	Exp. 3 (90 hrs)	Exp. 4 (88 hrs)	%	T	%	T		
Zn	39	2.2	87	4.8	85	5.1	42***	2.7***	85	4.6	62	3.1	46	3.1
Cu	41	2.7	54	3.7	74	5.1	35***	2.7***	83	5.4	66	4.7	45	3.1
Cd	—	—	67	0.02	67	0.02	—	—	45	0.01	83	0.03	63	0.03
Ni	—	—	67	0.14	69	0.03	—	—	6	0.02	26	0.05	26	0.10
Cr	—	—	8	0.03	10	0.03	—	—	8	0.05	9	0.05	4	0.02
Pb	—	—	3	0.05	2	0.19	—	—	4	0.07	7	0.10	1	0.02

\* C: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O Commercial-laboratoire  
 \*\* R: FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O Résidus de Sidbec-Dosco  
 \*\*\* : Valeurs prises à même les graphiques  
 - : Données non disponibles  
 T : Taux de solubilisation (mg/L·jour)

#### 5.4.2 Pyrite et résidus miniers d'Aldermac

Afin d'évaluer le rendement des résidus miniers d'Aldermac par rapport à la pyrite (minéral), des échantillons contenant de la pyrite broyée (53 µm) furent préparés en parallèle avec des échantillons contenant des résidus de la mine d'Aldermac. Après 4 jours d'opération, le pourcentage de solubilisation des métaux entre les résidus miniers d'Aldermac et la pyrite, dans le procédé de lixiviation bactérienne, démontre un avantage pour la pyrite. Même si les paramètres de pH (1.8) et de POR (560 mv) sont optimaux le rendement de solubilisation du Cu pour les résidus de la mine d'Aldermac accuse une diminution de 27% d'efficacité par rapport à la pyrite (Tableau 5.2). La présence de Mo (3.8 ppm) dans l'analyse des résidus miniers d'Aldermac peut avoir causé une inhibition chez l'espèce T. ferrooxidans (Tuovinen et Kelly, 1974; Tuovinen et al., 1971a, 1971b).

Le comportement de solubilisation des métaux pour les échantillons contenant de la pyrite et des résidus de la mine d'Aldermac suit le même schéma de solubilisation en fonction du temps. Par contre, dans les échantillons contenant les résidus miniers d'Aldermac, une hausse de pH de 1.08 unité est observée lors du premier jour de lixiviation. Le pH de la culture diminue puis égale, le 3 ième jour d'opération, le pH de l'échantillon contenant la pyrite. La hausse de pH de la culture contenant la pyrite dans les premiers jours d'opération est beaucoup moins accentuée (0.33 unité). Hoffmann et al., (1981) attribue cette augmentation du pH a une phase de latence dans l'activité bactérienne. Cette période peut être limitée à 1 ou 5 jours lorsqu'une période d'acclimatation des bactéries au substrat, minimum de 8 jours (Kargi, 1982), précède l'expérience. Il est donc normal que ce phénomène de période de latence

soit plus marqué chez les bactéries se nourrissant avec les résidus miniers d'Aldermac puisqu'elles sont moins acclimatées à ce substrat (10 jours) qu'à la pyrite (environ 120 jours).

L'activité des bactéries en terme de pH et de POR est plus rapide pour les échantillons contenant la pyrite ce qui se répercute sur la rapidité de solubilisation du Cu et du Zn. En effet, dès le premier jour à 18 heures, 44 à 55% des métaux de Cu et de Zn sont remis en solution tandis que pour les échantillons contenant les résidus miniers d'Aldermac, il faut attendre le 3 ième jour (64.3 hrs) pour approcher les 34 à 40% de solubilisation de Cu et de Zn. Encore une fois, la cause est reliée à l'activité réduite des bactéries au substrat. La période d'activité en terme de pH et de POR accuse un retard dans les premières heures de lixiviation et ce ralentissement dans l'activité bactérienne se répercute assurément sur le rendement immédiat. Le Pb et le Cr ont aussi des temps de réponses de solubilisation plus lents avec les résidus miniers d'Aldermac. En fait, le Pb demeure faiblement solubilisé de 1 à 3 % jusqu'au 6 ième jour tandis que le Cr parvient, le 6 ième jour en présence de 1.7 g de résidus de la mine d'Aldermac / 100 ml boue, à rejoindre le rendement de l'échantillon de 1.3 g pyrite / 100 ml boue.

Dans des conditions identiques et après 89 heures d'opération, le taux de solubilisation du Zn (6.1 mg Zn/L/jr) pour les échantillons contenant des résidus miniers d'Aldermac est supérieur par rapport au taux calculé avec les échantillons contenant de la pyrite (3.1 mg Zn/L/hr) (Tableau 4.1). Le taux de solubilisation pour le cuivre est relativement semblable entre les deux substrats soit de 4.7 mg Cu/L/hr pour les résidus de mine d'Aldermac et de 5.5 mg Cu/L/hr pour la pyrite. Les autres métaux, le Cr, le Ni, le Cd et le Pb,

présentent des taux trop faibles pour permettre une comparaison valable. Les essais avec les résidus miniers d'Aldermac possèdent un taux de solubilisation généralement meilleur que la pyrite mais offre un faible pourcentage de décontamination.

#### 5.4.3 Pyrite et liqueur acide usée

Le substrat de liqueur acide comparé à la pyrite donne un rendement inférieur. La solubilisation du Cu et du Zn est de 30 à 40% plus faible que chez les cultures contenant de la pyrite. Aucune solubilisation significative n'est observée pour le Pb et, de plus, il y a contamination de la boue par le Cr. Le taux de solubilisation est faible (3.1 mg/L/jr Cu et Zn). Ce substrat offre peu d'avantages si ce n'est qu'il abaisse le pH, coupant ainsi les frais d'acidification.

#### 5.4.4 Pyrite et sulfate ferreux commercial-laboratoire

En comparant les deux produits suivants soit la pyrite et le sulfate ferreux commercial-laboratoire (Tableaux 5.2 et 5.3), le rendement obtenu lors de la lixiviation bactérienne pour la solubilisation des métaux lourds est comparable (expérience 5 et expériences 3- 4). La seule différence importante de rendement se situe au niveau du pourcentage de solubilisation du Ni (20 à 60 %) et du Cd de 20 %, les deux en faveur du  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Concernant les avantages du produit de pyrite, il surgit un problème d'homogénéité du substrat avec le milieu. Ce problème est réglé en grande partie par le système d'agitation du procédé (voir section 3.2). L'utilisation d'une plus grande quantité de substrat à la suite d'un accroissement du volume de boue anaérobie à traiter, pourrait, par contre,

occasionner des difficultés d'accessibilité du substrat pour les bactéries. De plus, il faudrait s'assurer de l'uniformité de la qualité de la pyrite; ce qui n'est pas évident. Au Québec, il n'existe aucun marché pour la pyrite. La pyrite se classe présentement comme résidus miniers.

#### 5.4.5 Sulfate ferreux commercial-laboratoire et résiduel de Sidbec-Dosco

Finalement, le sulfate ferreux commercial-laboratoire fut testé dans deux expériences; expérience 1 et expérience 5. Le rendement de solubilisation obtenu avec le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  commercial-laboratoire dans l'expérience 5 est supérieur de 40 à 50% pour la solubilisation du Cu et du Zn par rapport à l'expérience 1 (Tableau 5.3). Les autres métaux tels que le Cd, le Pb, le Cr et le Ni ne sont pas disponibles pour l'expérience 1 (voir section 4.1.1). Dans le cas de l'expérience 1, la solubilisation des métaux sature à 65.30 heures. Ainsi, le fait de calculer le taux de solubilisation 34 heures plus tard (à 99.30 hrs) diminue le rendement de l'expérience. Si le taux de solubilisation est calculé au temps de stabilisation des métaux solubilisés, soit à 65.30 heures pour l'expérience 1 et à 89 heures pour l'expérience 5 (Tableau 4.1), l'écart entre les deux expériences diminue mais le rendement demeure supérieur dans l'expérience 5. Le substrat pour les deux expériences est identique ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  commercial-laboratoire) de même que les conditions expérimentales (pH initial, aération, température). La raison de cette différence provient de la méthode de démarrage du procédé. Dans le cas de l'expérience 1, la boue fut acidifiée après avoir injecté l'inoculum. Les bactéries ont pris plus de temps pour démarrer leur activité affectant ainsi le rendement final de solubilisation des métaux.

L'efficacité entre le  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  commercial-laboratoire et résiduel de Sidbec-Dosco est comparable, le taux de solubilisation se situant, en moyenne, à 5.0 mg Zn/L/jr et 6.0 mg Cu/L/jr. Le procédé de lixiviation bactérienne dans les boues résiduaires est loin d'être considéré comme un procédé stable. Le mécanisme exact des bactéries T. ferrooxidans impliqué dans la lixiviation suscite encore des points d'interrogation. De plus, les boues résiduaires restent un milieu changeant et sensible aux variations physico-chimiques. Les variations observées, tant au niveau de la solubilisation des métaux qu'au niveau des paramètres du POR et du pH, ne sont pas toutes éclaircies. Ainsi, la différence de rendement entre les résidus de Sidbec-Dosco et le produit de sulfate ferreux commercial-laboratoire, n'est pas jugée significative. La solubilisation des autres métaux (Cr, Cd, Ni, Pb) se comporte de façon semblable entre les deux substrats.

