

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

MODIFICATION DES MATÉRIAUX NATURELS ET DES RÉSIDUS
INDUSTRIELS ET APPLICATION À LA RÉTENTION DES MÉTAUX DU
DRAINAGE MINIER

IULIANA LAURA CALUGARU

DÉPARTEMENT DES GÉNIES CIVIL, GÉOLOGIQUE ET DES MINES

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE MINÉRAL)

DÉCEMBRE 2014

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC EN ABITIBI-TÉMISCAMINGUE

Ce mémoire intitulé :

MODIFICATION DES MATÉRIAUX NATURELS ET DES RÉSIDUS INDUSTRIELS ET
APPLICATION À LA RÉTENTION DES MÉTAUX DU DRAINAGE MINIER

présenté par : CALUGARU Iuliana Laura

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. ZAGURY Gérald, Ph. D., président

Mme NECULITA Carmen Mihaela, Ph. D., membre et directrice de recherche

M. GENTY Thomas, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. BUSSIÈRE Bruno, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. POTVIN Robin, Ph. D., membre et codirecteur de recherche

M. COURCELLES Benoît, Doctorat, membre



BIBLIOTHÈQUE

Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue
Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue

Mise en garde

La bibliothèque du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue et de l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue a obtenu l'autorisation de l'auteur de ce document afin de diffuser, dans un but non lucratif, une copie de son œuvre dans Depositum, site d'archives numériques, gratuit et accessible à tous.

L'auteur conserve néanmoins ses droits de propriété intellectuelle, dont son droit d'auteur, sur cette œuvre. Il est donc interdit de reproduire ou de publier en totalité ou en partie ce document sans l'autorisation de l'auteur.

Warning

The library of the Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue and the Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue obtained the permission of the author to use a copy of this document for non-profit purposes in order to put it in the open archives Depositum, which is free and accessible to all.

The author retains ownership of the copyright on this document. Neither the whole document, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

DÉDICACE

À ma mère

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, j'aimerais remercier ma directrice de recherche, Carmen Mihaela Neculita, pour son excellent travail d'encadrement, sa grande rigueur scientifique, sa disponibilité et surtout sa patience. Je veux également souligner le précieux soutien de mon codirecteur Thomas Genty et son implication tout au long de mon projet de Maîtrise pour lequel je lui suis très reconnaissante. Mes remerciements vont ensuite à mes codirecteurs Bruno Bussière et Robin Potvin qui ont également contribué à améliorer la qualité de mon travail.

Je voudrais remercier aussi les partenaires (Régénération, Iamgold corporation, Hecla Québec, Mine Canadian Malartic, Technosub, Organisme Bassin Versant du Témiscamingue) du projet Environnement minier du Centre Technologique des Résidus Industriels (CTRI) de Rouyn-Noranda et Cégep de l'Abitibi Témiscamingue qui ont financé mes travaux de recherche ainsi que mes études.

Ensuite, je tiens à remercier mes professeurs à l'UQAT qui ont contribué à ma formation de haut niveau en sciences appliquées.

Je remercie aussi l'équipe du CTRI, particulièrement Sylvain Auclair, Isabelle Tardif, Felicia Porqueres et André Gélinas pour leur aide précieuse dans les travaux de laboratoire, ainsi qu'au département de chimie du Cégep de l'Abitibi-Témiscamingue pour la compréhension.

Enfin, je voudrais remercier de tout mon cœur Martin pour son support.

RÉSUMÉ

L'industrie minière est essentielle à l'économie mondiale; cependant, ses impacts socio-environnementaux ne sont pas négligeables. Ainsi, les exploitations minières doivent composer avec la nécessité d'optimiser l'efficacité de production tout en maintenant une opération propre et durable. Dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, l'activité minière est l'un des principaux secteurs de l'économie. Toutefois, les grandes quantités de rejets miniers générés ont un réel potentiel de contamination des eaux de surface et souterraines à cause du relâchement des métaux et des métalloïdes et exigent une gestion appropriée. Le traitement des effluents miniers avant leur rejet dans l'environnement est donc une priorité pour l'industrie minière.

Plusieurs méthodes de traitement sont disponibles et permettent la diminution des concentrations des contaminants métalliques, afin de respecter les normes environnementales. Récemment, dans le traitement passif de l'eau, l'accent a été mis sur l'utilisation de matériaux naturels et de résidus industriels, modifiés ou non, locaux et facilement disponibles. Cette approche permet de traiter une large gamme de polluants et de concentrations, avec une cinétique rapide. Elle permet aussi de réduire les coûts de traitement et de recycler des matériaux résiduels. De plus, la modification de certains matériaux permet d'augmenter leur stabilité chimique et mécanique, ainsi que la capacité de traitement des métaux. Dans la région Abitibi-Témiscamingue, la modification chimique permettra la valorisation de matériaux sous-utilisés et de résidus industriels facilement disponibles.

La présente étude vise le traitement du Ni et du Zn dans le drainage neutre contaminé (DNC), en utilisant des matériaux modifiés. Ces deux métaux sont souvent présents dans le DNC retrouvé sur les sites miniers au Québec.

Pour ce faire, trois types de matériaux largement disponibles dans la région Abitibi-Témiscamingue ont été modifiés, soit un matériau naturel sous-utilisé (la dolomite) et deux sous-produits industriels (les cendres et les déchets de bois, tels sciure et copeaux de bois). Deux qualités de cendres ont été utilisées, provenant de deux fournisseurs différents (Boralex Senneterre et Wood Ash Industries, Kirkland Lake), ainsi que deux essences de copeaux de résineux (pin gris et épinette).

Plusieurs traitements pour la modification de ces matériaux sont disponibles dans la littérature. Dans le cadre de cette étude, les matériaux ont été modifiés en suivant des procédures simples : la dolomite a été calcinée à 750 °C pendant 1h; les cendres ont été d'abord chauffées à 375 °C (pour oxyder la matière organique résiduelle), ensuite gardées pendant 2h à 600 °C, en présence du NaOH solide et enfin traitées avec de l'eau à 95 °C; les résidus de bois ont été finement broyés et traités avec une solution de Na₂SO₃ de pH ajusté à 3, pendant 24h, à 70 °C.

Après modification, des essais type batch, ont été réalisés comparativement sur les matériaux modifiés et non modifiés pour évaluer la capacité d'enlèvement du Ni et du Zn.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par les cendres volantes modifiées. La cendre modifiée type Boralex présente une capacité d'enlèvement allant de 224 à 294 mg/g Zn et de 105 à 157 mg/g Ni, qui est jusqu'à quatre à cinq fois plus élevées que la cendre non modifiée. Similairement, la capacité d'enlèvement de la cendre modifiée type Wood Ash Industries varie de 159 à 224 mg/g Zn et de 106 à 200 mg/g Ni, qui est de jusqu'à cinq fois plus élevées que la cendre non modifiée. Ces valeurs sont supérieures aux meilleures capacités d'enlèvement disponibles dans la littérature, à savoir 89,9 mg/g Ni et 75,5 mg/g Zn, obtenues dans l'étude qui a inspiré le protocole utilisé pour modifier les cendres (Qiu & Zheng, 2009).

Des résultats très prometteurs ont été également obtenus pour la dolomite modifiée, qui a permis l'augmentation de l'efficacité d'enlèvement de 1 mg/g Ni et 1 mg/g Zn (pour la dolomite non modifiée) à 3,2-4,8 mg/g Ni et à 8,8-12,2 mg/g Zn. La calcination de la dolomite la rend fortement basique et réactive, ce qui peut expliquer ses meilleures performances après modification. Une comparaison de ces résultats avec la littérature n'a pas été possible puisqu'à notre connaissance la dolomite calcinée n'a pas été évaluée à ce jour pour son efficacité d'enlèvement du Ni et du Zn. Une seule étude mentionne que la dolomite calcinée est plus efficace dans l'enlèvement du Ni par rapport au charbon actif granulaire pour le traitement des eaux usées de chantier naval (Walker *et al.*, 2005).

Les résultats les moins encourageants ont été obtenus pour les résidus des résineux modifiés. La seule référence disponible dans la littérature, qui a d'ailleurs inspiré le protocole utilisé dans cette étude, vise la sulfonation des résidus de genévrier pour traiter le Cd (Shin & Rowell, 2005). Malgré le fait que les résidus de pin gris et épinette sulfonés présentent des capacités

d'enlèvement du Ni et du Zn comparables à ceux de cette dernière étude, ces résultats demeurent moins bons comparativement aux autres matériaux modifiés dans la présente étude.

Plusieurs perspectives pour la poursuite des travaux de recherche déjà réalisés s'ouvrent, et visent notamment à quantifier les mécanismes d'enlèvement du Ni et du Zn par les cendres et la dolomite modifiés, évaluer l'efficacité du traitement (actif et passif) des métaux en régime dynamique (par des essais type colonne), optimiser la calcination de la dolomite dans le but de décomposer la totalité du $MgCO_3$ en MgO et fabriquer des zéolites, car de multiples applications sont envisageables en région. Aussi, il serait bon d'évaluer le coût de traitement du Ni et du Zn par rapport aux autres matériaux et technologies de traitement disponibles dans la littérature et d'intégrer l'analyse du cycle de vie des matériaux modifiés.

ABSTRACT

Mining industry is essential to the economy of the world. However, its socio-environmental impacts are significant. Thus, mining must deal with the need to maximize the efficiency while maintaining a clean and sustainable operation. In the region of Abitibi-Témiscamingue, mining is one of the main sectors of the economy. However, large amounts of mine waste with a real potential for contamination of surface and ground waters due, among other things, to the release of metals and metalloids, require appropriate management. Therefore, the treatment of mine effluent, prior to discharge into the environment, is a priority for the mining industry.

Several methods of treatment are available, allowing lower concentrations of metal contaminants, in order to meet environmental standards. Presently, in the treatment of water, the focus is on the use of natural materials and industrial waste, modified or not, local and readily available. This approach can handle a wide range of pollutants and concentrations, within rapid kinetics. It also enables to reduce the cost of water treatment and allows recycling waste materials. In addition, the modification of certain materials increases their mechanical and chemical stability, along with their capacity of metal treatment. In the region of Abitibi-Témiscamingue, chemical modification will allow the recovery of industrial wastes and underused materials readily available.

This study aims to treat Ni and Zn in contaminated neutral drainage (CND), using modified materials. These two metals are often found in the CND on mine sites in Quebec, where their sources are represented by past and present mining operations.

In order to do this, three types of materials widely available in the Abitibi- Témiscamingue region have been modified: a natural material underutilized (dolomite) and two industrial by-products (fly ash and wood waste). Two qualities of ash were used from two different suppliers (Boralex Senneterre and Wood Ash Industries, Kirkland Lake) as well as two species of softwood chips (grey pine and spruce).

Several treatments for the modification of these materials are available in the literature. In this study, the materials were modified by the following basic procedures: dolomite was calcined at 750°C for 1 h; ashes were first heated to 375°C (to oxidize the residual organic matter), then kept for 2 h at 600°C in the presence of solid NaOH and finally treated with water at 95°C; wood residues were finely grounded and therefore treated with a solution of Na₂SO₃ adjusted to pH 3, for 24 hours at 70°C.

Following the modification treatment, batch-type tests were performed for the modified and unmodified materials, in order to assess their ability of removal Ni and Zn.

The best results were obtained for the modified fly ash. The removal capacity of modified Boralex type ash varied from 224 to 294 mg/g of Zn and from 105 to 157 mg/g of Ni, which is up to four to five times higher than the non-modified ash. Similarly, the removal capacity of the modified Ash Wood Industries type ash varied from 159 mg/g of Zn and from 106 to 200 mg/g of Ni, which is up to five times higher than unmodified ash.

