

Université du Québec
INRS-ETE

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

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

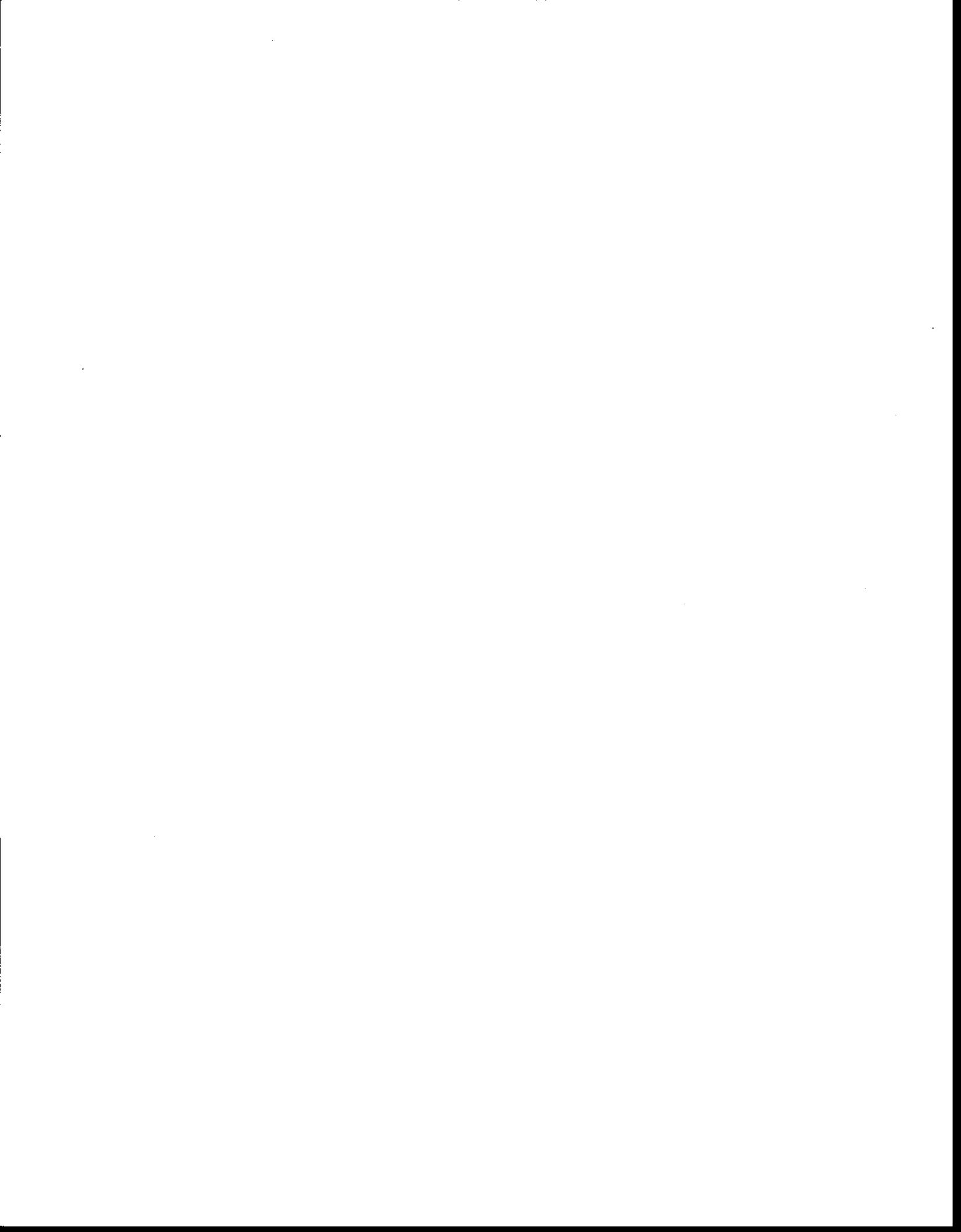
Thèse présentée
pour l'obtention du grade de philosophiae Doctor (Ph.D.)
en Sciences de l'Eau