## **CHAPITRE 6**

### **Conclusion**

## 6.0 CONCLUSION

### 6.1 POSSIBILITÉ DE REMPLACER LE SULFATE FERREUX COMMERCIAL-LABORATOIRE

Les quatre substrats testés pour remplacer le sulfate ferreux commercial-laboratoire soient la pyrite, les résidus miniers d'Aldermac, la liqueur acide usée et le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco, ont tous permis d'obtenir un rendement de solubilisation supérieur aux échantillons témoin. Il convient de rappeler que le procédé de lixiviation bactérienne est un procédé variable puisque le succès de l'opération repose sur l'activité de l'espèce T. ferrooxidans. Comme pour tout métabolisme bactérien, plusieurs facteurs viennent influencer la performance des micro-organismes tels que; l'aération, le pH, le POR, la disponibilité du substrat et la physico-chimie du milieu environnant (boue anaérobie). Les pourcentages de solubilisation atteints sont plus ou moins intéressants selon le substrat à l'étude. Il en résulte que le remplacement du sulfate ferreux commercial-laboratoire est possible et même envisageable.

### 6.2 LES SUBSTRATS TESTÉS

La quantité de sulfate ferreux commercial-laboratoire a été établie entre 6 et 10 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / litre de boue pour des raisons pécuniaires et d'optimisation de rendement. Le rendement attendu pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire après 4 jours d'opération correspond à: 85 à 90% de Zn, 70 à 75% de Cu, 65 à 75% de Cd, 70 à 80% de Ni, 10 à 20% de Cr et peu de Pb.

Une quantité de 10 à 16 g de pyrite broyée (53 µm) par litre de boue permet d'obtenir un rendement jugé optimal soit de 77 à 80% de Zn, 70 à 85% de Cu, 55% de Cd, 10 à 20% de Ni, 1 à 10% de Cr et 5 à 8% Pb. Ces pourcentages de solubilisation sont comparables à ceux obtenus avec le sulfate ferreux commercial-laboratoire. La pyrite broyée peut, à ce niveau, se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire dans le procédé de lixiviation bactérienne des métaux lourds dans les boues anaérobies. Par contre, la pyrite a tendance à décanter au fond de l'erlenmeyer diminuant ainsi la disponibilité de ce substrat pour les bactéries. Ce détail peut, à l'échelle pilote, causer de graves problèmes dans le mécanisme d'opération du procédé si le substrat-pyrite s'accumule en grande quantité au fond des réacteurs.

Le rendement obtenu avec 13 à 17 g de résidus miniers d'Aldermac / litre de boue est satisfaisant: 82% de Cd, 55% de Zn, 46% de Cu, 46% de Ni, peu de Pb et de Cr. Par contre, sa concentration en métaux lourds est initialement trop élevée et devient une source de contamination pour la boue. Le but de la lixiviation bactérienne est, avant tout, de décontaminer la boue des métaux lourds, le substrat des résidus miniers d'Aldermac interfèrent avec cet objectif. Il ne peut se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire.

Le substrat de liqueur d'acide est moins bien assimilé par les bactéries, par conséquent, le rendement atteint est moindre que dans le cas des expériences précédentes: 54% de Cd, 49% de Zn, 43% de Cu, 28% de Ni, peu de Pb et adsorption du Cr par les boues. Ce substrat ne peut servir de substitut pour les raisons suivantes: contamination de la boue par le Cr (soluble) contenu dans ce substrat, rendement insuffisant.

Le rendement obtenu avec le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco se situe dans les valeurs suivantes: 75 à 90% de Zn, 70 à 80% de Cu, 70 à 85% de Ni, 70 à 75% de Cd, 15 à 20% de Cr, peu de Pb. La quantité optimale correspond à celle trouvée pour le sulfate ferreux commercial-laboratoire soit; 6 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  / 100 ml de boue.

### 6.3 CHOIX FINAL

Le substrat idéal pour se substituer au sulfate ferreux commercial-laboratoire est sans aucun doute le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco. Tous nos objectifs sont rencontrés; rendement de solubilisation optimale, contamination du produit négligeable, disponibilité et économie du produit. En effet, le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco permet de faire des économies énormes par rapport aux coûts habituels lors de l'utilisation du sulfate ferreux commercial-laboratoire. En fait à 16\$ le kilogramme, le sulfate ferreux commercial-laboratoire représente un coût de 16 000\$/tonne métrique comparativement à 55\$/tonne métrique pour le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco. Le coût du substrat est donc divisé par un facteur de 291 (16 000/55); ce qui est très important. Pour toutes ces raisons, le sulfate ferreux résiduel de Sidbec-Dosco se classe bon premier dans notre sélection de substrat pour le remplacement du sulfate ferreux commercial-laboratoire.

## RÉFÉRENCES

## RÉFÉRENCES

Alexander, B., Leach, S. et Ingledew, J. (1987).

The relationship between chemiosmotic and sensitivity to anions and organic acids in the acidophile Thiobacillus ferrooxidans. *Journal of General Microbiology*, 133: 1171-1173.

Alibhai, K.R.K., Mehrotra, I. et Forster, C.F. (1985).

Heavy metal binding to digested sludge. *Water Research*. 19(2): 1483-1488.

Andrews, G.F. et Maczuga, J. (1982).

Bacterial coal desulfurization. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 12: 337-348.

Berthelin, J. (1987).

Des bactéries pour extraire des métaux. *La Recherche* 18(188): 720-725.

Beyer, M., Ebner, H., Assenmacher, H. et Frigge, J. (1987).

Elemental sulphur in microbiologically desulphurized coals. *Fuel*. 66: 551-555.

Bosecker, K. et Kursten, M. (1978).

Recovery of metallic raw materials by microbial leaching. *Process Biochemistry*. Oct.: 2-4.

Bounds, H.C. et Colmer, A. (1972).

Comparison of the kinetics of thiosulfate oxidation by three iron-sulfur oxidizers. Canadian Journal of Microbiology. 18: 735-740.

Brierley, C.L. (1978).

Bacterial leaching. CRC Critical Reviews in Microbiology. Nov.: 207-262.

Butler, B.J. et Kempton, A.G. (1987).

Growth of Thiobacillus ferrooxidans on solid media containing heterotrophic bacteria. Journal of Industrial Microbiology. 2: 41-45.

Chang, Y.C. et Myerson, A.S. (1982).

Growth models of the continuous bacterial leaching of iron pyrite by Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering. 25: 889-902.

Cheng, M.H., Patterson, J.W. et Minear, R.A. (1975).

Heavy metals uptake by activated sludge. Journal of Water Pollution Control Federation. 47: 362-376.

Colmar, A.R. et Hinkle, M.E. (1947).

The role of microorganisms in acid mine drainage. Science, 106: 253-256.

Couillard, D. (1987).

Comment gérer les boues d'épuration des eaux usées, Plan, mai 24(4): 2-4.

Couillard, D. et Mercier, G. (1988).

Communication personnelle - résultats non publiés.

Davis, R.D. (1987).

Use of sewage sludge on land in the United Kingdom. Water Science Technology. 19(8): 1-8.

Davis, R.D. et Carlton-Smith, C.H. (1980).

Crops as indicators of the significance of soil contamination by heavy metals. Dans: Water Research Research Centre Technical Report TR 140.

Dugan, P.R. et Lundgren, D.G. (1965).

Energy supply for the chemoautotroph Ferrobacillus ferrooxidans. Journal of Bacteriology. 89: 825-833.

Dugan, P. et Apel, W. (1978).

Microbiological desulfurization of coal. Dans: Metallurgical application of bacterial leaching and related microbiological phenomena. Academic Press. N.Y. pp. 223-250.

Duncan, D.W. et Drummond, A.D. (1973).

Microbiological leaching of porphyry copper type mineralization: post-leaching observations. Canadian Journal of Earth Science. 10: 476-438.

Eccleston, M. et Kelly, D. (1978).

Oxidation kinetics and chemostat growth kinetics of Thiobacillus ferrooxidans on tetrathionate and thiosulfate. Journal of Bacteriology. 134: 718-727.

Environnement Canada (1985).

L'épandage des eaux usées traitées et des boues d'épuration d'origine urbaine. Guide SPE6-EP-84-1, 190 p.

Espejo, R. et Romero, P. (1987).

Growth of Thiobacillus ferrooxidans on elemental sulfur. Applied and Environmental Microbiology. 53(8): 1907-1912.

Godard, F., Klvana, D., Chavaria, C., André, G., Karamanev, D. et Jolicoeur, M. (1987).

Cinétique d'oxydation du fer ferreux par Thiobacillus Ferrooxidans. Proceeding of the 37 th. Canadian Chemical Engineering Conference. Canadian Society for Chemical Engineering. Mai: 329-331.

Gormely, L.S., Duncan, D.W., Branion, R.M.R. et Pinder, K.L. (1975).

Continuous culture of Thiobacillus ferrooxidans on a zinc sulfide concentration. Biotechnology and Bioengineering. 17: 31-49.

Gould, M.S. et Genetelli, E.J. (1978).

Heavy metal complexation behavior in anaerobically digested sludges. Water Ressources. 12: 505-512.

Guay, R. et Silver, M. (1975).

Thiobacillus acidophilus sp.nov.: isolation and some physiological characteristics. Canadian Journal of Microbiology. 21: 281-288.