These values are slightly higher than the best removal capacities available in the literature, i.e. 89.9 mg/g Ni and 75.5 mg/g Zn, achieved in the study that inspired the protocol used to modify the ashes (Qiu & Zheng, 2009).

Very promising results were also obtained for the modified dolomite, which achieve an increase of the efficiency for Ni and Zn removal from 1 mg/g Ni and 1 mg/g Zn, in presence (for the unmodified dolomite), to 3,2-4.8 mg/g Ni and 8.8-12.2 mg/g Zn, in presence. Calcination makes the dolomite highly basic and reactive, which may explain its better performance after modification. A comparison of these results to the literature has not been possible because as far as we know calcined dolomite was not yet evaluated for its removal efficiency for Ni and Zn, in presence. Only one study in the literature reports that the calcined dolomite is more effective in the removal of Ni compared to granular activated carbon, in wastewater treatment of shipyard (Walker *et al.*, 2005).

The less encouraging results were obtained for residues of modified wood waste. The only reference available in the literature, which has inspired the protocol used in this study, is the sulfonation of juniper residues in order to treat Cd (Shin & Rowell, 2005). Despite the fact that, relative to the latter study, residues of pine grey and spruce sulfonated have comparable performances in the removal of Ni and Zn, these results remain inferior compared to other modified materials in the present study.

The multiples possibilities for the continuation of the research already conducted could be considered, in order to quantify removal mechanisms Ni and Zn by modified ash and dolomite, to evaluate the effectiveness of metal treatment (active and passive) under dynamic conditions (in column testing), to optimize the calcining of dolomite in order to fully decompose MgCO_3 to MgO and manufacture zeolites, considering the many possible applications of these materials in

the region, to assess the cost of treating Ni and Zn relative to other materials and technologies available in the literature and to integrate the life cycle analysis of the modified materials.

TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE.....	III
REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	V
ABSTRACT.....	VIII
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES TABLEAUX.....	XIII
LISTE DES FIGURES.....	XVI
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIX
LISTE DES ANNEXES.....	XXI
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Sources de métaux dans l’environnement.....	1
1.2 Méthodes classiques et émergentes pour le traitement des métaux	6
1.3 Originalité de la recherche	10
1.4 Objectifs	11
CHAPITRE 2 MODIFICATION DES MATÉRIAUX POUR TRAITER LE NI ET LE ZN .	12
2.1 Sources dans l’environnement et besoins de traitement pour le Ni et le Zn.....	12
2.2 Modification des matériaux pour améliorer leur efficacité de rétention des métaux.....	18
2.2.1 La dolomite	19
2.2.2 Les cendres volantes.....	21
2.2.3 Les déchets de bois.....	31
CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODES	35
3.1 Échantillonnage.....	35
3.2 Méthodes de caractérisation des échantillons solides et liquides.....	35

3.3	Modification des matériaux.....	37
3.4	Résultats de caractérisation des échantillons avant et après la modification	38
3.4.1	Caractérisation des échantillons de dolomite	38
3.4.2	Caractérisation des échantillons de cendres volantes.....	40
3.4.3	Caractérisation des échantillons des résidus de bois.....	41
3.5	Essais de type batch (cinétiques et isothermes de sorption).....	44
3.5.1	Mise en place des essais	44
3.5.2	Interprétation des résultats	46
3.5.3	Modélisation Visual MINTEQ.....	50
CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS.....		51
4.1	Isothermes et cinétiques de sorption pour la dolomite	51
4.2	Isothermes et cinétiques de sorption pour les cendres	59
4.3	Isothermes et cinétiques de sorption pour les résidus de bois.....	71
4.4	Isothermes et cinétiques de sorption pour la résine Dowex C-211	80
4.5	Analyse comparative des matériaux.....	85
CONCLUSION ET PERSPECTIVES		91
BIBLIOGRAPHIE		97
ANNEXES.....		107

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : Sources des métaux dans l’environnement	2
Tableau 1.2 : L’impact des métaux sur la santé humaine	3
Tableau 1.3 : Avantages et inconvénients des technologies de traitement classiques et émergentes des métaux dans l’eau usée	7
Tableau 1.4 : Matériaux naturels et résidus industriels évalués pour le traitement de l’eau.....	9
Tableau 2.1 : Résumé des sources et des techniques de traitement du Ni et du Zn	15
Tableau 2.2 : Suivi du Ni et du Zn sur le site Lorraine entre 1999 et 2007	17
Tableau 2.3 : Concentrations admises de Ni et Zn selon la législation canadienne.....	18
Tableau 2.4: Matériaux disponibles pour la modification chimique, traitement et objectifs.....	19
Tableau 2.5: Performances pour le traitement des métaux présents dans les eaux usées de chantier naval (essai à l’échelle pilote).....	20
Tableau 2.6 : Domaines d’utilisation des cendres volantes	22
Tableau 2.7 : Utilisations des cendres volantes dans le traitement de l’eau	23
Tableau 2.8 : Zéolites naturelles	25
Tableau 2.9 : Zéolites synthétisées à partir de cendres volantes et leurs performances dans le traitement des métaux.....	27
Tableau 2.10 : Composition chimique des cendres volantes de combustion du charbon minéral .	28
Tableau 2.11 : Composition chimique des cendres volantes d’incinération des déchets et d’incinération de la bagasse de canne à sucre	29
Tableau 2.12 : Composition chimique élémentaire (% massique) des cendres provenant de la combustion du bois de diverses espèces d’arbres	30
Tableau 2.13 : Composition chimique élémentaire (% massique) des cendres venues de la combustion des écorces de diverses espèces d’arbres ¹⁷	31
Tableau 2.14: Modification de la cellulose et performances des produits dans la rétention des métaux.....	33

Tableau 2.15 : Modifications chimiques des déchets de bois et résultats d'enlèvement des métaux	34
Tableau 3.1 : Composition minéralogique de la dolomite selon l'analyse DRX.....	39
Tableau 3.2 : Comparaison des paramètres physico-chimiques de la dolomite avant et après la modification	39
Tableau 3.3 : Composition chimique (% massique) déterminée par XRF semi-quantitatif	40
Tableau 3.4 : Résultats de la caractérisation des échantillons de cendre	41
Tableau 3.5 : Résultats de la caractérisation des résidus de pin gris et épinette	42
Tableau 3.6 : Changements dans la région 1400-1900 cm^{-1} du spectre du pin gris suite aux traitements de modification.....	44
Tableau 3.7 : Conditions des essais pour les isothermes de sorption.....	45
Tableau 3.8 : Conditions des essais pour les cinétiques de sorption.....	45
Tableau 4.1 : Paramètres calculés selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour la sorption du Ni et du Zn par la dolomite et la dolomite calcinée	52
Tableau 4.2 : Valeurs du paramètre d'équilibre R_L de la sorption du Ni et du Zn par la dolomite calcinée.....	54
Tableau 4.3 : Valeurs de R^2 et de SSE pour Ni et Zn, par la dolomite et son produit de calcination	55
Tableau 4.4 : Paramètres de la cinétique de sorption du Ni et du Zn par la dolomite mi-calcinée	57
Tableau 4.5 : Valeurs de R^2 pour la rétention du Ni et du Zn par la dolomite calcinée, selon les équations de diffusion	57
Tableau 4.6 : Paramètres calculés selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour la sorption du Ni et du Zn par les cendres et leurs produits de modification.....	63
Tableau 4.7 : Valeurs du paramètre d'équilibre R_L pour la sorption du Ni et Zn les cendres.....	64
Tableau 4.8 : Valeurs du paramètre d'équilibre R_L pour la sorption du Ni et du Zn par les produits de modification des cendres	64

Tableau 4.9 : Valeurs de R^2 pour les cinétiques du Ni et du Zn retenus par les cendres avant et après leur modification.....	67
Tableau 4.10 : Paramètres de la cinétique de sorption du Ni et du Zn par les cendres.....	68
Tableau 4.11 : Valeurs de R^2 pour la rétention du Ni et du Zn par les cendres modifiées et non modifiées, selon l'équation de la diffusion interne	68
Tableau 4.12 : Paramètres calculés selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour la sorption du Ni et du Zn par les résidus de bois broyés et leurs produits de modification.....	74
Tableau 4.13 : Valeurs pour le paramètre d'équilibre R_L de la sorption du Ni et du Zn par les résidus de bois avant et après leur modification	76
Tableau 4.14 : Valeurs de R^2 pour la cinétique du Ni et du Zn retenus par les résidus de résineux avant et après leur modification	77
Tableau 4.15 : Paramètres de la cinétique de sorption du Ni et du Zn par les sciures de résineux.....	78
Tableau 4.16 : Paramètres modèle de Langmuir et Freundlich.....	81
Tableau 4.17 : Valeurs de R^2 pour la cinétique du Ni et du Zn retenus par la résine Dowex C-211	82
Tableau 4.18 : Paramètres de la cinétique de chemisorption du Ni et du Zn par la résine	83
Tableau 4.19 : Tableau sommaire des résultats pour la sorption du Ni sur les quatre matériaux (dolomite, cendres volantes, résidus de bois et la résine), avant et après modification	87
Tableau 4.20 : Tableau sommaire des résultats pour la sorption du Zn sur les quatre matériaux (dolomite, cendres volantes, résidus de bois et la résine), avant et après modification	88

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 : Diagramme de corrélation Ficklin entre la concentration des métaux de base et le pH du drainage minier, fonction de la géologie du site	5
Figure 2-1 : Diagramme Eh-pH du Ni (10^{-10} , 25°C , 10^5 Pa).....	13
Figure 2-2 : Diagramme Pourbaix du Zn (25°C , 10^{-6} molal).....	14
Figure 2-3 : Structure de la faujasite	23
Figure 2-4 : Structure de la zéolite de type A	26
Figure 2-5 : Structure moléculaire de la cellulose.....	32
Figure 3-1 : Diffractogramme de l'échantillon de dolomite avant la modification	38
Figure 3-2 : Diffractogramme de l'échantillon de dolomite calcinée à 750°C pendant 1 heure	39
Figure 3-3 : Spectre DRIFT pour le pin gris	43
Figure 3-4 : Détail du spectre DRIFT pour le pin gris avant et après les traitements de modification	43
Figure 4-1 : Pourcentage d'enlèvement du Ni et du Zn par la dolomite avant et après la calcination	51
Figure 4-2 : Isothermes de sorption du Ni et du Zn par la dolomite et la dolomite calcinée	52
Figure 4-3 : Modèle de Freundlich de la sorption du Ni et du Zn par la dolomite	53
Figure 4-4 : Modèle de Langmuir de la sorption du Ni et du Zn par la dolomite calcinée.....	54
Figure 4-5: Cinétiques de sorption du Ni et du Zn par la dolomite et la dolomite calcinée	55
Figure 4-6 : Cinétique de pseudo ordre 1 de la sorption du Ni par la dolomite calcinée.....	56
Figure 4-7 : Cinétique de pseudo ordre 2 de la sorption du Zn par la dolomite calcinée	56
Figure 4-8 : Équations de diffusion externe du Ni et du Zn retenus par la dolomite calcinée.....	58
Figure 4-9 : Variation du pH de la solution contenant 100 mg/L Ni et 100 mg/L Zn en contact avec la dolomite et la dolomite calciné en rapport solide : liquide de 0,75g : 100 mL.....	58
Figure 4-10 : L'enlèvement du Ni (%) par les cendres, avant et après la modification.....	60