Jury d'évaluation

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

Thèse soutenue le 14 mai 2003

© Droits réservés de Nathalie Meunier



REMERCIEMENTS

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



PRÉFACE

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

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

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

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

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

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

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

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



RÉSUMÉ

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

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

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

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

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

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

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

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

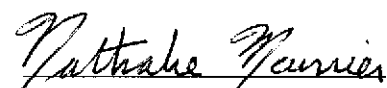
D'autre part, l'étude de la lixiviation et de l'adsorption simultanée en utilisant différentes variantes de réacteurs à membranes n'a pas produit de résultats concluants quant au potentiel véritable de cette variante technologique. Ainsi, les fines particules de sol et les matières colloïdales des écaillés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

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

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

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

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



Nathalie Meunier
(étudiante)



Rajeshwar D. Tyagi
(directeur de recherche)



TABLE DES MATIÈRES

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

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

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

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

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



LISTE DES TABLEAUX

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

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

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

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

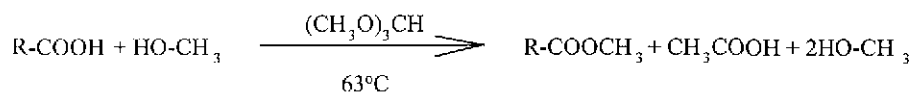
LISTE DES FIGURES

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

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

LISTE DES ÉQUATIONS

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

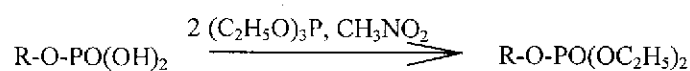


| | | |
|-------------|--|-----|
| | | 112 |
| ÉQUATION 27 | | |



| | | |
|--|--|-----|
| | | 113 |
|--|--|-----|

ÉQUATION 28



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

LISTE DES ABRÉVIATIONS

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



INTRODUCTION

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

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

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

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

1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

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

1,1 Problématique de la contamination des sols

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1,1,4 Perspectives sur la restauration des sols contaminés en métaux lourds

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

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

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

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

1,2 Restauration des sols contaminés par des métaux toxiques

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

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

1,2,1 Traitabilité des sols

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

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

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

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

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

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

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

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

1,2,2 Isolation et confinement

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

1,2,3 Solidification et stabilisation

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

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

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

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

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

1,2,4 Vitrification

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

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

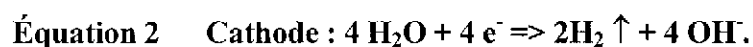
La vitrification malgré sa grande efficacité comporte plusieurs désavantages. Ainsi, elle ne peut être utilisée en présence de sols saturés en eau puisque la chaleur serait alors utilisée pour l'évaporation de celle-ci. D'autre part, la profondeur des sols à traiter est limitée car elle ne peut excéder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

1,2,5 Électrorestauration ou traitement électro-acoustique

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

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

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



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

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

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

1,2,6 Phytoremédiation

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

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

1.2.7 Séparation physico-chimique

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

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

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

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

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

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

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

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

1,2,8 Séparation hydrométallurgique

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1,2,8,2 Lixiviation avec agent chélateur

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

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

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

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

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

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

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

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

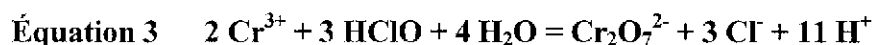
De plus, l'utilisation des agents oxydants pour le traitement des sols contaminés demeure sujette à controverse particulièrement pour les applications *in situ*. En effet, le EDTA et ses composés dérivés se dégradent très lentement dans les différents sols ce qui peut influencer la spéciation et la biodisponibilité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

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

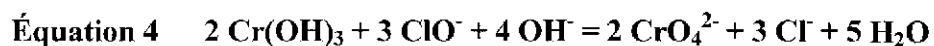
D'autre part, certains métaux comme le chrome ne peuvent être extraits de manière efficace par une lixiviation avec des acides inorganiques. De même, l'utilisation d'agents complexants comme