Guay, R., Torma, A.E. et Silver, M. (1975).

Oxydation de l'ion ferreux et mise en solution de l'uranium d'un minerai par Thiobacillus ferrooxidans. Annales de Microbiologie. 126B: 209-219.

Guay, R., Silver, M. et Torma, A.E. (1976).

Microbiological leaching of a low-grade uranium ore by Thiobacillus ferrooxidans. European Journal Applied Microbiology. 3: 157-167.

Guay, R., Silver, M. et Torma, A.E. (1977).

Ferrous iron oxidation and uranium extraction by Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering. 19: 727-740.

Guay, R. et Silver, M. (1980).

Uranium biohydrometallurgy. Process Biochemistry. Dec./Jan.: 8-11.

Harrison, A. P. (1984).

The acidophilic thiobacilli and other acidophilic bacteria that share their habitat. Annual Review of Microbiology. 38: 265-292.

Hayes, T.D., Jewell, W.J.A. et Randolph, M.K. (1980).

Heavy metal removal from sludges using combined biological/chemical treatment. 34 th. Purdue. pp. 529-543.

Hayes, T.D. et Theis, L.T. (1978).

The distribution of heavy metals in anaerobic digestion. Journal of Water Pollution Control Federation. 50: 61-72.

Hazeu, W., Bijleveld, W., Grotehuis, J.T.C., Kakes, E. et Kuenen, J.G. (1986).

Kinetics and energetics of reduced sulfur oxidation by chemostat cultures of Thiobacillus ferrooxidans. *Antonie van Leeuwenhoek*. 52: 507-518.

Hoffmann, M.R., Faust, B.C., Panda, F.A., Koo, H.H. et Tsuchiya, M. (1981).

Kinetics of the removal of iron pyrite from coal by microbial catalysis. *Applied and Environmental Microbiology*. 42(2): 259-271.

Huber, T.F., Kossen, N.W.F., Bos, P. et Juenen, J.G. (1984a).

Design and scale up a reactor for microbial desulphurization of coal: A regime analysis. Dans: *Innovations in biotechnology*. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. pp. 179-187.

Huber, T.F., Ras, C. et Kossen, N.W.F. (1984).

Design and scale-up of a reactor for the microbial desulphurization of coal: a kinetic model for bacterial growth and pyrite oxidation. Dans: *Proceedings Third European Conference on Biotechnology*, 3: 151-159.

Hurtado, J.E., Tsai, Y. et Tuovinen, O.H. (1987).

Effect of oxyanions of sulfur on Thiobacillus ferrooxidans: Ferrous ion oxidation, oxygen uptake, and cytochrome reduction. *Current Microbiology*. 15: 11-113.

Hutchins, S.R., Davidson, M.S., Brierley, J.A. et Brierley, C.L. (1986).

Microorganism in reclamation of metals. *Annual review Microbiology*. 40: 311-336.

Ingledeu, J.W. (1982).

Thiobacillus ferrooxidans, the bioenergetics of an acidophilic chemolithotroph. *Biochimica et Biophysica Acta*. 638: 89-117.

Irving, M. et Williams (1948).

Order of stability of metal complexes. *Nature*. 162: 746.

Jenkins, R.L., Scheybeler, B.J., Smith, R., Baird, M. et Haug, R.T. (1981).

Metal removal and recovery from municipal sludge. *Journal Water Pollution control Federation*, 53: 25.

Kargi, F. et Cervoni, T.D. (1983).

An airlift-recycle fermenter for microbial desulfurization of coal. *Biotechnology Letter*. 5(1): 33-38.

Kargi, F. (1982).

Enhancement of microbial removal of pyritic sulfur from coal using concentrated cell suspension of T. ferrooxidans and an external carbon dioxide supply. *Biotechnology and Bioengineering*. 24: 749-752.

Kelly, D.J. et Jones, C.A. (1978).

Factors affecting metabolism and ferrous iron oxidation in suspensions and batch cultures of Thiobacillus ferrooxidans: relevance to ferric iron leach solution regeneration. Dans: *Metallurgical applications of bacterial leaching and related microbiological phenomena*. Academic Press. N.Y. pp. 19-44.

Kiff, R.S., Cheung, Y.H. et Brown, S. (1983).

Heavy metal removal from sewage sludge - factors governing detoxification process efficiency. Dans: Proceedings of the 3th Conference on heavy metals in the environment, Heidelberg. CEP Consultants, Edinburgh: 401-404.

Kreye, W.C., King, P.H. et Randall, C.W. (1973).

Biological treatment of high thiosulfate industrial wastewater. Dans: Proceedings of the 28th Conference on Industrial Waste, Purdue University, Lafayette, Indiana, 537-547.

Lacey, D.T. et Lawson, F. (1970).

Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium Thiobacillus ferrooxidans. Biotechnology and Bioengineering. 12: 29-50.

Lake, D.L., Kiak, P.W.W. et Lester, J.N. (1984).

Fractionation, characterization and speciation of heavy metals in Sewage sludge and sludge-amended soils: A review. Journal of Environmental Quality. 13(2): 175-181.

Landesman, J., Duncan, D.W. et Walden, C.C. (1966).

Oxidation of inorganic sulfur compounds by washed cell suspensions of Thiobacillus ferrooxidans. Canadian Journal of Microbiology. 12: 957-965.

Lamontagne, B. (1987).

Des montagnes de boues sur les bras... Plan. Mai, 24(4):22-23.

Lazaroff, N. (1977).

The specificity of the anionic requirement for iron oxidation by Thiobacillus ferrooxidans. Journal of General Microbiology. 101: 85-91.

Leathen, W.W., Kinsel, N.A. et Braley, S.A. (1956).

Ferrobacillus ferrooxidans: a chemosynthetic autotrophic bacterium. Journal of Bacteriology. 72: 700-704.

Lemay. (1988).

Communication personnelle. Usine pilote St-Malo. Centre de recherches minérales, Québec.

Legret, M., Demare, D. et Marchandise, P. (1983).

Speciation of heavy metals in sewage sludges. Dans: Proceedings of the 1983 International Conference of Heavy Metals in the Environment. Heidelberg. CEP Consultants, Edinburgh, pp. 350-355.

Legret, M., Divet, L. et Marchandise, P. (1987).

Mobilité et extraction des métaux lourds associés aux boues de stations d'épuration. Water Research. 21(5): 541-547.

Lester, J.N., Sterritt, R.M. et Kirk, P.W.W. (1983).

Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment processes. II. Sludge treatment and disposal. Science of Total Environment. 30: 45-83.

Lundgren, D.G. (1980).

Ore leaching by bacteria. *Annual Review of Microbiology*. 34: 263-283.

Mackintosh, M. (1978).

Nitrogen fixation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Journal of General Microbiology*, 105: 215-218.

Matin, A. (1978).

Organic nutrition of chemolithotrophic bacteria. *Annual Review of Microbiology* 32: 433-468.

McNulty, K.S., Malarkey, A.T., Goldsmith, R.L., Fremont, W.A. (1977).

Development of a New process for sludge conditioning. National Conference on Composting of Municipal Residue and Sludges. Rockevill Md. Août 23-25.

Mishra, A.K., Mahapatra, S.R. et Roy, P. (1986).

Factors affecting the growth and chalcopyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*. *Proceeding Indian National Science Academic* B52(4): 519-524.

Monod, J. (1949).

The growth of bacterial cultures. *Annual Review of Microbiology*, 3: 37-398.

Muyzer, G., Bury, A.C. et Schmedding, J.M. (1987).

A combined immunofluorescence-DNA-fluorescence staining technique for enumeration of *Thiobacillus ferrooxidans* in a population of acidophilic bacteria. *Applied and Environmental Microbiology*. 53(4): 660-664.

Oliver, B.G. et Carey, J.H. (1976).

Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Research*. 10: 1077-1081.

Oliver, G.B. et Gosgrove, E.G. (1973).

The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant. *Water Research*. 8: 869-874.

Olver, J.W., Kreye, W.C. et King, P.H. (1975).

Heavy metal release by chlorine oxidation of sludges. *Journal of Water Pollution Control Federation*. 47(10): 2490-2497.

Radway, J.C., Tuttle, J.H., Fendinger, N.J. et Means, J.C. (1987).

Microbially mediated leaching of low-sulfur coal in experimental coal columns. *Applied and Environmental Microbiology*. 53(4): 1056-1063.

St-Yves, A. (1985).

La bonne pratique de la valorisation agricole des boues. Assises annuelles de l'AQTE, 1985. 14 pages.

Schonborn, W. et Hartmann, H. (1978).

Bacterial leaching of metals from sewage sludge. *European Journal of Applied Microbiology and Biotechnology*. 5: 305-313.

Scott, D.S. et Horlings, H. (1975).

Removal of phosphates and metals from sewage sludges. *Environmental Science et Technology*. 9(9): 849-855.

Silverman, M.P. et Lundgren, D.G. (1959).

Studies on the chemoautotrophic iron bacterium Ferrobacillus ferrooxidans.  
I. An improved medium and a harvesting procedure for securing high cell  
yields. Journal of Bacteriology. 12: 501-517.

Silverman, M.P. (1967).

Mechanism of bacterial pyrite oxidation. Journal Bacteriology. 94:  
1046-1051.

Stephenson, T. et Lester, J.N. (1987).

Heavy metal behavior during the activated sludge process II. Insoluble  
metal removal mechanisms. The Science of Total Environment. 63: 215-230.

