

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

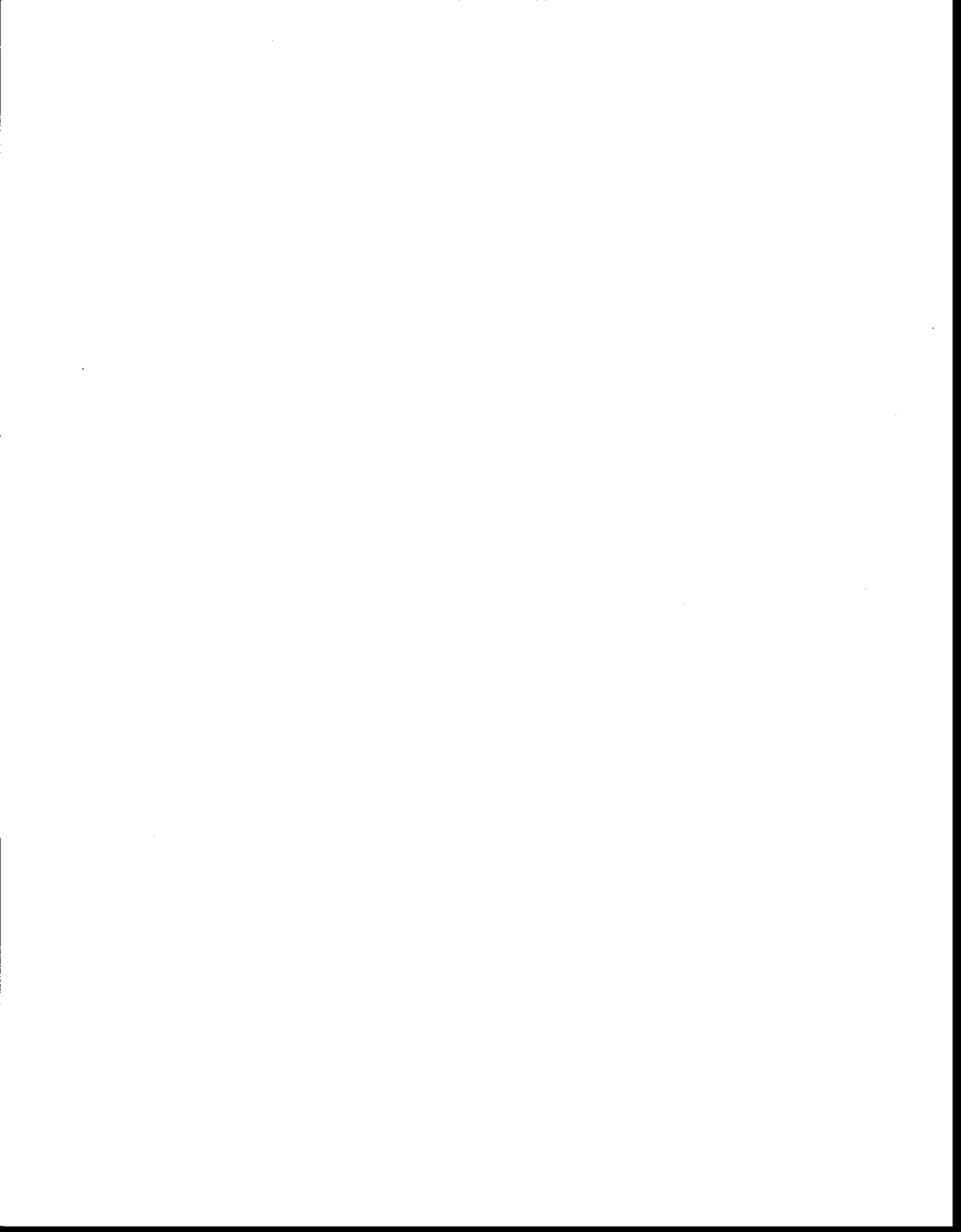
Thèse présentée  
pour l'obtention du grade de philosophiae Doctor (Ph.D.)  
en Sciences de l'Eau

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'erenmeyers 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'erenmeyers 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  $\mu\text{m}$  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  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ) 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  $\mu\text{m}$  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.