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

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



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



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

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

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

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

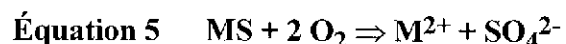
L'enlèvement des métaux des sols a aussi été exploré en utilisant des solutions concentrées de sels pouvant permettre un processus d'échange ionique. Ainsi, Adams et Alloway (1988) ont utilisé du nitrate d'ammonium (1 M) avec cinq échantillons de sols. Cependant, les rendements de solubilisation des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

1,2,8,4 Lixiviation bactérienne

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

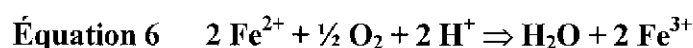
En fait, les procédés d'extraction des métaux par solubilisation biologique sont étudiés et utilisés depuis plusieurs années dans le domaine de la biohydrométallurgie (Guay *et al.*, 1976; Torma, 1986).

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



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

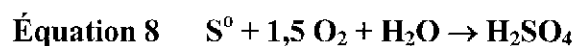
Dans le mode indirect, les sulfures de métaux sont oxydés de façon purement chimique par les ions de fer ferrique ce qui produit du S⁰ et des métaux sous forme ionique. Les thiobacilles oxydent alors ce S⁰ en H₂SO₄ et *Thiobacillus ferrooxidans* oxyde le Fe⁺² en Fe⁺³. À partir du fer ferrique de nouveau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



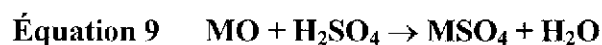
Les sulfures de métaux (MS) sont oxydés par les ions ferriques selon la réaction:



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



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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

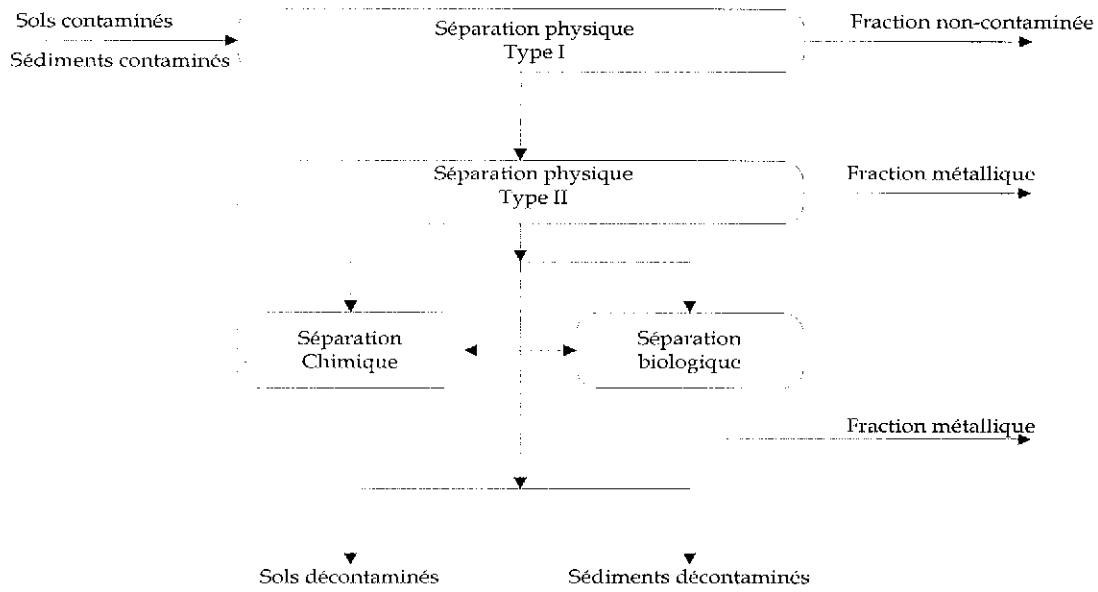


Figure 1 Schéma du procédé de décontamination de Alex Sol inc.