Sterritt, R.M., Lester, J.N. et Kirk, P.W.W. (1983).

Significance and behaviour of heavy metals in waste water treatment process  
II. Sludge treatment and disposal. The Science of the Total Environment.  
30: 45-83.

Stover, R.C., Sommers, L.E. et Silviera, D.J. (1976).

Evaluation of metals in wastewater sludge. Journal of Water Pollution  
Control Federation. 48: 2165-2175.

Sugio, T. et Wada, K. (1986).

Inhibition site of cupric ions on growth of Thiobacillus ferrooxidans on  
sulfur salts medium. Agricultural Biological Chemistry. 50(11):  
2917-2920.

Torma, A.E. (1971). Microbiological oxidation of synthetic cobalt, nickel and zinc sulfides by Thiobacillus ferrooxidans. Review of Canadian Biology. 30(3): 209-216.

Torma, A.E., Walden, C.C., Duncan, D.W. et Branion, R.M.R. (1972).

The effect of carbon dioxide and particle surface area on the microbiological leaching of a zinc sulphide concentrate. Biotechnology and Bioengineering. 14: 777-786.

Tuovinen, O.H., Niemelä, S.I. et Gyllenberg, H.G. (1971a).

Effect of mineral nutrients and organic substances on the development of Thiobacillus ferrooxidans to some metals. Antonie van Leeuwenhoek, 13: 517-527.

Tuovinen, O.H., Niemelä, S.I. et Gyllenberg, H.G. (1971b).

Tolerance of Thiobacillus ferrooxidans (V). Arch. Microbiology. 98: 351-364.

Tuovinen, O.H. et Kelly, D.P. (1974).

Studies on growth of Thiobacillus ferrooxidans (v). Archives Microbiology. 98: 351-364.

Tuttle, J.H. et Dugan, P.R (1976).

Inhibition of growth, iron, and sulfur oxidation in Thiobacillus ferrooxidans by simple organic compounds. Canadian Journal of Microbiology. 22: 719-730.

Tyagi, R.D., Couillard, D. et Tran, F. (1988a).

Heavy metals removal from anaerobically digested sludge by chemical and microbiological methods. *Environmental Pollution*. 50(4): 295-317.

Tyagi, R.D., Couillard, D. et Tran, F. (1988b).

Microbial decontamination of municipal sludge. 8th International Biotechnology Symposium, Société française de microbiology. Paris, 17-22 juillet 1988.

Tyagi, R.D et Couillard, D. (1987a).

Bacterial leaching of metals from digested sewage sludge. *Process Biochemistry*. 22(4): 114-118.

Tyagi, R.D. et Couillard, D. (1987b).

Comparison of chemical and microbiological processes to remove heavy metals from anaerobically digested sludge. 1987 International Symposium on Small Systems for Water Supply and Wasterwater Disposal. National University of Singapore, Faculty of Engineering. Republic of Singapore 2-4 juillet 1987. (Proceedings pp. 435-448).

Tyagi, R.D., Couillard, D., Tran, F. et Piché, I. (1986).

Kinetics of solubilization of heavy metals from municipal sludge by bacterial leaching. Conference of the Canadian Association on Water Pollution Research and Control. INRS-Eau/Université Laval, Québec, Canada 30 octobre 1986 (Proceedings pp. 15).

Tyagi, R.D. et Couillard, D. (1986a).

Removal of heavy metal from anaerobically digested sludge by bacterial leaching in batch, semi-continuous and continuous systems. Twenty-first Canadian Symposium on Water Pollution Research. Canada Centre for Inland Water, Burlington, Ontario, 30 avril 1986 (Proceedings pp. 15-16).

Webber, M.D., Klock, A., Tjell, C.H. (1983).

A review of current sludge use guidelines for the control of heavy metals contamination in soils. Proceedings of the E.C. Concerted Action Cost 68 Ter: third International Symposium, Processing and Use of Sewage Sludge. Brighton, England, 27 au 30 sept. 1983.

Wong, L. et Henry, J.G. (1983).

Bacterial leaching of heavy metals from anaerobically digested sewage sludges. Water Pollution Research Journal of Canada. 18: 151-162.

Wong, L. et Henry, J.G. (1984a).

Decontaminating biological sludge for agricultural use. Water Science Technology. 17: 575-586.

Wong, L. et Henry, J.G. (1984b).

Biological removal and chemical recovery of metals from sludges. Proceedings of the 39th Industrial Waste Conference, Purdue University. Lafayette, Indiana: 515-520.

Wozniak, D.J. et Huang, J.C. (1982).

Variables affecting metal removal from sludge. Journal of Water Pollution  
Control Federation. 54: 1574-1580.

ANNEXES

**ANNEXE A**

**Analyses de la boue et des substrats**

Tableau A.1: Analyse des métaux lourds contenus dans les boues résiduaire.

Paramètre	Concentration	Unité	Paramètre	Concentration	Unité
Matière totale	30 000	mg/L	Potassium	8 900	mg/kg
Matière totale volatile	11 200	mg/L	Sodium	3 300	mg/kg
Matière dissoute	871	mg/L	Calcium	42 900	mg/kg
Matière dissoute volatile	227	mg/L	Chrome (1)	47.4	mg/kg
pH	7.1		Chrome (2)	42	mg/kg
Aluminium	15 300	mg/kg	Cuivre (1)	916	mg/kg
Argent	2	mg/kg	Cuivre (2)	843	mg/kg
Arsenic	5	mg/kg	Fer	186 000	mg/kg
Baryum	430	mg/kg	Magnésium	136 000	mg/kg
Bore	63	mg/kg	Manganèse	253	mg/kg
Cadmium (1)	3.7	mg/kg	Zinc (1)	775	mg/kg
Cadmium (2)	4.0	mg/kg	Zinc (2)	678	mg/kg
Mercure	4.4	mg/kg	Sélénium	2	mg/kg
Molybdène	9		NTK	88 000	mg/kg
Nickel (1)	30.57		N-NH <sub>4</sub>	40 000	mg/kg
Nickel (2)	27.0		N-NO <sub>3</sub> -NO <sub>2</sub>	58	mg/kg
Plomb (1)	209		P total	3 200	mg/kg
Plomb (2)	178		inorganique		
			P. total	21 000	mg/kg

Paramètre	Concentration	Unité
Cadmium (1)	0.11	mg/L
Cadmium (2)	0.12	mg/L
Nickel (1)	0.92	mg/L
Nickel (2)	0.81	mg/L
Plomb (1)	6.27	mg/L
Plomb (2)	5.33	mg/L
Chrome (1)	1.42	mg/L
Chrome (2)	1.26	mg/L
Cuivre (1)	27.44	mg/L
Cuivre (2)	25.30	mg/L
Zinc (1)	23.16	mg/L
Zinc (2)	20.35	mg/L

(1) Analyse de la première boue (expériences 1-2-3)

(2) Analyse de la deuxième boue (expériences 5-6)

Tableau A.2: Analyse plus complète des métaux lourds pour les différents substrats (Aldermac, pyrite,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )

Métaux lourds	Pyrite (ppm)	Substrats Aldermac (ppm)	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (R) (ppm)
Ag	< 2.5	5.5	
An	0.15	0.26	
As	27	66	
Ba	< 40	< 40	
Ca	< 5 000	< 5 000	
Ce	14	3.5	
Co	91	461	
Cs	0.12	0.059	
En	0.98	0.97	
Fe	419 653	364 652	
Hf	1.4	1.1	
Hg	--	--	0.03
Ho	< 0.5	< 0.5	
La	6.6	2	
Lu	0.17	0.078	
Mo	3.8	3.8	
Na	410	3 909	
Nd	7.1	4.7	
Rb	21	16	
Sb	0.83	0.96	
Sc	3.4	1.5	
Se	5.5	3.2	
Sm	< 1.5	< 1.5	
Sr	< 20.0	121	
Ta	0.087	0.2	
Tb	0.26	0.045	
Th	2.2	0.62	
Tm	0.28	0.33	
U	< 0.5	< 0.5	
Yb	0.93	0.21	
Zn	< 20.0	110	

## **ANNEXE B**

**Résultats d'analyses bruts des différentes expériences:  
pH, POR, taux et pourcentages de solubilisation des métaux**

Experience no:1 (optimisation du FeSO4)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	nd							
16.30	I	211.00	210.00	221.00	241.00	226.00	227.00	228.00	235.00
25.00	I	140.00	215.00	230.00	224.00	241.00	236.00	242.00	246.00
32.00	I	246.00	250.00	270.00	264.00	281.00	265.00	270.00	282.00
55.30	I	237.00	356.00	370.00	385.00	337.00	397.00	393.00	375.00
65.30	I	215.00	385.00	424.00	452.00	479.00	507.00	513.00	522.00
99.30	I	338.00	346.00	398.00	413.00	435.00	445.00	460.00	470.00
115.30	I	270.00	325.00	379.00	417.00	445.00	454.00	460.00	476.00
138.30	I	234.00	319.00	401.00	456.00	470.00	475.00	492.00	499.00
168.00	I	252.00	330.00	451.00		473.00	474.00	517.00	526.00
186.30	I	237.00	325.00	473.00	502.00	519.00	528.00	541.00	549.00
210.30	I	271.00	317.00	447.00	497.00	512.00	525.00	537.00	546.00