Figure 4-11 : L'enlèvement du Zn (%) par les cendres, avant et après la modification	60
Figure 4-12 : Isothermes de sorption du Ni par les cendres, avant et après la modification	61
Figure 4-13: Isothermes de sorption du Zn par les cendres, avant et après la modification	62
Figure 4-14 : Modèle de Langmuir de la sorption du Ni par les cendres avant et après la modification	63
Figure 4-15 : Modèle de Langmuir de la sorption du Zn par les cendres avant et après la modification	64
Figure 4-16 : Cinétiques de sorption du Ni par les cendres avant et après leur modification.....	65
Figure 4-17 : Cinétiques de sorption du Zn par les cendres avant et après leur modification	66
Figure 4-18 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Ni par les cendres.....	67
Figure 4-19 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Zn par les cendres	67
Figure 4-20 : Variation du pH de la solution contenant 600 mg/L Ni et 600 mg/L Zn en contact avec les cendres avant et après la modification en rapport solide : liquide de 0,25g solide : 100 mL liquide	69
Figure 4-21 : Pourcentage d'enlèvement du Ni par les résidus de bois avant et après leur modification	72
Figure 4-22 : Pourcentage d'enlèvement du Zn par les résidus de bois avant et après leur modification	72
Figure 4-23 : Isothermes de sorption du Ni par les résidus de bois, avant et après la modification	73
Figure 4-24 : Isothermes de sorption du Zn par les résidus de bois, avant et après la modification	73
Figure 4-25 : Modèle de Langmuir de la sorption du Ni par les résidus de bois broyés avant et après leur modification.....	75
Figure 4-26 : Modèle de Freundlich de la sorption du Zn par les résidus de bois broyés avant et après leur modification.....	75

Figure 4-27 : Cinétique de sorption du Ni par les résidus de résineux avant et après leur modification	76
Figure 4-28 : Cinétique de sorption du Zn par les résidus de résineux avant et après leur modification	77
Figure 4-29 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Ni par les résidus de résineux	78
Figure 4-30: Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Zn par les résidus de résineux.....	79
Figure 4-31 : Variation du pH de la solution contenant 50 mg/L Ni et 50 mg/L Zn en contact avec les résidus de bois avant et après leur modification, rapport solide :	79
Figure 4-32 : Isothermes de sorption du Ni et du Zn par la résine Dowex C-211	81
Figure 4-33 : Cinétiques de sorption du Ni et du Zn par la résine Dowex C-211.....	82
Figure 4-34 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Ni et du Zn par la résine	83
Figure 4-35 : Équations de diffusion externe du Ni et du Zn retenus par la résine.....	84
Figure 4-36 : Variation du pH de la solution contenant 650 mg/L Ni et 650 mg/L Zn en contact avec la résine Dowex C-211, rapport solide : liquide de 0,50g solide : 100 mL liquide	84
Figure 4-37: Résumé des paramètres (pH, temps, capacité de sorption) pour le traitement du Ni et du Zn par des matériaux modifiés et non modifiés et la résine Dowex	90

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

A	Surface totale externe de sorption
ASTM	American Society for Testing and Materials
b	Constante reliée à la chaleur d'adsorption (L/mg)
C_e	Concentration de métal restant en solution à l'équilibre (mg/L)
CÉC	Capacité d'échange cationique (még / 100g résidu sec)
C_i	Concentration initiale d'un métal en solution (mg/L)
C_t	Concentration d'un métal en solution au moment de temps t (mg/L)
DMA	Drainage Minier Acide
DNC	Drainage Neutre Contaminé
DRIFT	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en réflectance diffuse
DRX	Diffraction de rayons X
IR	Infrarouge
IS	Indice de saturation
k_1	Constante de vitesse pour la cinétique de pseudo-ordre 1
k_2	Constante de vitesse pour la cinétique de pseudo-ordre 2
k_d	Coefficient de diffusion interne
k_t	Coefficient de diffusion externe
k_f	Constante d'équilibre de sorption
m	Masse de matériel sorbant (g)
n	Constante reliée à la capacité d'adsorption (mg/g)
q_e	Quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbent à l'équilibre (mg/g)
q_{max}	Quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complète monocouche (mg/g)

q_t	Quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbent au moment de temps t (mg/g)
R_L	Paramètre d'équilibre
SLD	Sous la limite de détection
SSE	Somme des carrées des erreurs
t	Temps
V	Volume total de solution (L)
XRF	Fluorescence de rayons X

LISTE DES ANNEXES

Annexe A – Porosité et densité des matériaux.....	107
Annexe B – Granulométrie des matériaux.....	108
Annexe C – Résultat de l’analyse XRF pour la dolomite.....	110
Annexe D – Diffractogramme comparative avant et après les essais de calcination.....	111
Annexe E – Résultat de l’analyse XRF pour les résidus de bois.....	112
Annexe F – CEC des résidus de bois avant et après un traitement de modification.....	113

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

L'industrie minière est essentielle dans l'économie mondiale; cependant, ses impacts socio-environnementaux ne sont pas négligeables. Ainsi, les exploitations minières doivent composer avec la nécessité d'optimiser l'efficacité tout en maintenant une opération propre et durable. Dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, l'activité minière est l'un des principaux secteurs de l'économie. Elle est aussi un facteur de risque environnemental, car les rejets miniers ont un réel potentiel de contamination des eaux de surface et souterraines dû, entre autres, au relâchement des métaux et des métalloïdes. Le traitement des effluents avant leur rejet dans l'environnement est une priorité pour l'industrie minière.

Plusieurs méthodes de traitement sont disponibles et permettent la diminution des concentrations des métaux, afin de respecter les normes environnementales. Récemment, dans le traitement passif de l'eau, l'accent a été mis sur l'utilisation de matériaux naturels et de résidus industriels, modifiés ou non, locaux et facilement disponibles. La modification de ces matériaux a pour but principal d'en augmenter la stabilité chimique et mécanique, ainsi que leur capacité de sorption des métaux.

La modification chimique permettra la valorisation de résidus industriels facilement disponibles dans la région Abitibi-Témiscamingue.

1.1 Sources de métaux dans l'environnement

Les ions métalliques présents dans les effluents industriels peuvent nuire aux organismes vivants, en raison de leurs effets toxiques et du potentiel cancérigène (Malkoc & Nuhoglu, 2006). En effet, certains métaux lourds, dans de faibles concentrations (ex. Cu, Cr, Co, Fe, Mo, Mn, Zn), sont nécessaires aux organismes vivants. Cependant, les mêmes métaux peuvent avoir des effets toxiques si certaines limites sont dépassées, alors que d'autres métaux / métalloïdes sont toxiques à toute concentration (ex. Pb, As, Hg, Sb, Cd) (Aubertin *et al.*, 2002).

Plusieurs types d'industries produisent des effluents contenant des métaux en différentes concentrations; certaines pouvant avoir des conséquences néfastes sur l'environnement (O'Connell *et al.*, 2008). Diverses sources pouvant polluer l'environnement avec des métaux et métalloïdes sont présentées dans le Tableau 1.1 (traduit de O'Connell *et al.*, 2008). À titre d'exemple, on peut citer la galvanoplastie qui est un procédé utilisé dans de nombreux

domaines telles l'industrie automobile, la construction civile, l'aéronautique, l'électronique, la bijouterie, etc.) Les effluents provenant de cette industrie peuvent être contaminés en métaux utilisés pour le traitement de la surface.

Tableau 1.1 : Sources des métaux dans l'environnement

Industrie	Métaux	Pollution	Références
<i>Mines de métaux</i>	Cd, Cu, Ni, Cr, Co, Zn	DMA, rejet de concentrateur, stériles	Babich <i>et al.</i> (1985) Aswathanarayana (2003)
<i>Matériaux agricoles - fertilisants</i>	Cd, Cr, Mo, Pb, U, V, Zn	Contamination de surface et des eaux souterraines, bioaccumulation	Nicholson <i>et al.</i> (2003) Otero <i>et al.</i> (2005)
<i>Boues d'épuration d'engrais</i>	Zn, Cu, Ni, Pb, Cd, Cr, As, Hg	Risque de contamination pour les eaux de surface et pour les eaux souterraines	Cheung & Wong (1983) Nicholson <i>et al.</i> (2003) Walter <i>et al.</i> (2006)
<i>Industrie métallurgique, alliages, acier</i>	Pb, Mo, Ni, Cu, Cd, As, Te, U, Zn	La fabrication, l'entreposage et le recyclage des métaux. Rejets et stériles.	Alloway & Ayres (1993) Cheng (2003) Rule <i>et al.</i> (2006)
<i>Gestion des déchets</i>	Zn, Cu, Cd, Pb, Ni, Cr, Hg	Contamination des eaux de surface et souterraines	Kjeldson <i>et al.</i> (2002) Fernandez <i>et al.</i> (2005)
<i>Électroniques</i>	Pb, Cd, Hg, Pt, Cr, As, Ni, Mn	Déchets métalliques solides ou en solution aqueuse	Veglio <i>et al.</i> (2003)
<i>Revêtement, gravure et galvanoplastie</i>	Cr, Ni, Zn, Cu	Effluents des processus de galvanoplastie	Alvarez-Ayuso <i>et al.</i> (2003) Castelblanque & Salimbeni (2004)
<i>Batteries</i>	Pb, Sb, Zn, Cd, Ni, Hg	Fluide de rebut de batteries, contamination du sol et des eaux souterraines	UE Directeurat général de l'environnement (2004)
<i>Peintures et pigments</i>	Pb, Cr, As, Ti, Ba, Zn	Eaux contaminées résultant de la production, dégradation des peintures	Barnes & Davis (1996) Davis & Burns (1999) Monken (2000)

Des exemples des effets toxiques et cancérigènes des métaux sur la santé humaine sont résumés dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : L'impact des métaux sur la santé humaine

Métal	Effets sur les humains	Références
Cd	Dysfonctions rénales, maladies osseuses, dysfonction du myocarde, maladies pulmonaires (pneumonies, emphysème, œdème), la mort	Duruibe <i>et al.</i> (2007)
Pb	Inhibition de la synthèse d'hémoglobine, dysfonction des articulations, du système reproducteur, du système cardiovasculaire et du système nerveux, psychoses, dommages au tractus gastro-intestinal et urinaire, troubles neurologiques, dommages permanents au cerveau	
Zn	Altération de la croissance et de la reproduction, vomissements, sang dans l'urine, insuffisance hépatique, insuffisance rénale, anémie	
Hg	Avortement spontané, malformations congénitales, troubles gastro-intestinaux, éréthisme, acrodynie, gingivite, stomatite, troubles neurologiques, dommages au cerveau	
Mn	Hallucinations, troubles de concentration et de mémoire, manganisme, sensibilisation des poumons, pneumonie manganique, impotence, symptômes similaires à la maladie de Parkinson, maladies neurodégénératives; dans le cas des enfants : déficit d'attention, difficultés motrices, diminution des performances intellectuelles	Guilarte (2010) Weiss (2010)
Ni	Dermatites, fibrose pulmonaire, maladies cardio-vasculaires et rénales, cancer du poumon, cancer du nez	Denkhaus & Salnikow (2002)
Cr	Risque augmenté de cancer pulmonaire par exposition prolongée	Goldhaber (2003)

L'extraction des métaux de base (Cu, Ni, Zn) et précieux (Au, Ag) peut entraîner, dans certains cas, la contamination des effluents miniers en métaux, métalloïdes, sulfates et acidité. Le Règlement Canadien sur les effluents des mines de métaux définit les effluents miniers¹ : "eaux d'exfiltration, eaux de drainage superficiel, effluent de bassins de traitement, effluent d'eau de mine (l'eau pompée d'ouvrages souterrains, de compartiments d'extraction par solution ou de

¹ <http://laws-lois.justice.gc.ca/fra/reglements/DORS-2002-222/page-1.html>

mines à ciel ouvert ou l'eau s'écoulant de ceux-ci), effluent de dépôts de résidus miniers, effluent d'installations de préparation du minerai, effluent d'installations d'hydrométallurgie, effluent d'installations de traitement à l'exclusion de l'effluent d'installations de traitement d'eaux résiduaires — qui contient une substance nocive". Le traitement des eaux contaminées avant leur rejet dans l'environnement est exigé, ce qui justifie la recherche continue pour des matériaux et méthodes de traitement peu coûteux.