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

Tableau 9 Traitement par extraction acide de Concurrent Technologies Corporation

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

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

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

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

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

Tableau 11 Technologie d'enlèvement des métaux lourds TerraMet®

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

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

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

Tableau 12 Technologie de lavage des sols Bergmann de Bergmann USA

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

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

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

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

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

1.3 Traitement des effluents chargés en métaux toxiques

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

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

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

1,3,1 Problématique des effluents chargés en métaux

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1,3,2 Précipitation et coprécipitation

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

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

| Type d'effluent à traiter | Technologie utilisée | Référence |
|--|---|---|
| Considérations théoriques | Précipitation comme hydroxydes et carbonates | Patterson <i>et al.</i> (1977) |
| Eau de lixiviation de boue d'épuration municipale | Précipitation avec Ca(OH) ₂ | Jenkins <i>et al.</i> (1981) |
| Eau usée industrielle de placage du chrome | Précipitation et coprécipitation avec NaOH, FeSO ₄ , NaHSO ₃ | Rabosky (1984) |
| Eau usée de traitement de gaz acide | Précipitation et coprécipitation avec NaOH, Ca(OH) ₂ , Na ₂ S, FeCl ₃ | Lefers <i>et al.</i> (1987) |
| Eau usée industrielle de condensateur céramique multicouches | Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH) ₂ , FeCl ₃ , H ₂ SO ₄ | Yato <i>et al.</i> (1989) |
| Eau usée industrielle de transformation de nickel | Précipitation et coprécipitation avec carbonate de fer | McFadden <i>et al.</i> (1985) |
| Eau usée industrielle d'électroplacage de métaux | Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH) ₂ , Na ₂ S et FeSO ₄ | Carpenter <i>et al.</i> (1990) Peters et Ku (1984) Sheffield (1982) |
| Eau usée industrielle de placage du zinc | Précipitation et coprécipitation avec Ca(OH) ₂ , FeSO ₄ , Na ₂ CO ₃ | Mehta (1981) Wei et Basu (1990) |
| Eau usée industrielle de circuit imprimé | Précipitation et coprécipitation avec NaOH, NaBH ₄ , NaHSO ₃ et FeSO ₄ | Lindsay <i>et al.</i> (1985) |
| Eau usée municipale et industrielle | Précipitation avec Ca(OH) ₂ , NaOH et Mg(OH) ₂ | Kane (1989) |
| Lixiviat de boues d'épuration | Précipitation sélective avec Ca(OH) ₂ | Couillard et Mercier (1992) |
| Lixiviat d'un site d'enfouissement sanitaire | Précipitation avec Ca(OH) ₂ | Keenan <i>et al.</i> (1984) |
| Solution aqueuse (thèse) | Précipitation comme sulfures | Holman (1984) |
| Solution aqueuse contenant 10 ppm par métal | Précipitation avec NH ₄ Cl et NaOH | Licsko et Takacs (1986) |
| Solution aqueuse de métaux | Précipitation avec NaOH et Cu(NO ₃) ₂ | Patterson (1988) |

De plus, la précipitation sous forme d'hydroxydes des métaux lourds constitue la méthode de précipitation la plus usuelle. Cette dernière consiste à ajouter des produits chimiques tels que la chaux (CaO ou Ca(OH)₂), Mg(OH)₂, NaHCO₃, Na₂CO₃, (NH₄)₂CO₃, NaOH et NH₄OH aux eaux usées. La Figure 2 illustre le principe de base de la précipitation des métaux en prenant pour exemple l'utilisation de l'hydroxyde de sodium pour l'enlèvement de métaux en présence de chlorure (Blais *et al.*, 1999).