Variation du pH en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	4.00	4.00	3.96	4.01	4.80	4.02	4.00	3.99
16.30	I	5.87	4.54	4.26	4.21	4.65	4.63	4.54	4.50
25.00	I	5.68	4.48	4.20	4.62	4.56	4.51	4.44	3.78
32.00	I	5.62	4.17	3.83	3.79	3.63	3.69	3.62	3.49
55.30	I	5.53	3.47	3.11	2.97	2.97	2.78	2.79	2.88
65.30	I	5.99	3.20	2.66	2.53	2.41	2.34	2.24	2.17
99.30	I	6.23	3.39	2.70	2.61	2.52	2.49	2.49	2.37
115.30	I	6.71	3.48	2.82	2.70	2.60	2.57	2.50	2.43
138.30	I	6.81	3.50	2.72	2.58	2.53	2.46	2.41	2.34
168.00	I	6.95	3.57	2.62	2.58	2.46	2.32	2.20	2.13
186.30	I	6.56	3.62	2.67	2.44	2.37	2.35	2.25	2.16
210.30	I	6.01	3.66	2.66	2.48	2.38	2.34	2.24	2.17

Expérience no:1 ... suite

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.30	I	0.18	0.16	0.19	0.34	0.38	0.48	0.66	0.76
25.00	I	0.38	0.25	0.40	0.84	1.15	0.85	1.18	1.95
32.00	I	0.44	0.87	0.01	2.56	3.76	2.72	4.69	5.07
55.30	I	0.74	6.74	9.20	9.87	9.83	10.89	10.78	11.61
65.30	I	0.56	11.89	13.15	14.05	13.85	14.28	14.18	15.10
99.30	I	0.09	11.16	13.40	14.08	14.33	14.73	14.03	15.50
115.30	I	0.08	11.10	14.00	14.55	14.58	15.38	14.25	15.53
138.30	I	0.19	10.88	14.28	15.08	15.13	15.85	15.33	16.13
168.00	I	0.24	10.61	14.67	15.15	14.69	15.53	15.06	15.99
186.30	I	0.29	10.65	14.34	15.06	14.91	15.29	14.75	16.20
210.30	I	0.32	10.58	14.12	15.20	14.81	15.41	14.93	16.02

solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.23	0.42	0.34	0.65	0.38	0.44	0.65
16.30	I	0.12	5.30	5.70	6.20	6.60	6.65	6.63	7.08
25.00	I	0.30	6.10	6.43	6.95	7.10	6.55	7.03	7.78
32.00	I	0.73	7.15	7.28	7.80	8.13	7.93	9.53	8.85
55.30	I	1.25	8.53	9.03	9.30	8.90	9.40	9.38	10.13
65.30	I	0.40	9.15	9.53	9.83	9.98	10.13	10.05	11.20
99.30	I	0.05	9.08	9.23	9.53	9.80	9.93	9.50	10.63
115.30	I	0.05	9.15	9.38	9.70	9.68	10.10	9.53	10.83
138.30	I	0.25	9.18	10.11	10.18	10.40	10.73	10.50	11.35
168.00	I	0.06	10.04	10.68	11.28	10.74	11.22	11.19	12.33
186.30	I	0.12	10.14	10.56	10.94	10.86	11.13	10.71	12.30
210.30	I	0.33	10.16	10.22	11.07	11.06	11.24	10.97	12.12

Expérience no:1 ... suite

Z de solubilisation

Z de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
16.30	I	0.66	0.58	0.69	1.24	1.38	1.75	2.41	2.77
25.00	I	1.38	0.91	1.46	3.06	4.19	3.10	4.30	7.11
32.00	I	1.60	3.17	0.04	9.33	13.70	9.91	17.09	18.48
55.30	I	2.70	24.56	33.53	35.97	35.82	39.69	39.29	42.31
65.30	I	2.04	43.33	47.92	51.20	50.47	52.04	51.68	55.03
99.30	I	0.33	40.67	48.83	51.31	52.22	53.68	51.13	56.49
115.30	I	0.29	40.45	51.02	53.02	53.13	56.05	51.93	56.60
138.30	I	0.69	39.65	52.04	54.96	55.14	57.76	55.87	58.78
168.00	I	0.87	38.67	53.46	55.21	53.53	56.60	54.88	58.27
186.30	I	1.06	38.81	52.26	54.88	54.34	55.72	53.75	59.04
210.30	I	1.17	38.56	51.46	55.39	53.97	56.16	54.41	58.38

Z de solubilisation du zinc vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.4 g	1.8 g	2.0 g	2.4 g	2.8 g
0.00	I	0.00	0.99	1.81	1.47	2.81	1.64	1.90	2.81
16.30	I	0.52	22.88	24.61	26.77	28.50	28.71	28.63	30.57
25.00	I	1.30	26.34	27.76	30.01	30.66	28.28	30.35	33.59
32.00	I	3.15	30.87	31.43	33.68	35.10	34.24	41.15	38.21
55.30	I	5.40	36.83	38.99	40.16	38.43	40.59	40.50	43.74
65.30	I	1.73	39.51	41.15	42.44	43.09	43.74	43.39	48.36
99.30	I	0.22	39.21	39.85	41.15	42.31	42.88	41.02	45.90
115.30	I	0.22	39.51	40.50	41.88	41.80	43.61	41.15	46.76
138.30	I	1.08	39.64	43.65	43.96	44.91	46.33	45.34	49.01
168.00	I	0.26	43.35	46.11	48.70	46.37	48.45	48.32	53.24
186.30	I	0.52	43.78	45.60	47.24	46.89	48.06	46.24	53.11
210.30	I	1.42	43.67	44.13	47.80	47.75	48.53	47.37	52.33

Experiencia no:2 (essai de pyrite)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en fonction du temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2
0.00	nd	nd	nd	nd	nd	nd
19.30	141.00	142.00	116.00	121.00	190.00	178.00
43.00	320.00	320.00	223.00	204.00	332.00	312.00
116.00	352.00	343.00	215.00	229.00	320.00	322.00
139.30	368.00	360.00	230.00	244.00	325.00	321.00
163.00	356.00	361.00	258.00	243.00	353.00	337.00
187.00	381.00	367.00	258.00	271.00		
214.00	407.00	368.00	286.00	295.00		
234.30	355.00	352.00	286.00	295.00		

La variation du pH en fonction du temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2
0	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
19.3	3.77	3.03	4.76	4.79	3.35	3.35
43	2.96	3.03	4.43	4.52	3.33	3.41
116	3.41	3.50	5.55	6.04	3.44	3.56
139.3	3.38	3.49	5.88	6.21	3.70	3.81
163	3.43	3.60	6.10	5.92	3.91	4.08
187	3.43	3.65	5.74	6.03		
214	3.37	3.70	5.75	6.11		
234.3	3.30	3.77	5.81	6.14		

Experience no:2 ...suite

\*

La solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
19.3	0.08	0.04	0.00	0.50	0.28	0.18	20.3
43	7.82	7.28	0.21	0.50	12.08	11.54	93.3
116	12.20	10.79	0.50	0.50	11.01	10.24	117
139.3	11.63	10.51	0.50	0.50	9.67	7.83	140.3
163	10.47	10.34	0.50	0.50	7.44	5.59	164.3
187	12.33	10.29	0.50	0.50			
214	13.13	10.15	0.50	0.50			
234.3	13.15	9.48	0.50	0.50			

La solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.18	0.18	0.00	0.00			0
19.3	7.88	6.80	4.73	4.50	6.93	6.98	20.3
43	10.15	10.15	4.38	4.57	10.20	10.30	93.3
116	10.05	10.20	1.55	0.43	10.05	10.20	117
139.3	10.00	10.00	0.88	0.36	10.00	9.90	140.3
163	10.00	10.00			10.00	10.00	164.3
187	10.00	10.00					
214	10.00	10.00					
234.3	10.00	10.00					

Expérience no:2 ...suite  
% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0
19.3	0.28	0.14	0.00	1.82	0.98	0.63	20.3
43	27.40	25.51	0.77	1.82	42.33	40.43	93.3
116	42.75	37.81	1.82	1.82	38.58	35.88	117
139.3	40.75	36.83	1.82	1.82	33.88	27.44	140.3
163	36.69	36.23	1.82	1.82	26.07	19.59	164.3
187	43.20	36.05	1.82	1.82			
214	46.01	35.56	1.82	1.82			
234.3	46.08	33.22	1.82	1.82			

% de solubilisation du zinc vs le temps

Heures	B1	B2	T1	T2	NB1	NB2	Heures
0	0.75	0.75	0.00	0.00	0.00	0.00	0
19.3	32.82	28.32	20.42	19.43	28.86	29.07	20.3
43	42.27	42.27	18.91	19.73	42.48	42.90	93.3
116	41.86	42.48	6.69	1.86	41.86	42.48	117
139.3	41.65	41.65	3.80	1.55	41.65	41.23	140.3
163	41.65	41.65			41.65	41.65	164.3
187	41.65	41.65					
214	41.65	41.65					
234.3	41.65	41.65					

Experience no:3 (optimisation de la pyrite)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	229	226	219	231	251	254	236
24.00	I	352	382	409	411	420	432	432
41.00	I	347	380	398	382	427	443	444
65.30	I	335	373	415	415	465	469	468
90.00	I	329	368	424	478	492	489	487
116.30	I	332	367	479	514	518	510	505
137.00	I	334	367	467	526	525	516	510
160.30	I	318	370	493	503	513	512	508
192.00	I	366	367	512	533	529	522	522
209.00	I	369	394	523	542	534	530	528
233.00	I	368	397	528	543	536	528	542
306.00	I	357	390	541	553	559	548	537