La corrélation Ficklin entre la concentration des métaux de base versus le pH du drainage minier, en fonction de la géologie du site est présentée dans la Figure 1-1 (Seal & Foley, 2002). Cette figure montre que la concentration totale des métaux dissous est déterminée par la minéralogie du site qui influence aussi le pH du drainage minier. Plus bas est le pH du drainage minier, plus grande est la concentration en métaux. Toutefois, les eaux de drainage minier de pH neutre peuvent contenir des concentrations significatives en métaux.

Enfin, l'activité minière est une source majeure de contamination des eaux de surface et souterraines (Aubertin & Bussière, 2000). Les exploitations en opération ainsi que les sites abandonnés exigent un suivi de la qualité des effluents déversés dans l'environnement, y compris pour les eaux de drainage, dont la composition chimique est déterminée par le pH et par la minéralogie. La formation du drainage minier est un processus naturel résultant de la circulation des eaux au travers des composantes d'un site minier (parc à résidus, haldes de stérile, galeries de mine) incluant les eaux de surface et les eaux souterraines (Aubertin *et al.*, 2002).

Les eaux de drainage minier sont divisées en trois catégories (Aubertin *et al.*, 2002):

- le DMA - drainage minier acide (pH <6, concentrations élevées de métaux et sulfates dissous),
- le DNC - drainage neutre contaminé ($6 < \text{pH} < 9$, métaux solubles dans cet intervalle de pH),
- le drainage minier alcalin (pH >9).

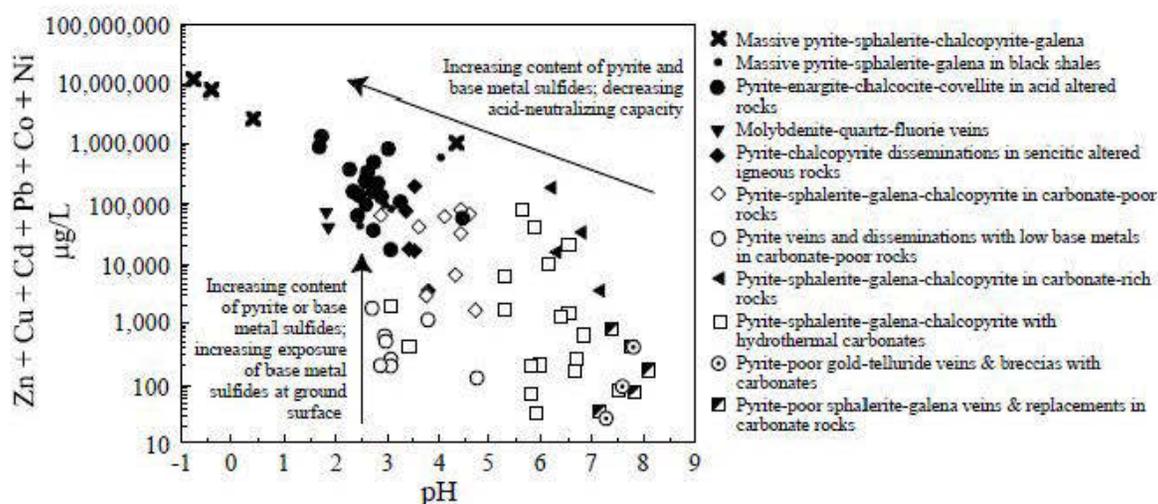


Figure 1-1 : Diagramme de corrélation Ficklin entre la concentration des métaux de base et le pH du drainage minier, fonction de la géologie du site

Le contexte géologique de la région de l'Abitibi-Témiscamingue est particulièrement favorable à une activité minière variée, avec des retombées importantes pour l'économie régionale. Cependant, par ses activités, l'industrie minière génère des quantités importantes de rejets solides. L'eau traversant les travaux miniers, les haldes de stérile et les parcs à résidus peut être contaminée en métaux lourds, menant à la production du DMA ou du DNC (Aubertin & Bussière, 2000). Le DNC est actuellement un problème moins représenté en région par rapport au DMA, mais il pourrait devenir de plus en plus fréquent avec les nouvelles méthodes de prévention du DMA (Genty, 2009).

Le DNC peut être généré dans différentes conditions (Stantec, 2004), telles les suivantes :

1. Les minéraux sulfureux s'oxydent et produisent de l'acide, ce qui entraîne la mise en solution des métaux. Cependant, la concentration des minéraux acidivores présente suffit à maintenir le pH des exfiltrations près de la neutralité. Toutefois, la concentration de certains métaux plus solubles, est suffisamment élevée pour avoir un impact sur l'environnement.
2. Il y a lixiviation des métaux sans génération d'acide; certains sulfures, telle la sphalérite peuvent s'oxyder en présence d'oxygène sans générer d'acide, tout en libérant du Zn (très soluble).
3. Il peut y avoir production de DNC lorsque des méthodes de contrôle du DMA sont appliquées sur des rejets générateurs d'acide. Par exemple, certains rejets miniers peuvent placés sous un recouvrement en eau, qui limite l'accès à l'oxygène et, par conséquent, réduit

l'oxydation des minéraux sulfureux et la génération d'acide. Cependant, la quantité d'oxygène disponible dans l'eau peut être suffisamment élevée pour qu'il y ait une oxydation localisée et/ou un faible relargage de métaux, sans pour autant avoir un problème d'acidité à l'effluent.

Les principaux éléments métalliques que l'on peut retrouver dans les effluents neutres contaminés sont les suivants: Sb, As, Cd, Cr, Co, Mn, Hg, Mo, Ni, Se et Zn (Stantec, 2004). Au Québec, les plus problématiques sont l'As, le Ni et le Zn (Bussière *et al.*, 2005).

1.2 Méthodes classiques et émergentes pour le traitement des métaux

Plusieurs méthodes de traitement sont disponibles et permettent la diminution des concentrations des métaux afin de respecter les normes environnementales (O'Connell *et al.*, 2008; Uzun *et al.*, 2009).

Les principaux avantages et inconvénients des technologies classiques de traitement des métaux, soit la précipitation chimique, l'échange ionique, la coagulation-floculation, la flottation, la filtration par membrane, l'électrolyse et l'adsorption, sont présentés dans le Tableau 1.3 (traduit de O'Connell *et al.*, 2008).

Les méthodes de traitement du DMA sont classifiées en actives, semi-passives et passives (Johnson & Hallberg, 2005).

Les méthodes de traitement actif nécessitent l'ajout en continu d'un composé alcalin (ex. chaux, calcite, soude) ou d'un substrat (ex. méthanol, éthanol, glycérol) au DMA afin d'augmenter le pH et l'alcalinité ainsi que de précipiter les métaux et, en partie, les sulfates. Il s'agit de méthodes dispendieuses, qui exigent la construction d'infrastructures importantes, de l'entretien, des opérations et un suivi réguliers, et qui génèrent des grandes quantités de boues, surtout en ce qui concerne les méthodes chimiques. De plus, les systèmes actifs ne sont pas reconnus par la législation québécoise en tant que méthodes de restauration à long terme (Aubertin *et al.*, 2011).

Les méthodes de traitement passif du DMA utilisent de processus chimiques et biologiques se produisant dans la nature, afin d'augmenter le pH et l'alcalinité et de précipiter les métaux (Rios *et al.*, 2008).

Tableau 1.3 : Avantages et inconvénients des technologies de traitement classiques et émergentes des métaux dans l'eau usée

Technologie	Avantages	Inconvénients	Références
<i>Précipitation chimique</i>	Simple, non-sélective, peu dispendieuse en termes de capital	Grandes quantités des boues, coûts d'entreposage des boues, coûts d'entretien élevés	Aderhold <i>et al.</i> (1996)
<i>Échange ionique</i>	Sélective, tolérance limitée de pH, potentiel élevé de régénération	Dispendieux en termes de capital initial, coûts d'entretien élevés	Aderhold <i>et al.</i> (1996)
<i>Coagulation - floculation</i>	Potentiel antibactérien Bonne stabilité des boues	Consomme des produits chimiques, grands volumes des boues produites	Aderhold <i>et al.</i> (1996)
<i>Flottation</i>	Sélective, durée de rétention réduite, enlèvement des particules de petites dimensions	Dispendieux en termes de capital initial, coûts d'entretien et d'opération élevés	Rubio <i>et al.</i> (2002)
<i>Filtration par membrane</i>	Consommation réduite en produits chimiques, production réduite de déchets, espace limité, possibilités de sélectivité	Dispendieux en termes de capital initial, coûts d'entretien et d'opération élevés, débits limités, encrassement des membranes	Qin <i>et al.</i> (2002) Madaeni & Mansourpanah (2003)
<i>Traitement électrochimique</i>	Aucun produit chimique nécessaire pour les solides en suspension, sélectivité modérée, peut traiter des concentrations en métaux lourds > 2000 mg/L	Dispendieux en termes de capital initial, certains processus génèrent du H ₂ , filtration des floes	Kongsricharoen & Polprasert (1995) Kongsricharoen & Polprasert (1996)
<i>Adsorption</i>	Large gamme de polluants visés, grande capacité, cinétique rapide, sélectivité	Les performances dépendent de sorbants, la modification chimique augmente la capacité de sorption	Crini (2005)

Les méthodes de traitement passif du DMA sont classifiées en chimiques (drains calcaires oxygènes et anoxygènes, tranchées calcaires ouvertes, marais aérobies) et biochimiques (biofiltres passifs sulfato-réducteurs, murs réactifs perméables biologiques et bioréacteurs oxydant de fer) (Neculita, 2008; Neculita *et al.*, 2007). Il s'agit de méthodes peu coûteuses; la gestion post fermeture et les risques environnementaux sont réduits, les dépenses en énergie et en réactif sont minimales (en raison d'utilisation des matériaux naturels / résiduels), l'efficacité est comparable aux méthodes de traitement actif, les quantités des boues générées sont faibles et l'aspect esthétique est satisfaisant (Potvin, 2009).

Les méthodes semi-passives impliquent des interventions régulières, destinées à prolonger la durée de vie des systèmes de traitement (Tsukamoto *et al.*, 2004).

Au cours des dernières années, dans le traitement de l'eau, l'accent a été mis sur l'utilisation de matériaux naturels sous-utilisés et de résidus industriels, locaux et facilement disponibles. Quelques références à ce sujet sont présentées dans le Tableau 1.4.

De plus, les matériaux naturels sous-utilisés (dolomite, sable, tourbe) et les résidus (déchets de bois, cendres volantes, biomasse) peuvent être modifiés, la modification ayant pour but principal d'augmenter la stabilité chimique et mécanique du matériau, ainsi que sa capacité de sorption des métaux (Ansone *et al.*, 2013; Madhava Rao *et al.*, 2009; Qiu & Zheng, 2009; Walker *et al.*, 2005).

L'utilisation des résidus permet de leur donner une nouvelle vie, en plus d'éliminer le problème de leur stockage (O'Connell *et al.*, 2008).

Généralement, les méthodes de traitement des eaux usées utilisant des résidus comme matériaux absorbants sont moins coûteuses que les méthodes classiques (Can *et al.* 2006; Malkoc & Nuhoglu 2006).