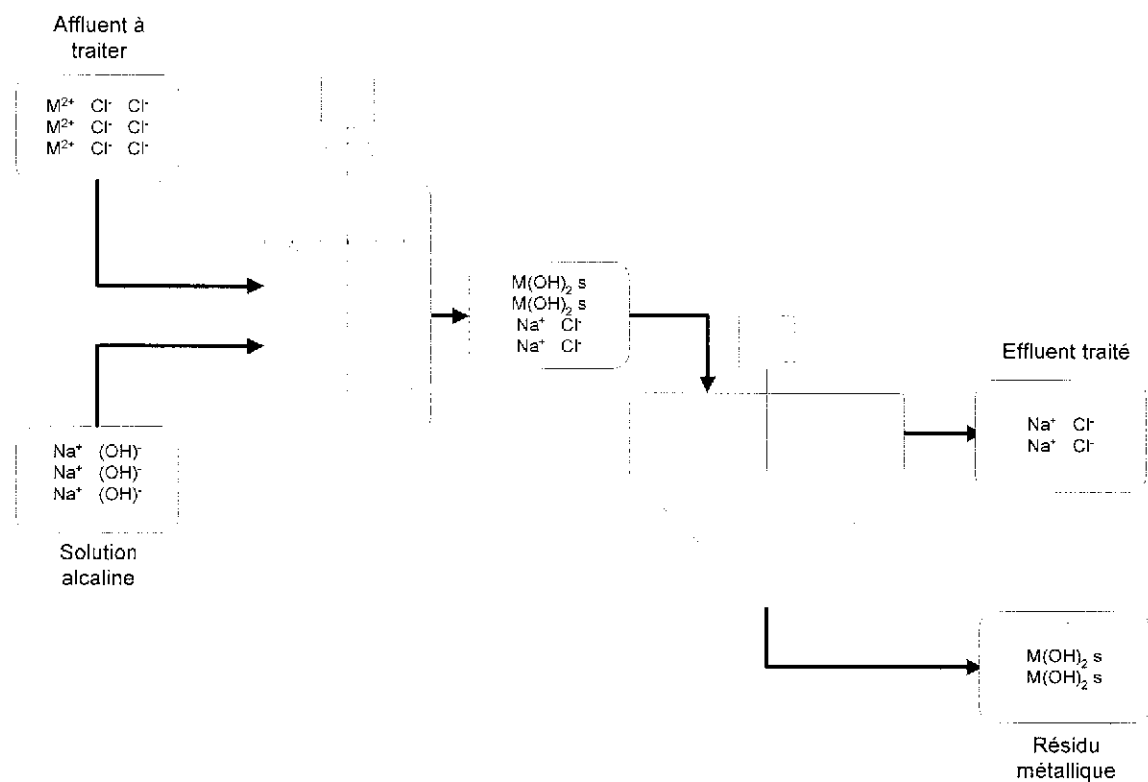


Figure 2 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par précipitation

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1,3,3 Électrodéposition et électrocoagulation

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

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

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

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

1,3,4 Cémentation

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



le potentiel de réduction est donné par la relation :