Variation du pH en fonction du temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	2.87	3.14	2.80	2.95	2.52	2.70	2.55
24.00	I	3.33	3.06	2.96	2.87	2.65	2.55	2.48
41.00	I	3.58	3.22	3.08	2.96	2.58	2.42	2.39
65.30	I	3.82	3.38	3.14	2.89	2.44	2.32	2.29
90.00	I	4.05	3.39	3.10	2.59	2.26	2.17	2.11
116.30	I	4.20	3.50	2.98	2.45	2.19	2.09	2.01
137.00	I	4.40	3.51	2.89	2.30	2.08	1.98	1.93
160.30	I	4.50	3.54	2.80	2.30	2.09	1.97	1.92
192.00	I	4.67	3.54	2.56	2.15	1.97	1.85	1.79
209.00	I	4.25	3.51	2.49	2.14	1.97	1.86	1.79
233.00	I	4.33	3.52	2.40	2.09	1.91	1.77	1.71
306.00	I	3.98	3.49	2.23	2.00	1.82	1.71	1.64

Experience no:3 ...suite

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90	0.90
24.00	I	8.20	11.78	12.50	13.78	17.75	17.75	18.25
41.00	I	8.60	12.50	17.75	17.75	25.00	25.00	25.00
65.30	I	8.58	12.78	17.65	18.08	25.00	25.00	25.00
90.00	I	5.35	12.58	17.75	24.30	25.00	25.00	25.00
116.30	I	5.35	12.50	17.75	24.60	25.00	25.00	25.00
137.00	I	2.50	12.50	17.75	25.00	25.00	25.00	25.00
160.30	I	2.50	13.10	17.75	25.00	25.00	25.00	25.00
192.00	I	2.50	12.50	20.20	25.00	25.00	25.00	25.00
209.00	I	5.33	12.50	19.95	25.00	25.00	25.00	25.00
233.00	I	2.50	12.50	17.75	25.00	25.00	25.00	25.00
306.00	I	5.35	12.50	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00

Solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73	4.73
24.00	I	9.98	11.30	20.35	23.45	25.00	25.00	25.00
41.00	I	10.12	24.45	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
65.30	I	10.38	25.00	21.38	24.98	25.00	25.00	24.20
90.00	I	11.98	24.32	24.98	25.00	25.00	25.00	24.20
116.30	I	10.08	22.50	19.95	25.00	24.70	24.70	24.90
137.00	I	10.00	20.75	23.68	25.00	24.98	24.38	24.58
160.30	I	10.00	25.00	24.70	25.00	24.73	24.40	27.80
192.00	I	10.18	24.85	25.00	24.93	24.40	24.40	25.00
209.00	I	10.18	24.95	24.95	24.98	24.60	24.38	24.58
233.00	I	8.83	20.20	23.30	26.23	25.15	23.85	25.00
306.00	I	11.20	22.95	23.95	22.98	23.55	23.53	25.00

Solubilisation du nickel en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.20	0.26	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20
24.00	I	0.20	0.33	0.34	0.29	0.47	0.41	0.39
41.00	I	0.28	0.29	0.20	0.28	0.37	0.36	0.46
65.30	I	0.24	0.17	0.28	0.31	0.41	0.50	0.60
90.00	I	0.30	0.18	0.19	0.18	0.38	0.35	0.52
116.30	I	0.31	0.22	0.34	0.30	0.35	0.45	0.35
137.00	I	0.11	0.24	0.22	0.30	0.39	0.44	0.40
160.30	I	0.08	0.18	0.23	0.34	0.53	0.51	0.78
192.00	I	0.16	0.32	0.29	0.29	0.63	0.58	0.81
209.00	I	0.24	0.19	0.38	0.43	0.47	0.80	0.85
233.00	I	0.20	0.13	0.34	0.15	0.53	0.63	0.67
306.00	I	0.28	22.95	0.17	0.44	0.56	0.61	0.59

solubilisation du plomb en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41.00	I	0.00	0.00	0.00	0.08	0.13	0.46	0.42
65.30	I	0.00	0.00	0.00	0.21	0.58	0.69	0.76
90.00	I	0.00	0.00	0.00	0.27	0.60	0.69	0.78
116.30	I	0.00	0.00	0.00	0.51	0.60	0.74	0.61
137.00	I	0.00	0.00	0.00	0.62	0.45	0.46	0.88
160.30	I	0.00	0.00	0.16	0.54	0.57	2.20	1.28
192.00	I	0.00	0.00	0.27	0.64	0.65	1.13	1.66
209.00	I	0.00	0.13	0.30	0.59	0.77	1.12	1.53
233.00	I	0.00	0.00	0.24	0.36	0.63	0.65	0.62
306.00	I	0.00	0.01	0.56	0.57	0.87	0.68	0.67

Experience no:3 suite...

Solubilisation du Chrome en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.05	0.16	0.48	0.51	0.51
41.00	I	0.00	0.00	0.06	0.13	0.50	0.50	0.50
65.30	I	0.00	0.00	0.01	0.16	0.50	0.51	0.51
90	I	0.00	0.00	0.01	0.17	0.50	0.50	0.50
116.3	I	0.00	0.00	0.00	0.18	0.50	0.50	0.50
137	I	0.00	0.00	0.00	0.16	0.50	0.50	0.50
160.3	I	0.00	0.00	0.00	0.24	0.50	0.50	0.50
192	I	0.00	0.00	0.00	0.31	0.50	0.50	0.50
209	I	0.00	0.00	0.02	0.31	0.50	0.50	0.50
233	I	0.00	0.00	0.01	0.27	0.50	0.50	0.50
306	I	0.00	0.00	0	0.30	0.50	0.50	0.50

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.05	0.05	0.04	0.00	0.00
41.00	I	0.04	0.05	0.06	0.04	0.05	0.03	0.04
65.30	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.03	0.05
90	I	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.06
116.3	I	0.05	0.04	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
137	I	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
160.3	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
192	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.06
209	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
233	I	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
306	I	0.05	0.06	0.06	0.06	0.06	0.04	5.00

Experience no:3 suite...

% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	26.60	39.18	41.44	45.48	59.04	58.14	59.42
41.00	I	28.06	41.77	60.20	59.50	84.44	83.16	82.53
65.30	I	27.99	42.78	59.84	60.66	84.44	83.16	82.53
90.00	I	16.22	42.06	60.20	82.63	84.44	83.16	82.53
116.30	I	16.22	41.77	60.20	83.69	84.44	83.16	82.53
137.00	I	5.83	41.77	60.20	85.10	84.44	83.16	82.53
160.30	I	5.83	43.93	60.20	85.10	84.44	83.16	82.53
192.00	I	5.83	41.77	68.95	85.10	84.44	83.16	82.53
209.00	I	16.14	41.77	68.06	85.10	84.44	83.16	82.53
233.00	I	5.83	41.77	60.20	85.10	84.44	83.16	82.53
306.00	I	16.22	41.77	84.10	85.10	84.44	83.16	82.53

% de solubilisation du zinc vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	22.67	28.05	66.21	78.52	84.42	83.24	82.67
41.00	I	23.27	84.20	85.93	85.03	84.42	83.24	82.67
65.30	I	24.40	86.55	70.58	84.94	84.42	83.24	79.40
90.00	I	31.30	83.65	85.84	85.03	84.42	83.24	79.40
116.30	I	23.10	75.88	64.52	85.03	83.17	82.01	82.26
137.00	I	22.75	68.40	80.33	85.03	84.34	80.70	80.95
160.30	I	22.75	86.55	84.65	85.03	83.30	80.78	94.09
192.00	I	23.53	85.91	85.93	84.73	81.92	80.78	82.67
209.00	I	23.53	86.34	85.71	84.94	83.59	80.70	80.95
233.00	I	17.70	66.05	78.72	90.18	85.05	78.52	82.67
306.00	I	27.94	77.80	81.48	76.55	78.38	77.21	82.67

% de solubilisation du nickel vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	5.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	12.38	12.39	7.14	20.15	13.82	11.88
41.00	I	8.70	8.57	0.00	6.35	12.69	10.53	16.25
65.30	I	4.35	0.00	7.08	8.73	15.67	19.74	25.00
90.00	I	10.87	0.00	0.00	0.00	13.43	9.87	20.00
116.30	I	11.96	1.90	12.39	7.94	11.19	16.45	9.37
137.00	I	0.00	3.81	1.77	7.94	14.18	15.79	12.50
160.30	I	0.00	0.00	2.65	11.11	24.63	20.39	36.25
192.00	I	0.00	11.43	7.96	7.14	32.09	25.00	38.13
209.00	I	4.35	0.00	15.93	18.25	20.15	39.47	40.62
233.00	I	0.00	0.00	12.39	0.00	24.63	28.29	29.38
306.00	I	8.70	*****	0.00	19.05	26.87	26.97	24.38

% de solubilisation du plomb vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41.00	I	0.00	0.00	0.00	1.24	2.01	7.02	6.37
65.30	I	0.00	0.00	0.00	3.27	8.96	10.53	11.53
90.00	I	0.00	0.00	0.00	4.20	9.27	10.53	11.84
116.30	I	0.00	0.00	0.00	7.93	9.27	11.30	9.26
137.00	I	0.00	0.00	0.00	9.64	6.96	7.02	13.35
160.30	I	0.00	0.00	2.51	8.40	8.81	33.59	19.42
192.00	I	0.00	0.00	4.24	9.95	10.05	17.25	25.19
209.00	I	0.00	2.05	4.71	9.18	11.90	17.10	23.22
233.00	I	0.00	0.00	3.77	5.60	9.74	9.92	9.41
306.00	I	0.00	0.16	8.79	8.86	13.45	10.38	10.17

Experience no:3 suite...