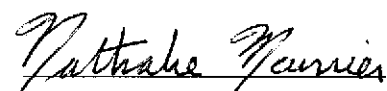
Dans le cadre de ce projet, un procédé d'adsorption à contre-courant (PACC) a été élaboré et testé pour le traitement d'effluent acide de décontamination de sol. L'effluent acide ( $\text{pH}_i = 2,0$ ) utilisé

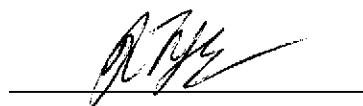


dans cette étude était initialement contaminé en Pb ( $27,1 \pm 2,9$  mg/L), Cu ( $2,93 \pm 0,27$  mg/L) et Zn ( $17,1 \pm 0,9$  mg/L). Trois à cinq courtes étapes d'adsorption (temps de contact = 1 h) en utilisant 10 g d'écailles de cacao par litre d'effluent permet de réduire, par un facteur 2 à 4, 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
<b>1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>3</b>
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
<b>2</b>	<b>OBJECTIF ET DÉMARCHE DE LA RECHERCHE</b> .....	<b>91</b>
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
<b>3</b>	<b>MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALE</b> .....	<b>99</b>
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<sup>+</sup>.....</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
<b>4</b>	<b>PERFORMANCE DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA RÉCUPÉRATION DE MÉTAUX TOXIQUES EN SOLUTION.....</b>	<b>127</b>
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	<b>SÉLECTIVITÉ DES ÉCAILLES DE CACAO POUR L'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DES EFFLUENTS DE DÉCONTAMINATION DE SOIS</b> .....	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
<b>5</b>	<b>INFLUENCE DE CERTAINS PARAMÈTRES ET RECHERCHE DES MÉCANISMES IMPLIQUÉS LORS DE L'ENLÈVEMENT DU PB PAR LES ÉCAILLES DE CACAO</b> .....	<b>157</b>
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 <sup>+</sup> .....	179
<b>6</b>	<b>UTILISATION DES ÉCAILLES DE CACAO POUR LA RÉCUPÉRATION DU PLOMB EN SOLUTION SELON DIVERSES CHAÎNES DE TRAITEMENT</b> .....	<b>185</b>
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 <sub>i</sub> = 2,40 ET PH <sub>f</sub> = 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 <sub>i</sub> = 2,25 ET PH <sub>f</sub> = 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

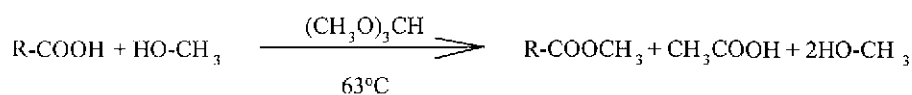
## LISTE DES FIGURES

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 <sub>INITIAL</sub> 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 <sub>x</sub> O <sub>x</sub> 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	$\text{C}_\text{x}\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{C}_\text{x}\text{OH})^- + \text{OH}^-$ .....	80
ÉQUATION 24	$\text{C}_\text{x}\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow (\text{C}_\text{x}\text{OH})^-$ .....	80
ÉQUATION 25	$\text{C}_\text{x}\text{O} + \text{ME}(\text{H}_2\text{O})_{\text{N}}^{\text{Y}+} \rightarrow (\text{C}_\text{x}\text{OME}(\text{H}_2\text{O})_{\text{N-M}})^{\text{Y}+} + \text{MH}_2\text{O}$ .....	80
ÉQUATION 26		

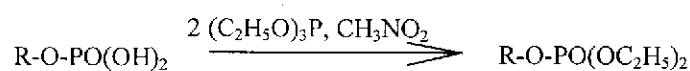


		112
ÉQUATION 27		



		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.