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

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

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

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

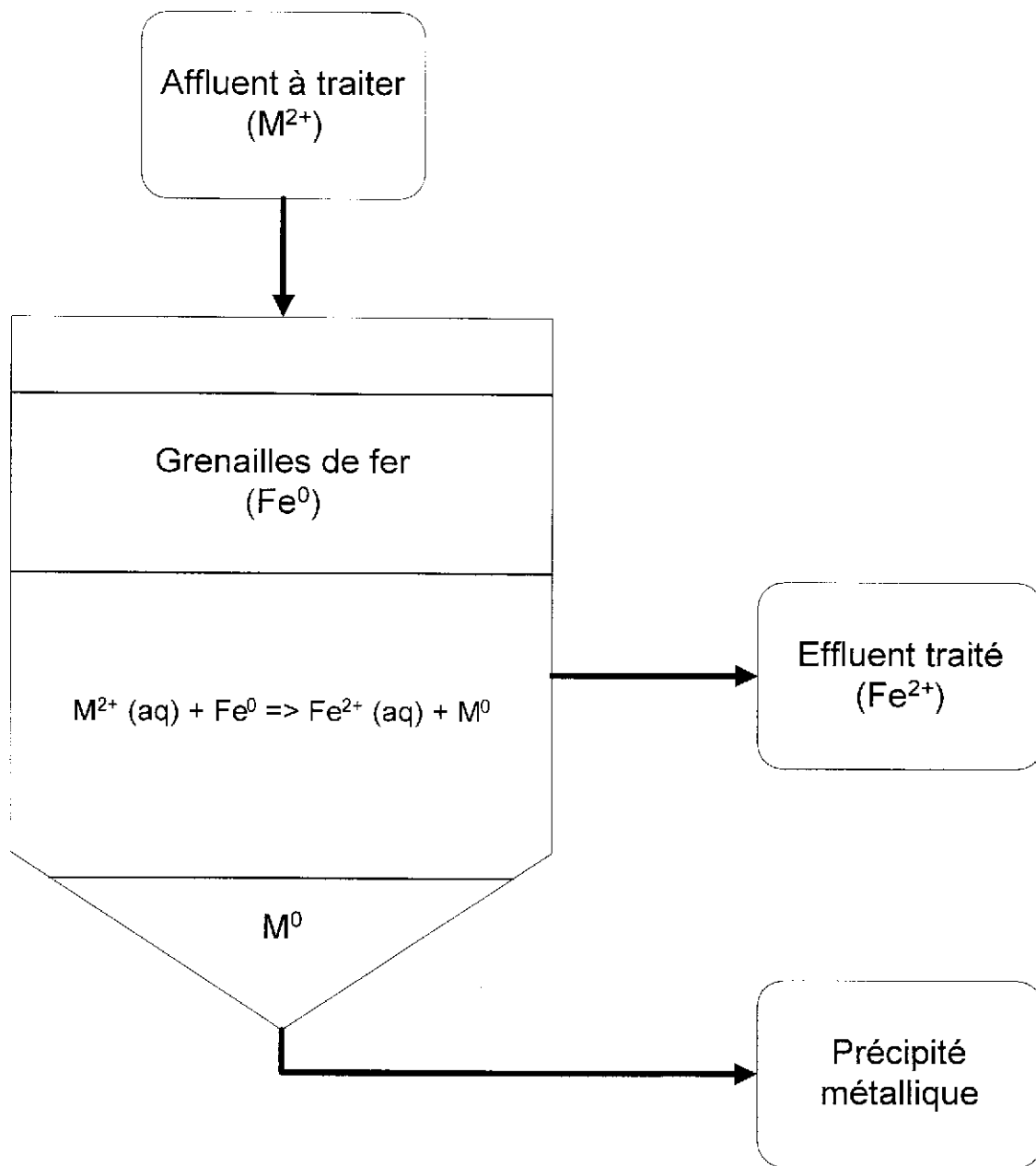


Figure 3 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par cémentation

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

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

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