Z de solubilisation du Chrome vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	2.59	7.17	19.75	17.96	16.78
41.00	I	0.00	0.00	3.11	5.83	20.58	17.61	16.45
65.30	I	0.00	0.00	0.52	7.17	20.58	17.96	16.78
90.00	I	0.00	0.00	0.52	7.62	20.58	17.61	16.45
116.30	I	0.00	0.00	0.00	8.07	20.58	17.61	16.45
137.00	I	0.00	0.00	0.00	7.17	20.58	17.61	16.45
160.30	I	0.00	0.00	0.00	10.76	20.58	17.61	16.45
192.00	I	0.00	0.00	0.00	13.90	20.58	17.61	16.45
209.00	I	0.00	0.00	1.04	13.90	20.58	17.61	16.45
233.00	I	0.00	0.00	0.52	12.11	20.58	17.61	16.45
306.00	I	0.00	0.00	0.00	13.45	20.58	17.61	16.45

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
24.00	I	0.00	0.00	45.45	45.45	36.36	0.00	0.00
41.00	I	36.36	45.45	54.55	36.36	45.45	27.27	36.36
65.30	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	27.27	45.45
90.00	I	45.45	45.45	36.36	45.45	45.45	36.36	54.55
116.30	I	45.45	36.36	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
137.00	I	45.45	59.09	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
160.30	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	54.55
192.00	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	54.55
209.00	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
233.00	I	45.45	54.55	45.45	45.45	45.45	45.45	45.45
306.00	I	45.45	54.55	54.55	54.55	54.55	36.36	*****

Experience no:4 Essai de substrat

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en  
fonction du temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S moy
0.00	123	217	167	270	240	191	140	166
18.00	315	212	186	457	435	241	265	253
40.00	313	326	295	486	492	348	356	352
64.30	407	478	503	546	550	503	495	499
88.00	385	500	481	531	531	476	475	476
114.00	390	496	533	571	545	505	454	480
136.30	420	521	553	581	565	490	499	495
160.00	395	556	585	585	585	515	535	525

Variation du pH en fonction du temps

Heures	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2	S moy
0	4.13	3.56	3.60	2.53	2.59	3.51	3.46	3.49
18	4.64	4.64	4.68	2.86	2.85	4.12	4.12	4.12
40	5.13	3.38	3.18	2.65	2.59	3.58	3.54	3.56
64.3	5.28	2.84	2.49	2.57	2.42	3.39	3.38	3.39
88	5.42	2.75	2.37	2.48	2.39	3.50	3.50	3.50
114	5.51	2.45	1.98	2.22	2.08	3.53	3.43	3.48
136.3	5.62	2.20	1.87	2.04	1.97	3.50	3.42	3.46
160.00	5.83	2.13	1.81	2.06	1.99	3.43	3.52	3.48

Experience no 4 ...suite

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	0.00	0.00	0.05	11.60	10.70	0.10	0.10
40	0.08	1.15	1.50	15.30	14.70	5.80	6.80
64.3	0.13	10.80	14.60	15.90	15.80	9.30	10.40
88	0.30	15.30	20.30	17.80	17.40	11.30	11.70
114	0.20	17.20	24.00	17.80	23.50	11.00	10.90
136.3	0.30	17.80	24.00	17.10	16.90	10.50	10.70
160.00	0.40	19.40	26.20	17.50	16.90	10.90	10.70

Solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	1.70	7.85	5.20	4.10	4.40	3.70	3.80
18	3.60	12.40	14.50	11.20	10.70	7.00	7.20
40	3.90	16.70	20.80	12.10	11.50	9.20	9.70
64.3	3.70	22.10	27.50	11.80	11.50	9.00	10.20
88	2.80	24.50	24.60	12.40	13.00	10.70	11.30
114	2.50	26.40	32.50	12.40	33.30	11.90	11.90
136.3	2.00	25.60	34.30	12.20	12.10	11.20	11.40
160.00	1.20	27.00	37.60	13.50	13.30	11.70	11.50

Solubilisation du nickel en ppm vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.13	0.18	0.17	0.23	0.27	0.14	0.16
18	0.15	0.29	0.27	0.20	0.27	0.22	0.13
40	0.20	0.17	0.18	0.32	0.26	0.23	0.22
64.3	0.09	0.35	0.32	0.25	0.36	0.33	0.30
88	0.13	0.26	0.33	0.46	0.31	0.36	0.35
114	0.09	0.30	0.30	0.40	0.30	0.38	0.30
136.3	0.15	0.36	0.30	0.33	0.38	0.30	0.16
160.00	0.01	0.16	0.43	0.30	0.39	0.37	0.19

Solubilisation du plomb en ppm vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.00
18	0.00	0.03	0.00	0.17	0.23	0.00	0.00
40	0.03	0.04	0.00	0.21	0.14	0.05	0.00
64.3	0.03	0.09	0.14	0.18	0.29	0.07	0.06
88	0.07	0.08	0.19	0.37	0.36	0.09	0.04
114	0.00	0.07	0.20	0.25	0.27	0.09	0.00
136.3	0.00	0.07	0.15	0.40	0.43	0.05	0.04
160.00	0.00	0.11	0.28	0.33	0.57	0.03	0.05

Solubilisation du chrome en ppm vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.01	0.13	0.10	0.17	0.18	1.48	1.65
18	0.02	0.04	0.01	0.13	0.14	0.08	0.04
40	0.01	0.03	0.04	0.13	0.16	0.03	0.06
64.3	0.02	0.03	0.07	0.13	0.16	0.07	0.09
88	0.02	0.05	0.09	0.16	0.19	0.08	0.08
114	0.01	0.05	0.14	0.15	0.13	0.09	0.07
136.3	0.01	0.08	0.22	0.16	0.23	0.07	0.08
160.00	0.02	0.10	0.28	0.20	0.24	0.09	0.08

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	0.02	0.01	0.00	0.07	0.07	0.03	0.05
40	0.01	0.08	0.12	0.07	0.06	0.06	0.07
64.3	0.00	0.13	0.15	0.06	0.06	0.08	0.07
88	0.01	0.17	0.18	0.08	0.10	0.07	0.14
114	0.01	0.16	0.20	0.07	0.19	0.06	0.07
136.3	0.00	0.15	0.20	0.08	0.08	0.06	0.07
160.00	0.01	0.16	0.21	0.07	0.07	0.06	0.07

Experience no:4 suite...

% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	0.00	0.00	0.10	44.56	40.75	0.40	0.40
40	0.32	2.51	2.88	58.78	55.98	22.92	26.88
64.3	0.51	23.53	28.04	61.08	60.17	36.76	41.11
88	1.19	33.34	38.99	68.38	66.26	44.66	46.25
114	0.79	37.48	46.09	68.38	89.49	43.48	43.08
136.3	1.19	38.79	46.09	65.69	64.36	41.50	42.29
160.00	1.58	42.28	50.32	67.23	64.36	43.08	42.29

% de solubilisation du zinc vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	14.57	8.14	19.60	20.86	9.80	10.29
18	9.34	23.02	22.69	53.54	50.73	25.98	26.96
40	10.81	31.01	32.55	57.84	54.53	36.76	39.22
64.3	9.83	41.03	43.03	56.41	54.53	35.78	41.67
88	5.41	45.49	38.49	59.27	61.64	44.12	47.06
114	3.93	49.02	50.85	59.27	61.64	50.00	50.00
136.3	1.47	47.53	53.67	58.32	57.37	46.57	47.55
160.00	0.00	50.13	58.83	64.53	63.06	49.02	48.04

% de solubilisation du nickel vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	20.93	19.32	21.10	22.88	1.15	3.45
18	2.47	33.72	30.68	18.35	22.88	10.34	0.00
40	8.64	19.77	20.45	29.36	22.03	11.49	10.34
64.3	0.00	40.70	36.36	22.94	30.51	22.99	19.54
88	0.00	30.23	37.50	42.20	26.27	26.44	25.29
114	0.00	34.88	34.09	36.70	25.42	28.74	19.54
136.3	2.47	41.86	34.09	30.28	32.20	19.54	3.45
160.00	0.00	18.60	48.86	27.52	33.05	27.59	6.90

% de solubilisation du plomb vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.75	0.00
18	0.00	0.51	0.00	3.11	4.18	0.00	0.00
40	0.56	0.68	0.00	3.85	2.55	0.94	0.00
64.3	0.56	1.53	2.31	3.30	5.27	1.31	1.13
88	1.31	1.36	3.14	6.78	6.55	1.69	0.75
114	0.00	1.19	3.30	4.58	4.91	1.69	0.00
136.3	0.00	1.19	2.48	7.33	7.82	0.94	0.75
160.00	0.00	1.86	4.62	6.04	10.36	0.56	0.94