La régénération du matériau sorbant ainsi que la possibilité de récupération des métaux retenus sont largement documentées dans la littérature (Castro *et al.* 2004; Zhan *et al.*, 2007).

Enfin, la modification chimique permet la valorisation de résidus industriels et de matériaux naturels sous-utilisés en améliorant leurs performances pour le traitement des eaux contaminées (O'Connell *et al.* 2008).

Tableau 1.4 : Matériaux naturels et résidus industriels évalués pour le traitement de l'eau

Matériaux	Métaux et métalloïdes traités	Référence
Sable de rivière	Sb	Hasany & Chaudhary (1996)
Zéolites naturelles	Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cd, Fe, Mn	Bosso & Enzweiler (2002), Stylianou <i>et al.</i> (2007), Warchoń & Petrus (2006)
Dolomite	Cd, Pb	Kocaoba (2007)
Bentonite	Zn	Kaya & Ören (2005)
Perlite	Cd	Mathialagan & Viraraghavan (2002)
Palygorskite	Pb, Cr, Ni, Cu	Potgieter <i>et al.</i> (2006)
Vermiculite	Cd, Zn, Mn, Cr	Da Fonseca <i>et al.</i> (2006)
Tourbe	Ag, Cd, Cu, Ni	Gupta <i>et al.</i> (2009), Li & Champagne (2009)
Biomasse	Sb, Cr, Pb, Cd, Ni, Zn, U, As, Cu, Mn	Pandey <i>et al.</i> (2009), Pérez Silva <i>et al.</i> (2009), Yan & Viraraghavan, (2003), Zhou & Haynes (2012)
Déchets de bois	Cu, Pb, Ni	Can <i>et al.</i> (2006), Yu <i>et al.</i> (2000, 2001)
Déchets de thé	Ni	Malkoc & Nuhoglu (2006)
Déchets de fruits (pommes, raisins, cacao)	Al, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Meunier <i>et al.</i> (2003), Schiewer & Patil (2008), Villaescusa <i>et al.</i> (2004)
Coquillage	Pb, Cd, Cu, Cr, Ni	An <i>et al.</i> (2001), Li & Champagne (2009)
Cendres volantes	Zn, Pb, Cd, Cu	Alinnor (2007), Cho <i>et al.</i> (2005)
Déchets de haut fourneau	Pb	Dimitrova & Mehandgiev (1998)

À titre d'exemple, l'hydrolyse acide (avec une solution d'HCl) de la sciure de chêne améliore ses performances quant à l'enlèvement des métaux tels le Cu, le Cr et le Ni. Même si la capacité de sorption de la sciure modifiée est inférieure à celle des résines échangeuses d'ions et du charbon activé, le coût d'enlèvement des métaux est très compétitif. Ainsi, des coûts unitaires (1 \$ É.-U.) sont nécessaires pour l'enlèvement de 2450 mg Cu(II) par la sciure de chêne modifiée par hydrolyse acide, de 99 mg Cu(II) par précipitation avec NaOH, 608 mg Cu(II) par une résine échangeuse d'ions et 15 mg Cu(II) par du charbon activé. De plus, la cendre, obtenue par

l'incinération du sorbant épuisé en usines de cogénération, peut devenir une source importante pour recycler les métaux (Argun *et al.*, 2007).

De plus, pour une zéolite Na-X synthétisée à partir de cendres volantes provenant d'une centrale thermoélectrique, le coût a été évalué à environ 1/5 du coût de la zéolite 13X disponible sur le marché. La fabrication de la zéolite a permis d'éliminer un problème de stockage / pollution. De plus, les pertes associées à la régénération d'un sorbant plus dispendieux (ex. résine échangeuse d'ions, charbon activé, zéolite de synthèse) ont un plus grand impact sur le coût total d'enlèvement des métaux (Ojha *et al.*, 2004).

Dans la région Abitibi-Témiscamingue, la modification chimique permettrait la valorisation de résidus industriels facilement disponibles, tels la sciure de bois, le biochar, les cendres et la dolomite, en améliorant leurs performances de traitement du drainage minier et des eaux usées.

1.3 Originalité de la recherche

La nécessité de la présente étude est justifiée par plusieurs raisons, telles les suivantes :

De nombreux travaux sont disponibles visant la modification chimique des matériaux naturels et des résidus industriels afin de traiter les métaux. Toutefois, certains matériaux sont peu explorés, comme la dolomite mi-calcinée pour le traitement du Ni et du Zn à pH neutre. La dolomite a déjà été étudiée pour le traitement du DMA (Potvin, 2009) et pour le traitement de plusieurs métaux (Kocaoba, 2007; Pehlivan *et al.*, 2009), mais très peu de travaux ont été réalisés sur les applications de la dolomite mi-calcinée dans le traitement des mêmes métaux, à savoir le Ni et le Zn (Walker *et al.* 2005).

Différentes recettes de modification des résidus de bois (sciures, écorces, cônes, différentes essences de bois) sont disponibles dans la littérature. De plus, la greffe de groupements sulfoniques (SO_3H^-), qui sont capables de retenir des cations de métaux tout en étant facilement régénérables, a déjà été explorée en utilisant des résidus de genévrier, pour traiter le Cd (Shin & Rowell, 2005). Le procédé pourrait être appliqué aux résidus de conifères pour traiter le Ni et le Zn.

De plus, la cendre de combustion des écorces de pin et épinette (14 % Al_2O_3 et 39 % SiO_2) pourrait remplacer les cendres de combustion du charbon pour la synthèse des zéolites. D'autres

opérations supplémentaires de lavage (élimination des phases solubles) et calcination (élimination de la matière organique) permettraient d'améliorer le contenu en oxydes de Si et Al.

Le coût réel de traitement de l'eau dans le cas des technologies utilisant des matériaux naturels sous-utilisés (ex. la dolomite) et des résidus industriels modifiés est peu connu. La régénération du matériel sorbant pourrait diminuer davantage le coût de traitement. Enfin, les coûts de récupération des métaux et la stabilité des métaux retenus par les sorbants sont toujours à explorer.

1.4 Objectifs

Dans ce contexte, l'objectif général de cette étude est d'évaluer l'applicabilité des matériaux modifiés dans le traitement du Ni et du Zn présents dans l'eau de drainage minier à pH neutre.

Les objectifs spécifiques du projet sont les suivants :

1. Caractériser d'un point de vue physique, chimique et minéralogique trois types des matériaux, soit la dolomite, les cendres volantes et la sciure de bois, avant leur modification.
2. Réaliser la modification des matériaux et caractériser les produits de modification.
3. Déterminer la capacité de sorption et analyser les cinétiques de sorption du Ni et du Zn par chacun des matériaux, avant et après modification, dans le but de mettre en évidence les améliorations apportées par la modification.

CHAPITRE 2 MODIFICATION DES MATÉRIAUX POUR TRAITER LE NI ET LE ZN

Cette étude vise le traitement du Ni et du Zn dans le DNC en utilisant des matériaux naturels et des résidus modifiés. Au Québec, jusqu'à présent, la principale source de Ni et de Zn est représentée par des travaux d'exploitation minière. Le Ni et le Zn sont présents dans le drainage minier, en raison du pH élevé (>9,5) exigé pour leur précipitation.

Trois matériaux largement disponibles dans la région Abitibi-Témiscamingue seront abordés, soit un matériau naturel sous-utilisé (la dolomite) et deux sous-produits industriels (les cendres et les déchets de bois, tels la sciure et les copeaux de bois). Ces matériaux ont un bon potentiel de rétention des métaux présents dans l'eau contaminée. Certaines modifications physico-chimiques peuvent augmenter considérablement ce potentiel, de même que la stabilité chimique et mécanique des matériaux.

2.1 Sources dans l'environnement et besoins de traitement pour le Ni et le Zn

Le Ni est un oligo-élément essentiel en traces pour plusieurs espèces végétales, animales et micro-organismes. Une quantité insuffisante entraîne des symptômes spécifiques associés à la carence tout comme une quantité plus grande devient toxique (Cempel & Nickel, 2006).

Due aux applications industrielles et commerciales du Ni et de ses dérivés, les quantités dans les écosystèmes naturels augmentent continuellement. Le Ni est résistant à la corrosion provoquée par l'air, l'eau et les alcalis, mais se dissout facilement en solutions d'acides dilués.

L'état d'oxydation le plus souvent rencontré est +2, tel que le diagramme Eh - pH du Ni, à 25°C, pour une pression totale de 10^5 Pa le montre à la Figure 2-1 (Takeno, 2005).

Les espèces représentées sur le diagramme sont les suivantes: le Ni_2H (forme solide) et le Ni (forme solide), stables en conditions réductrices, Ni^{2+} , NiOH^+ et HNiO_2^- solubles, stables dans le domaine de pH de 1 à 14, en conditions réductrices et oxydantes, $\text{NiO}_2(\text{H}_2\text{O})$ et NiOOH solides, stables en milieu fort oxydant et basique.

La concentration en Ni dans l'eau potable est généralement inférieure à $10\mu\text{g/L}$. Les valeurs les plus élevées dans l'eau sont rencontrées dans la région des exploitations minières de Ni (Cempel & Nickel, 2006).

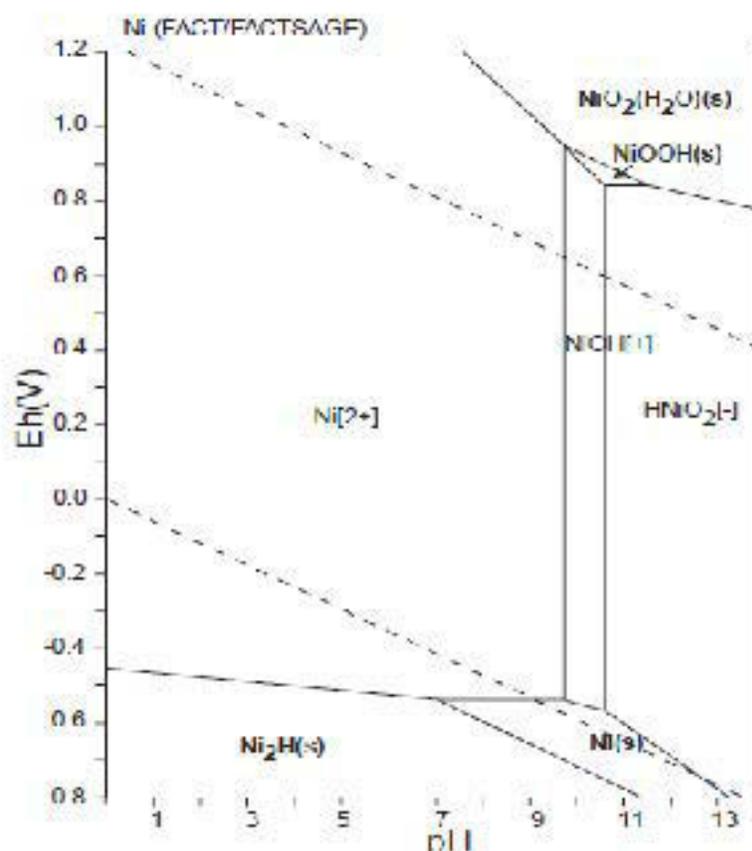


Figure 2-1 : Diagramme Eh-pH du Ni (10^{-10} , 25°C , 10^5 Pa)

Parmi les techniques disponibles de traitement du Ni, il y a la précipitation, l'oxydation, la réduction, l'échange ionique, la filtration, l'électrolyse, l'osmose inverse, l'extraction par solvant, l'adsorption sur charbon activé, zéolites et argiles et la biosorption, par la sciure de bois, les cones, les feuilles, les déchets industriels de thé, le chitosane et la cellulose (Malkoc, 2006; O'Connell *et al.* 2008).