1,3,5 Séparation par membranes

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

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

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

1,3,6 Extraction par solvant

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

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

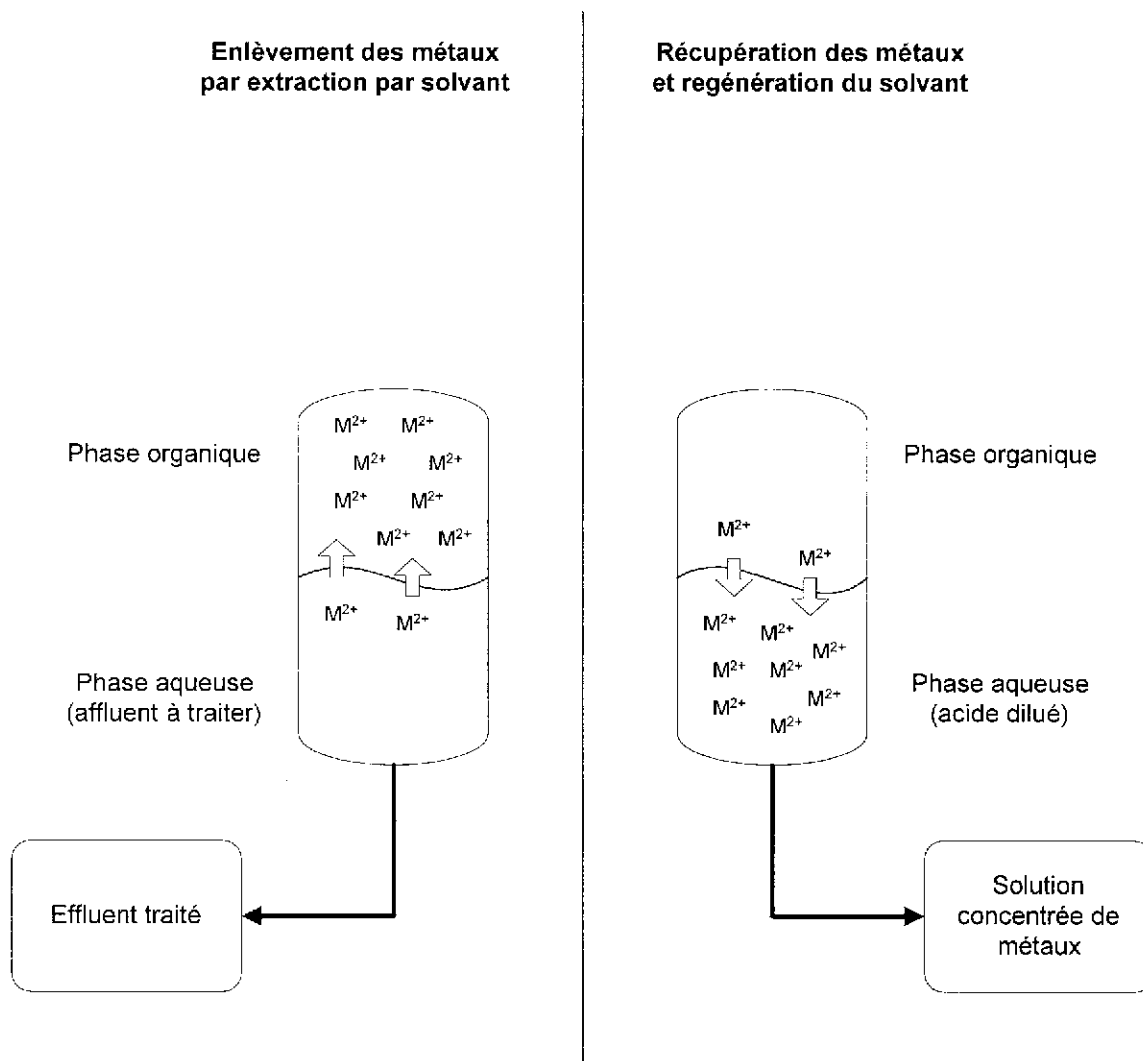


Figure 4 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par extraction par solvant