% de solubilisation du chrome vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	5.14	3.42	8.81	8.41	82.58	92.13
18	0.79	1.58	0.34	6.74	6.54	3.93	1.69
40	0.00	1.19	1.37	6.74	7.48	1.12	2.81
64.3	0.79	1.19	2.40	6.74	7.48	3.37	4.49
88	0.79	1.98	3.08	8.29	8.88	3.93	3.93
114	0.00	1.98	4.79	7.77	6.07	4.49	3.37
136.3	0.00	3.16	7.53	8.29	10.75	3.37	3.93
160.00	0.79	3.95	9.59	10.36	11.21	4.49	3.93

% de solubilisation du cadmium vs le temps

Heures :	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	0.00	4.76	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
18	16.67	4.76	0.00	58.33	58.33	25.00	41.67
40	8.33	38.10	50.00	58.33	50.00	50.00	58.33
64.3	0.00	61.90	62.50	50.00	50.00	66.67	58.33
88	8.33	80.95	75.00	66.67	83.33	58.33	66.67
114	8.33	76.19	83.33	58.33	83.33	50.00	58.33
136.3	0.00	71.43	83.33	66.67	66.67	50.00	58.33
160.00	8.33	76.19	87.50	58.33	58.33	50.00	58.33

Experience no:5 (Essai du sulfate ferreux residuel)

Variation du potentiel d'oxydo-reduction en  
fonction du temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0.00					
17.00	203.00	196.00	200.00	207.00	205.00
41.00	273.00	270.00	270.00	278.00	265.00
65.30	333.00	353.00	330.00	331.00	372.00
89.00	417.00	505.00	398.00	392.00	535.00
113.00	565.00	547.00	558.00	564.00	550.00
139.00	571.00	552.00	573.00	576.00	550.00
162.00	578.00	553.00		583.00	552.00

Variation du pH en fonction du temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	3.88	3.80	3.77	3.74	4.00
17	3.60	3.99	3.57	3.55	3.97
41	3.54	3.83	3.54	3.44	3.81
65.3	3.18	3.23	3.20	3.14	3.12
89	2.63	2.69	2.70	2.75	2.67
113	2.35	2.75	2.32	2.33	2.71
139		2.68	2.31	2.17	2.68
162	2.27	2.78		2.21	2.70

Experience no:5 suite...

Solubilisation du cuivre en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.12	0.02	0.12	0.12	0.03
41	3.64	2.30	3.61	4.30	2.42
65.3	12.50	11.90	4.40	12.80	13.10
89	17.30	13.60	17.20	17.10	18.80
113	20.10	19.40	18.90	19.30	19.40
139	19.20	19.10	17.70	19.10	18.30
162	20.00	19.30	17.10	20.20	18.00

Solubilisation du zinc en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.75	0.66	1.63	1.76	0.77
17	12.80	11.30	17.10	18.20	13.10
41	15.00	14.60	18.80	20.60	15.50
65.3	17.20	16.40	19.10	22.80	18.70
89	17.80	17.80	20.50	23.30	nd
113	18.30	17.90	21.80	22.70	19.20
139	17.50	17.80	22.30	22.90	19.10
162	17.90	17.90	19.10	23.60	18.30

Solubilisation du nickel en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.54	0.34	1.00	1.00	0.49
17	0.58	0.45	0.96	1.21	0.65
41	0.80	0.49	1.04	1.24	0.54
65.3	0.69	0.53	1.19	1.27	0.64
89	0.72	0.54	1.05	1.25	nd
113	0.78	0.61	1.09	1.16	0.74
139	0.78	0.63	0.74	1.33	0.68
162	0.76	0.58	0.94	1.21	0.71

Solubilisation du plomb en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
65.3	0.06	0.03	0.02	0.05	0.07
89	0.24	0.18	0.16	0.03	nd
113	0.72	0.23	0.80	0.61	0.13
139	nd	0.18	0.15	nd	0.01
162	0.09	0.18	0.00	0.03	0.00

Solubilisation du chrome en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.19	0.17	0.25	0.25	0.16
17	0.14	0.12	0.16	0.17	0.10
41	0.13	0.09	0.17	0.16	0.12
65.3	0.13	0.08	0.16	0.17	0.08
89	0.17	0.10	0.13	0.18	nd
113	0.24	0.11	0.21	0.25	0.11
139	0.22	0.14	0.11	0.29	0.09
162	0.28	0.14	0.23	0.28	0.12

Solubilisation du cadmium en ppm vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.06	0.05	0.05	0.05	0.04
41	0.07	0.07	0.06	0.07	0.07
65.3	0.08	0.08	0.08	0.07	0.08
89	0.08	0.08	0.08	0.09	nd
113	0.09	0.09	0.08	0.08	0.09
139	0.08	0.09	0.08	0.08	0.08
162	0.08	0.09	0.08	0.08	0.09

Experience no:5 suite...

% de solubilisation

% de solubilisation du cuivre vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.47	0.08	0.47	0.47	0.12
41	14.39	9.09	14.25	16.96	9.56
65.3	49.41	47.04	17.36	50.47	51.74
89	68.38	53.75	67.88	67.43	74.25
113	79.45	76.68	74.59	76.10	76.62
139	75.89	75.49	69.85	75.32	72.27
162	ERR	76.28	67.48	79.65	71.09

% de solubilisation du zinc le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	3.69	3.24	6.56	6.74	3.46
17	62.90	55.53	68.87	69.71	58.93
41	73.71	71.74	75.71	78.90	69.73
65.3	84.52	80.59	76.92	87.32	84.12
89	87.47	87.47	82.56	89.24	
113	89.93	87.96	87.80	86.94	86.37
139	86.00	87.47	89.81	87.71	85.92
162	87.96	87.96	76.92	90.39	82.32

% de solubilisation du nickel vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	66.67	41.98	78.74	70.92	49.00
17	71.60	55.56	75.59	85.82	65.00
41	98.77	60.49	81.89	87.94	54.00
65.3	85.19	65.43	93.70	90.07	64.00
89	88.89	66.67	82.68	88.65	
113	96.30	75.31	85.83	82.27	74.00
139	96.30	77.78	58.27	94.33	68.00
162	93.83	71.60	74.02	85.82	71.00

% de solubilisation du plomb vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
65.3	1.13	0.56	0.37	0.91	1.30
89	4.50	3.38	2.93	0.54	
113	13.51	4.32	14.63	11.07	2.41
139		3.38	2.74		0.19
162	1.69	3.38	0.00	0.54	0.00

% de solubilisation du chrome vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	15.08	13.49	18.94	18.66	19.05
17	11.11	9.52	12.12	11.94	11.90
41	10.32	7.14	12.88	12.69	14.29
65.3	10.32	6.35	12.12	11.94	9.52
89	13.49	7.94	9.85	9.70	
113	19.05	8.73	15.91	15.67	13.10
139	17.46	11.11	8.33	8.21	10.71
162	22.22	11.11	17.42	17.16	14.29

% de solubilisation du cadmium vs le temps

Heures	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
17	50.00	41.67	41.67	41.67	33.33
41	58.33	58.33	50.00	58.33	58.33
65.3	66.67	66.67	66.67	58.33	66.67
89	66.67	66.67	66.67	75.00	
113	75.00	75.00	66.67	66.67	75.00
139	66.67	75.00	66.67	66.67	66.67
162	66.67	75.00	66.67	66.67	75.00

ANNEXE C

Résultats bruts de l'estimation de la population

Expérience 3: Optimisation de la pyrite

Variation de la population vs le temps (\*10<sup>8</sup>)

Heures	I	T	0.6 g	1.0 g	1.6 g	2.0 g	2.8 g	3.2 g
0.00	I	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83	0.83
24.00	I	1.95			2.08		1.40	
41.00	I		4.24	4.92		3.15		4.03
65.30	I	4.04			4.76		5.48	3.88
90.00	I		5.16	5.72		5.20		
116.30	I							
137.00	I							
160.30	I	6.27	4.68	3.90	5.90	5.40	4.74	4.92
192.00	I	5.19			5.07	4.82	5.08	
209.00	I		4.41	7.05				6.93
233.00	I	6.00			5.85	6.66	6.18	
306.00	I	5.88	5.04	5.79	4.83	6.24	6.41	6.84

Expérience 4: Essai de substrats

Variation de la population (\*10<sup>8</sup>) vs le temps

Heures	I	T	1.3 A	1.7 A	1.3 P	1.7 P	S1	S2
0	I							
18	I	1.62	5.85	1.88	1.08	1.35	2.19	2.28
40	I							
64.3	I	2.46	1.71	2.19	1.59	1.53	2.19	1.35
88	I		2.66					1.20
114	I	1.69		1.44	1.11	1.39		2.19
136.3	I	1.17	2.25	1.49	1.20	0.70	2.19	1.62
160.00	I		1.71	1.41	0.93	1.15		1.44

Variation de la population (\*10<sup>8</sup>) vs le temps

Variation de la population (\*10<sup>8</sup>) vs le temps

Heures	I	1.6 C	0.7 C	1.6 R	2.0 R	0.7 R
0	I	0.36	0.36	0.36	0.36	0.36
17	I	1.35	1.52	0.90	1.50	1.20
41	I	1.95		0.95		1.65
65.3	I		1.65		1.95	1.28
89	I	0.93		1.95		0.54
113	I	0.38	0.36		0.24	
139	I	0.45		0.83		0.90
162	I	0.38	0.34			0.89