Le Zn est un oligo-élément essentiel qui n'est généralement pas considéré comme toxique. Selon le diagramme de Pourbaix du Zn (Figure 2-2, Beverskog & Puigdomenech, 1997a), à 25°C , pour une concentration de 10^{-6} molal, les espèces présentes sont les suivantes: le $\text{Zn}^{2+}_{(aq)}$, le Zn solide, le $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et les complexes solubles $\text{Zn}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$.

L'objectif de qualité esthétique pour le Zn dans l'eau est de $\leq 5,0$ mg/L, en raison de l'opalescence et du goût indésirable.

La forme minérale du Zn la plus souvent rencontrée est la sphalérite (ZnS), dans de nombreux cas associés aux sulfures d'autres éléments métalliques (ex. Pb, Cu, Cd et Fe). Le Zn peut être présent sous forme de carbonates et de produits d'oxydation de la sphalérite².

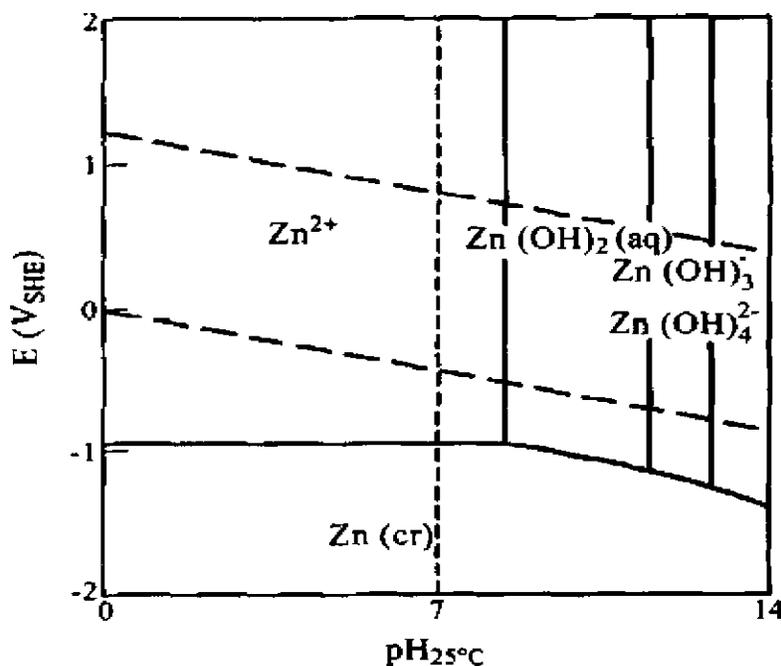


Figure 2-2 : Diagramme Pourbaix du Zn (25°C, 10⁻⁶ molal)

Parmi les méthodes conventionnelles de traitement utilisées pour le Zn, il y a les suivantes : la précipitation chimique (sulfures, hydroxydes), l'oxydation/réduction, l'échange ionique et la coagulation. Ces méthodes présentent des désavantages comme la consommation importante d'énergie, l'enlèvement incomplet des métaux et des investissements et des coûts d'opération élevés. Les techniques de sorption sont plus avantageuses, l'adsorption et la biosorption étant de plus en plus utilisées (Ucun *et al.*, 2009).

Parmi les matériaux efficaces utilisés comme adsorbants, il y a surtout le charbon activé, le gel de silice, les oxydes de Fe, le charbon et le charbon activé (Ucun *et al.*, 2009; Wang *et al.*, 2003).

Un résumé des sources et des techniques de traitement du Ni et du Zn est présenté dans le Tableau 2.1 (Cempel & Nikel, 2006; Peters *et al.*, 1985).

² <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/zinc/index-fra.php>

Tableau 2.1 : Résumé des sources et des techniques de traitement du Ni et du Zn

Élément	Sources	Techniques de décontamination	Commentaires
Ni	Activité minière, combustion de charbon et de diesel, incinération de déchets, activité volcanique, dégradation de roches et minéraux, lixiviation et corrosion, production d'alliages et pigments, industrie chimique, effluents domestiques.	Précipitation, adsorption, co-précipitation, échange ionique, extraction liquide-liquide, séparation par membrane, électrochimie, traitement biologique.	Élément essentiel en traces. Potentiel toxique pour les poumons, voies respiratoires, système immunitaire, système cardiovasculaire, sang, immunotoxique, potentiel cancérigène.
Zn	Activité minière, production de Fe et d'acier, combustion de charbon et huiles lourdes, incinération de déchets, épandage de pesticides, lixiviation par l'eau de robinet.	Précipitation, adsorption, complexation, échange ionique, extraction liquide-liquide, électrochimie, traitement biologique, séparation par membrane, coagulation-floculation	Élément essentiel pour les vivants. De fortes concentrations peuvent affecter le métabolisme du Cu et altérer les réactions immunitaires chez les humains.

Dans la croûte terrestre, le Ni se trouve principalement dans des gisements des sulfures (40 %) et dans des latérites (60 %). Les plus gros gisements des sulfures se trouvent au Canada, en Russie, en Australie et en Afrique du Sud. Les plus gros gisements de latérites se trouvent en Asie du Sud-est, en Australie, en Amérique du Sud et dans les Balkans. Les sulfures sont extraits dans des mines souterraines tandis que les minéraux oxydés sont exploités dans des mines à ciel ouvert (leur teneur en Ni est plus faible). Les plus grands gisements contenant du Ni au Canada sont les gisements de Thompson au Manitoba (sulfures de Ni et Cu); les gisements de Raglan au Québec (sulfures); les gisements de Sudbury en Ontario (sulfures de Ni et Cu); l'intrusion de Muskox du Nunavut et le gisement de la baie de Voisey dans le nord du Labrador (gisements ignés de Ni, Cu, Co). Sulfures de nickel : pentlandite $(Fe, Ni)_9S_8$, millérite (NiS) , violarite $(FeNi_2S_4)$, nickéline $(NiAs)$. Latérites : limonite $(Fe,Ni)O(OH)$ et garniérite $(Ni,Mg)_3Si_2O_5(OH)_4$. Le plus

grand producteur de Ni est la Russie (20 % de la production mondiale), suivie par le Canada (16 %), l'Australie (12 %), l'Indonésie (10 %) et la Nouvelle – Calédonie (7 %)³.

Dans la croûte terrestre, le Zn se trouve principalement dans des gisements de sulfures (sphalérite). Moins souvent, le Zn peut être rencontré dans la marmatite (sulfure de Zn et Fe), smithsonite (carbonate), franklinite ou zincite (oxydes). Le Zn est exploité dans plus de 50 pays dans le monde, les plus grandes exploitations se trouvent en : Chine, Australie, Pérou, Europe et Canada. 80 % des exploitations sont souterraines et réalisent 64 % de la production totale de Zn, 8 % des exploitations sont à ciel ouvert et réalisent 15 % de la production totale de Zn, le reste de 12 % des exploitations sont combinées et réalisent 21 % de la production totale de Zn⁴. Les minerais ont un teneur de 5 à 15 % Zn. Au Canada, le Zn est exploité en : Colombie-Britannique, Saskatchewan, Manitoba, Ontario, Québec, les territoires de Nord-Ouest, Yukon et Nunavut. Les grandes compagnies minières exploitant du Zn au Canada sont les suivantes: Teck Cominco (Nunavut), Noranda (Colombie-Britannique et Québec), Breakwater (Québec et Nunavut), Agnico-Eagle (Québec), Falconbridge (Ontario), Hudson Bay Mining et Smelting (Manitoba et Saskatchewan), et Boliden (Colombie-Britannique)⁵.

Au Québec le Ni a été exploité sur le site Lorraine⁶ (en plus du Cu), alors qu'à présent il est exploité à la mine Raglan⁷.

En ce qui concerne le Zn, il a été exploité sur le site East Sullivan⁸ (en plus de Cu, Au, Ag et Cd). Présentement, il est exploité au Québec sur les sites Langlois, Persévérance et La Ronde⁹.

³ <http://www.nrc-cnrc.gc.ca/fra/education/elements/el/ni.html>

⁴ <http://www.zinc.org/>

⁵ <http://www.thecanadianencyclopedia.ca/en/article/zinc/>

⁶ Ministère des Ressources Naturelles et Faune du Québec, Le site Lorraine, <http://www.mrnf.gouv.qc.ca/mines/restauration/restauration-sites-lorraine.jsp>

⁷ <http://www.mrnf.gouv.qc.ca/mines/statistiques/substance/substance-nickel.jsp>

⁸ Ministère des Ressources Naturelles et Faune du Québec, Le site East Sullivan, <http://www.mrnf.gouv.qc.ca/mines/restauration/restauration-sites-east-sullivan.jsp>

⁹ <http://www.mrnf.gouv.qc.ca/mines/statistiques/substance/substance-zinc.jsp>

Il existe des différences très importantes entre les sites miniers en opération et ceux abandonnés pour la restauration des aires d'entreposage des résidus. Un des aspects importants des sites abandonnés est la qualité de l'eau interstitielle, qui peut être contaminée significativement par l'oxydation des sulfures dans les rejets (Bussière *et al.*, 2005).

Les travaux de restauration des sites miniers longtemps abandonnés peuvent s'avérer efficaces pour la réduction de la lixiviation des métaux. À titre d'exemple (Tableau 2.2, Potvin, 2009), le suivi du Ni et du Zn sur le site Lorraine, en quatre points d'observation soit un puits d'observation (PO-6) et trois drains dolomitiques conçus pour le traitement du DMA (Dol-1, Dol-2, Dol-3), montre une diminution de la concentration de ces deux métaux, pour la période 1999 à 2007. Les travaux de restauration consistaient à installer une CEBC (couverture à effet de barrière capillaire) – avec comme rôle de limiter l'apport en oxygène, et 3 drains dolomitiques, pour le traitement des exfiltrations contaminées par le DMA sous la CEBC.

Tableau 2.2 : Suivi du Ni et du Zn sur le site Lorraine entre 1999 et 2007

Point d'échantillonnage	PO-6	Dol-1	Dol-2	Dol-3
Ni, mg/L	8,0 – 11,0 (1999-2002) 1,0 (2007)	< 0,3	4 → 0,5 (1999 → 2007)	14 → 2 (1999 → 2007)
Zn, mg/L	0,3 – 1,1 (1999-2003) 0,5 (2007)	< 0,2	0,2 → 0,1 (1999 → 2001) 0,4 (2007)	0,9 → 0,7 (1999 → 2001) 0,8 – 1,0 (2002 - 2007)

L'efficacité de la restauration par la CEBC est prouvée par les résultats obtenus. Ainsi, l'eau prélevée du PO-6 est considérée comme représentative de la composition du DMA avant son entrée dans le système de traitement. Les concentrations en Ni dans le point PO-6 variait de 8 à 11 mg/L (de 1999 à 2002) pour diminuer à une valeur inférieure à 1 mg/L (en 2007). À son tour, la concentration en Zn, dans le même point d'échantillonnage, a toujours été < 2 mg/L. À la sortie du Dol-1, les concentrations en Ni étaient < 0,3 mg/L la plupart du temps, alors qu'elles diminuaient (entre 1999 et 2007) de 4 à 0,5 mg/L à la sortie du Dol-2, et de 14 à 2 mg/L à la sortie du Dol-3. Pour le Zn, le Dol-1 n'a pas enregistré de concentrations > 0,2 mg/L, alors que

dans le cas du Dol-2, elles ont diminué de 0,2 mg/L à 0,1 mg/L (entre 1999 et 2001) pour augmenter ensuite à 0,4 mg/L en 2007. Enfin, dans l'effluent du Dol-3, le Zn a diminué de 0,9 à 0,7 mg/L (entre 1999 et 2001) pour augmenter ensuite (entre 2002 et 2007) entre 0,8 et 1 mg/L (Potvin, 2009).