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

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

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

1,3,7 Échange d'ions

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

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

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

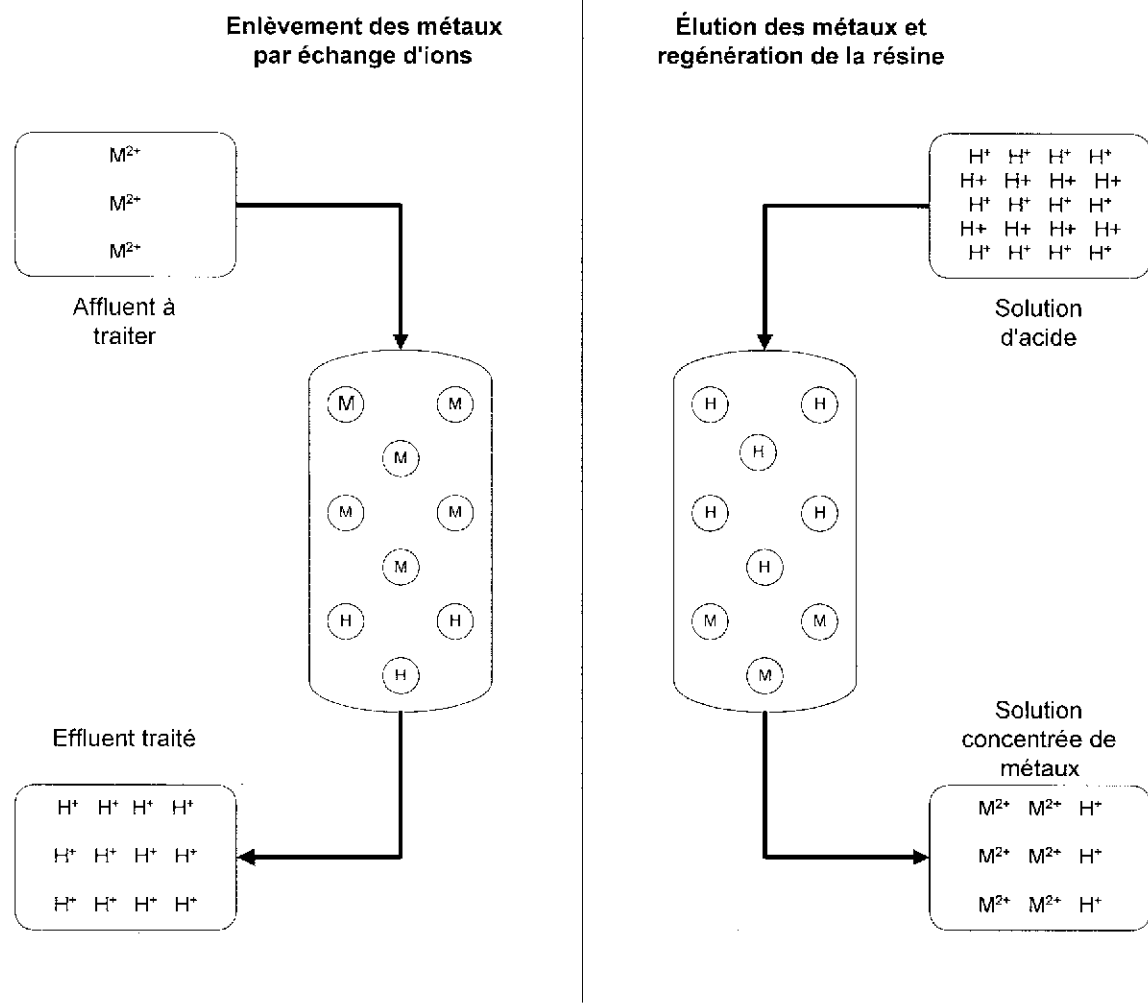


Figure 5 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par échange d'ions

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

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

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

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

1,3,8 Adsorption

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Tableau 19 Classification des ions métalliques

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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



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

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

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

$$\text{Équation 16 } S_T = S + SM$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$$\text{Équation 22 } q = m [M]^n$$

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

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

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

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

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

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

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

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

1,3,8,3,1 Déchets forestiers

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1,3,8,3,2 Argiles et minéraux

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

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

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

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

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

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

1,3,8,3,3 Déchets industriels

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

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

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

1,3,8,3,4 Déchets agroalimentaires

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

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

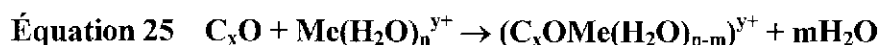
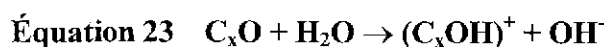
Aux États-Unis, les statistiques nationales pour l'année 1992/93 indiquent le rejet de 10 millions de tonnes métrique de bagasse issue du traitement de la canne à sucre, de 9,9 millions de tonnes métriques de pailles de riz, de 4,8 millions de tonnes métriques de coques de soya et 1,4 millions de

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

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

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

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



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

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

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

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

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