Malgré leur efficacité, les travaux de restauration réalisés sur le site Lorraine n'ont pas abouti à produire un effluent qui respecte les exigences de la Directive 019 sur l'industrie minière qui sont présentées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Concentrations admises de Ni et Zn selon la législation canadienne

Critère	Ni (mg/L)	Zn (mg/L)	Réglementation
Concentration moyenne mensuelle	0,500	0,500	Directive 019 ¹⁰
Concentration échantillon instantané	1,000	1,000	
Concentration dans l'eau potable		≤5,0	Recommandations sur la qualité de l'eau potable au Canada ¹¹

2.2 Modification des matériaux pour améliorer leur efficacité de rétention des métaux

La modification chimique des matériaux naturels et des résidus industriels a fait l'objet de nombreux travaux de recherche dans la littérature (Amrhein *et al.*, 1996; Argun *et al.*, 2007; Castro *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2007). Toutefois, beaucoup de matériaux et de pistes de modification chimique et d'applications des matériaux modifiés restent toujours à explorer.

Cette étude propose d'examiner quelques voies abordées dans ce domaine, dans le but de documenter, via des protocoles, de nouvelles approches expérimentales.

¹⁰ Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, [2005], Directive 019 sur l'industrie minière, http://www.mddep.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/index.htm

¹¹ Santé Canada [2010], Santé de l'environnement et du milieu de travail, http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/water-eau/2010-sum_guide-res_recom/index-fra.php

Trois matériaux largement disponibles dans la région Abitibi-Témiscamingue seront employés, soit un matériau naturel très abondant, mais sous-utilisé (la dolomite) et deux sous-produits industriels (les cendres volantes et les déchets de bois tels sciure et copeaux de bois). D'après la littérature, ces matériaux ont un bon potentiel pour le traitement des métaux et métalloïdes présents dans l'eau contaminée (Alinnor, 2007; Bulut & Tez, 2007; Kocaoba, 2007). Ce potentiel est considérablement augmenté, de même que la stabilité chimique et mécanique, par modifications physico-chimiques (Amrhein *et al.*, 1996; Chen *et al.*, 2007; Matsuda, 1987; Walker *et al.*, 2005).

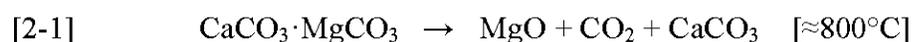
Un résumé des modifications les plus rencontrées dans la littérature pour les trois matériaux à l'étude, ayant aussi des meilleurs résultats dans le traitement des métaux, est présenté dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4: Matériaux disponibles pour la modification chimique, traitement et objectifs

Matériel	Commentaire	Modification	Objectif
Dolomite	Matériel naturel, disponible au Témiscamingue	Mi-calcination	Produire un matériel poreux et alcalin
Cellulose de bois	Matériel naturel et résidu industriel (sciure de bois)	Estérification, oxydation, éthérification, polymérisation	Améliorer la stabilité et la capacité de rétention des métaux
Cendres	Résidu d'usines d'incinération / cogénération	Fusion et traitement hydrothermal	Formation de zéolites

2.2.1 La dolomite

La dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] est un carbonate double de calcium et magnésium. Par calcination à une température d'environ 800°C , le carbonate de magnésium se décompose et donne l'oxyde de magnésium (MgO) et du CO_2 , qui se dégage dans l'air. L'équation [2-1] présente cette décomposition partielle de la dolomite (Duffy *et al.*, 2006; Walker *et al.*, 2005) :



Le produit obtenu après calcination, qui contient la calcite (CaCO_3) et la periclase (MgO), présente une augmentation importante de la surface spécifique et du volume des pores (Duffy *et al.*, 2006). Selon les résultats présentés dans le Tableau 2.5 (adaptée de Walker *et al.*, 2005), la

dolomite mi-calcinée est généralement plus efficace pour la rétention des métaux que le charbon actif granulaire (CAG).

Tableau 2.5: Performances pour le traitement des métaux présents dans les eaux usées de chantier naval (essai à l'échelle pilote)

Métal/métalloïde	Traitement CAG			Traitement dolomite mi-calcinée ¹²		
	C ₀ (µg/L)	C _{46h} (µg/L)	Enlèvement (%)	C ₀ (µg/L)	C _{46h} (µg/L)	Enlèvement (%)
Al	74,0	31,5	57,4	89,5	30,9	65,5
Cr	4,2	2,0	52,4	5,0	2,0	60,0
Mn	37,1	7,8	79,0	44,9	7,6	83,1
Co	0,7	0,4	42,9	0,9	0,4	55,6
Ni	6,7	2,9	56,7	8,1	2,8	65,4
As	3,0	1,0	66,7	3,7	1,0	73,0
Cd	0,6	0,3	50,0	0,8	0,3	62,5
Hg	799,0	201,4	74,8	966,8	197,4	79,6
Pb	4,1	1,1	73,2	5,0	1,1	78,0

Dans l'étude de Walker *et al.* (2005), l'enlèvement du Ni par la dolomite mi-calcinée était meilleur (65,4 %) que par le charbon activé (56,7 %). Similairement, dans le traitement de l'As, la dolomite mi-calcinée enlevait jusqu'à 73 %, tandis que le charbon activé juste 66,7 %. Le charbon activé est un produit dispendieux, toutefois utilisé beaucoup à grande échelle.

La durée et la température de calcination de la dolomite favorisent l'augmentation de la surface spécifique. La décomposition thermique débute en surface. La phase initiale latente est suivie d'une germination qui se propage de la surface jusqu'à l'intérieur de la particule. En augmentant la durée et la température de calcination, la structure cristalline se dégrade et donne une structure poreuse (Duffy *et al.*, 2006).

Les autres applications de la dolomite mi-calcinée mentionnées dans la littérature comprennent: la neutralisation des effluents acides, la stabilisation des boues organiques ou minérales et des

¹² La quantité de sorbant en contact avec l'eau traitée - 0,625g/L. La dolomite utilisée (44%MgCO₃ et 53%CaCO₃) a un diamètre moyen des particules - 91,5µm et a été calcinée 6 à 24h à 800°C.

déchets solides, l'isolation des substances chimiques dans les sols pollués¹³, le traitement des eaux usées (Walker *et al.*, 2005), ainsi que l'adsorption des gaz (oxydes d'azote, soufre, charbon) et d'autres contaminants toxiques (Staszczuk *et al.*, 1997; Duffy *et al.*, 2006).

2.2.2 Les cendres volantes

Les cendres volantes sont des résidus issus de la combustion du charbon, sous la forme de particules de forme généralement sphériques, de 10 à 100µm (comparables à un silt)¹⁴, tel que montré dans la Figure 2-3.

Les cendres volantes sont composées d'oxydes de silicium, d'aluminium et de calcium¹⁵. D'autres éléments, comme le Mg, le K, le Na, le Ti et le S peuvent aussi être présents.

AASHTO (American Association of State Highway Transportation Officials) M295 et ASTM (American Society for Testing and Materials) Spécification C618 ont classifiés les cendres volantes en deux classes, selon leur composition chimique: la classe C et la classe F. La *Classe C* comprend les cendres provenant de la combustion du charbon sub-bitumineux, avec un contenu élevé de calcium (> 20 % CaO). Ce matériel a une faible teneur en charbon et un contenu élevé d'eau et de cendre¹⁶. Il est souvent composé d'aluminosilicate de calcium, de quartz, d'aluminate de calcium et d'oxyde de calcium. La *Classe F* comprend les cendres provenant de la combustion de l'anhracite et du charbon bitumineux, avec un faible contenu de calcium (< 10 % CaO). Ce matériel a une forte teneur en charbon et peu de cendres. Il contient des aluminosilicates, du quartz, de la mullite et de la magnétite.

Dans le monde, des millions de tonnes des cendres volantes issues de la combustion du charbon sont générées annuellement, alors que le recyclage est juste d'environ 15 % (Jha *et al.*, 2008). Des voies de valorisation de cendres volantes rencontrées dans la littérature sont présentées dans

¹³ <http://www.neutralac.com/fr/solutions-cm.html>

¹⁴ American Coal Ash Association, *Fly Ash Facts for Highway Engineers*,
<http://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fafacts.pdf>

¹⁵ <http://www.fhwa.dot.gov/pavement/recycling/fafacts.pdf>

¹⁶ http://www.manicore.com/anglais/documentation_a/oil/coal_reserve.html

le Tableau 2.6. Le pourcentage de recyclage et les applications des cendres volantes diffèrent d'un pays à l'autre, mais, dans la plupart des pays du monde, au minimum 75 % de la quantité totale annuellement générée est entreposée, sans aucune valorisation ultérieure (Iyer & Scott, 2001).

Tableau 2.6 : Domaines d'utilisation des cendres volantes

Application	Référence
<i>Fabrication</i> - porcelaine, verre, céramique, matériaux composites.	Iyer & Scott (2001)
<i>Traitement des eaux</i> – couleur, tannins et matériaux humiques, phénol, fluorures, polychlorures, diphényles.	Iyer & Scott (2001) Nollet <i>et al.</i> (2003)
<i>Stabilisation des déchets</i> – cambouis de pétrole et gaz en état semi-liquide, solidifiés par mélange avec du ciment et cendres volantes. Revêtement des sites d'entreposage de déchets (matériel de faible perméabilité). Rétention du plomb. Prévention du DMA.	Iyer & Scott (2001)
<i>Récupération des métaux et composés</i> – Ga, V, Ni, Mg, Fe ₂ O ₃ , gypse, sulfates alcalines, Al ₂ O ₃ . Les cendres volantes constituent une ressource importante d'aluminium. Le pourcentage de récupération du Fe à partir des cendres volantes peut atteindre 90%. La production d'un alliage Fe-Si (ferrosilicon, 40% Si) est réalisable à partir des cendres volantes.	Iyer & Scott (2001)
<i>Agriculture</i> – augmenter le pH du sol, réduire la conductivité hydraulique du sol. Améliorer la production de maïs, blé, riz et moutarde, tomates. Le Ca présent dans les cendres volantes est actif dans la rétention du P dans le sol. Diminuer les dommages produits par le nématode, augmenter la productivité dans la culture des tomates.	Amrhein <i>et al.</i> (1996), Iyer & Scott (2001)
<i>Systèmes de recouvrement multicouche</i> - réalisation de la couche de protection dans les systèmes de recouvrement multicouche, contrôle la production du DMA lors de l'entreposage des rejets miniers.	Aubertin <i>et al.</i> (1995)
<i>Matériaux de construction</i> - formulation des matériaux avec de bonnes performances mécaniques, durabilité, faible perméabilité.	Bilodeau & Malhotra (2000)

Les cendres volantes montrent de bonnes performances dans l'enlèvement des métaux tels Zn, Ni, Cu, Pb et Cd dans les eaux usées. Tel que présenté dans le Tableau 2.7, le traitement du DMA avec des cendres peut permettre une efficacité d'enlèvement de jusqu'à 99 % du Zn (de 49 à 0,7 mg/L) et du Ni (de 7 à 0,1 mg/L). L'équilibre était atteint après 6h de contact entre le DMA et la

cencre, mais la quantité de cencre utilisée pour le traitement était relativement élevée (Vadapalli *et al.*, 2012).

Tableau 2.7 : Utilisations des cendres volantes dans le traitement de l'eau

Résultats	Références
99 % d'enlèvement du Zn^{2+} (de 49 à 0,7 mg/L); rapport solide (cencre) : liquide (DMA) de 1 : 1,5 99 % d'enlèvement du Ni^{2+} (de 7 à 0,1 mg/L); rapport solide (cencre) : liquide (DMA) de 1 : 2,5 Équilibre atteint après 6 h	Vadapalli <i>et al.</i> (2012)
Cencre chauffée 2h à 110°C, avant utilisation, 100mg/L (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}), 20g adsorbant /L solution. Plus de 95% de métal est enlevé à pH=8	Cho <i>et al.</i> (2005)
Cencre chauffée 2h à 105 °C, avant utilisation, granulométrie 250µm Cu^{2+} - enlèvement de 19,2 mg/g (91,4 %), à pH = 6 Pb^{2+} - enlèvement de 20,6 mg/g, à pH = 10 Équilibre atteint après 2h	Alinmor (2007)

La transformation des cendres volantes en zéolites peut améliorer les performances de ce sous-produit en tant que décontaminant. Par fusion alcaline suivie du traitement hydrothermal, la masse amorphe de cencre, chimiquement et physiquement instable, est transformée en une structure cristalline, organisée, symétrique, stable, possédant des cavités et des cations d'échange. La structure de la faujasite (zéolite naturelle) est présentée dans la Figure 2-3 (Currao, 2003).

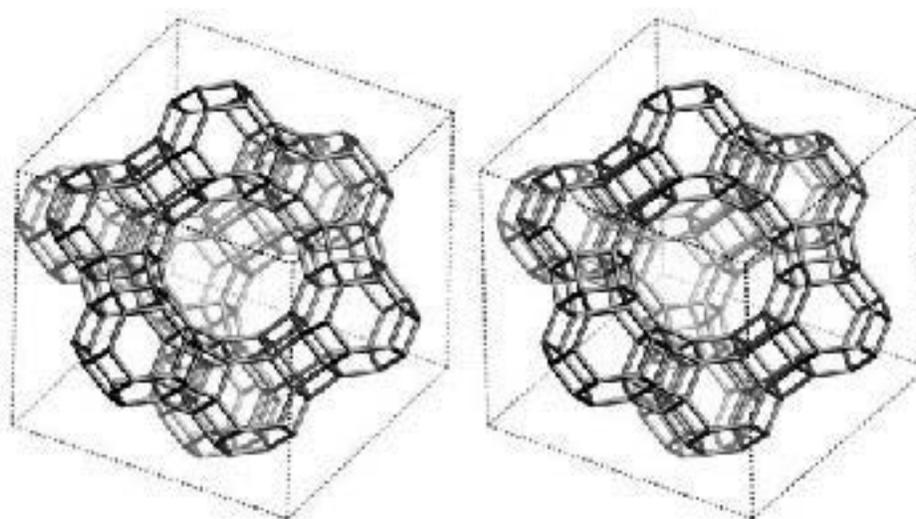


Figure 2-3 : Structure de la faujasite

Le nom « zéolite » a été introduit par le minéralogiste suédois Cronstedt (1756) en lien avec le comportement des certains silicates naturels lors d'un chauffage avec du borax (Grecque: zéo = bouillir, lithos = pierre) (Coombs *et al.*, 1997).

Une zéolite est une substance cristalline constituée d'un réseau de tétraèdres unis (coins communs), formés par quatre atomes d'oxygène entourant un atome de silicium ou aluminium (Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994; Ruggieri *et al.*, 2008). La charge négative du réseau (due aux atomes d'aluminium) est compensée par des cations mono ou divalents ou protons, trouvés dans les cavités ou canaux. Des molécules d'eau peuvent se trouver aussi dans les cavités (Coombs, 1997). La présence de ces cations et protons confère aux zéolites la propriété d'échange ionique (Medvidovi *et al.*, 2006).

La plupart des zéolites naturelles sont des aluminosilicates. Toutefois, dans certaines zéolites naturelles, l'Al est remplacé par le Zn (gaultite) ou le Be (chiavenite), le Si étant remplacé par le P. Les zéolites naturelles sont d'origine volcanique.

Les zéolites naturelles les plus souvent rencontrées dans la littérature sont présentées dans le Tableau 2.8 (Coombs *et al.*, 1997). La première zéolite naturelle découverte est la stilbine (1756). Une zéolite découverte en 1842 a été nommée faujasite, en honneur du Barthelemy Faujas de Saint-Fond, professeur français de géologie qui, dans son livre « Minéralogie des Volcans », a formulé quatre observations pour reconnaître une zéolite (brule à feu vif et brillant avant sa fusion complète, fusible sans addition pour former la verre, traité à l'acide produit un gelé solide et transparent, cristallisation).

La T_{Si} représente la proportion des sites (centres de tétraèdres) occupés par les atomes de Si. Pour certaines zéolites, tels l'analcime et la chabazite, la T_{Si} varie dans un large intervalle, tandis que pour d'autres, telles la scolecite et la clinoptilolite, la T_{Si} varie très peu. Le cation d'échange majoritaire est indiqué dans le nom de la zéolite naturelle (exemple : faujasite-Mg). Les systèmes de cristallisation rencontrés sont : monoclinique, cubique, orthorhombique, triclinique et hexagonal (Coombs *et al.*, 1997).

Environ 40 zéolites naturelles ont été identifiées et plus de 150 zéolites ont été synthétisées (Ruggieri *et al.*, 2008). Les zéolites de synthèse peuvent être des analogues des zéolites naturelles ou sans équivalent parmi les zéolites naturelles connues (zéolites A, X, Y, S et P, zéolite β , ZSM-5, ZSM-35) (Cundy & Cox, 2003; Querol *et al.*, 1999).

Tableau 2.8 : Zéolites naturelles

Zéolite	Formule chimique	T _{Si}
Analcime	Na[AlSi ₂ O ₆]·H ₂ O	0,59 ÷ 0,73
Chabazite	(Ca _{0,5} ,Na,K) ₄ [Al ₄ Si ₈ O ₂₄]·12H ₂ O	0,58 ÷ 0,81
Chabazite-Ca	(Ca _{1,86} Na _{0,03} K _{0,20} Mg _{0,02} Sr _{0,03})[Al _{3,94} Fe _{0,01} Si _{8,03} O ₂₄]·13,16H ₂ O	0,58 ÷ 0,80
Chabazite-Na	(Na _{3,11} K _{1,05} Ca _{0,19} Mg _{0,06} Sr _{0,05})[Al _{4,53} Fe _{0,01} Si _{7,40} O ₂₄]·11,47H ₂ O	0,62 ÷ 0,79
Chabazite-K	(K _{2,06} Na _{0,98} Ca _{0,46} Mg _{0,10} Sr _{0,01})[Al _{4,37} Fe _{0,08} Si _{7,60} O ₂₄]·11,42H ₂ O	0,60 ÷ 0,74
Clinoptilolite	(Na,K,Ca _{0,5} ,Sr _{0,5} ,Ba _{0,5} ,Mg _{0,5}) ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]·~20H ₂ O	0,80 ÷ 0,84
Clinoptilolite-K	(K _{4,72} Na _{0,85} Ca _{0,04} Sr _{0,37} Mg _{0,19} Fe _{0,03} Mn _{0,01})[A _{6,72} Si _{29,38} O ₇₂]·nH ₂ O	0,80 ÷ 0,83
Clinoptilolite-Na	(Na _{3,78} K _{1,31} Ca _{0,61} Ba _{0,09} Mg _{0,23} Mn _{0,01})[Al _{6,61} Fe _{0,16} Si _{29,19} O ₇₂]·20,4H ₂ O	0,80 ÷ 0,84
Clinoptilolite-Ca	(Na _{1,76} K _{1,05} Ca _{1,90} Mg _{0,17})[A _{6,72} Si _{29,20} O ₇₂]·23,7H ₂ O	0,80 ÷ 0,84
Faujasite	(Na,Ca _{0,5} ,Mg _{0,5} ,K) _x [Al _x Si _{12-x} O ₂₄]·16H ₂ O	0,64 ÷ 0,74
Faujasite-Ca	(Ca _{1,32} Na _{0,56} Mg _{0,26} K _{0,04})[Al _{3,83} Si _{8,19} O ₂₄]·nH ₂ O	0,68 ÷ 0,73
Faujasite-Mg	(Mg _{15,3} Ca _{4,0} Na _{7,0} K _{6,4})[Al _{5,6} Si ₁₃₇ O ₃₈₄]·nH ₂ O	
Mordenite	(Na ₂ ,Ca,K ₂) ₄ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆]·28H ₂ O	0,80 ÷ 0,86
Phillipsite	(K,Na,Ca _{0,5} ,Ba _{0,5}) _x [Al _x Si _{16-x} O ₃₂]·12H ₂ O	0,56 ÷ 0,77
Scolecite	Ca[Al ₂ Si ₃ O ₁₀]·3H ₂ O	0,60 ÷ 0,62
Stilbite	(Ca _{0,5} Na,K) ₉ [Al ₉ Si ₂₇ O ₇₂]·28H ₂ O	0,71 ÷ 0,78
Stilbite-Na	(Na _{8,18} K _{1,94} Ca _{3,45} Mg _{0,08})[Al _{16,62} Si _{55,25} O ₁₄₄]·53,53H ₂ O	0,73 ÷ 0,78

Suite à la découverte des zéolites naturelles, des essais ont été réalisés pour synthétiser des zéolites au laboratoire.

Les zéolites nommée A et X ont été synthétisées en 1950, tandis que la zéolite nommée Y a été obtenue en 1956. Notons que la zéolite Y était une zéolite X avec un rapport élevé silice / alumine (Currao, 2003).

La structure de la zéolite de type A, une zéolite de synthèse, est présentée dans la Figure 2-4 (Currao, 2003).

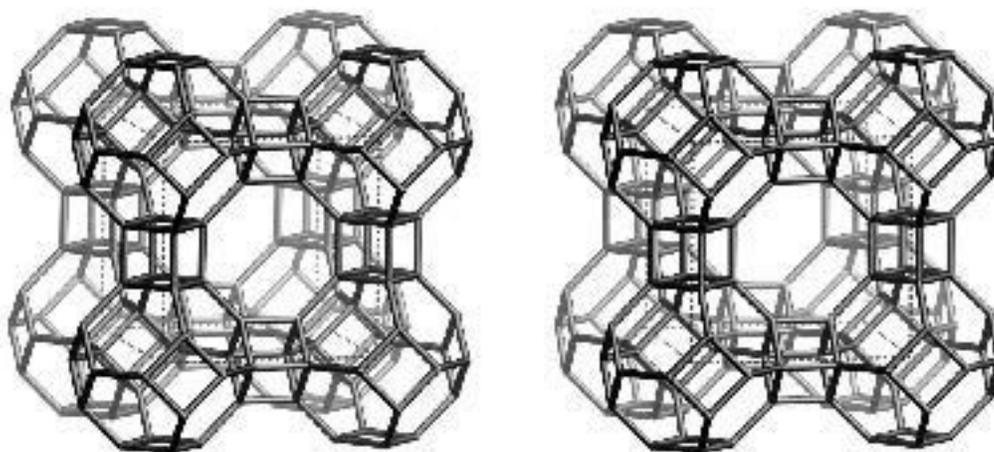


Figure 2-4 : Structure de la zéolite de type A

Les zéolites sont synthétisées à grande échelle pour leurs applications résultant de leur structure particulière, qui compte : la grande surface spécifique due aux canaux et cavités, l'uniformité de la structure et des dimensions des pores dus à la cristallinité, les dimensions des pores proches des dimensions des molécules et les ions d'échange (cations des métaux alcalins et alcalino-terreux, protons).

Les principales applications des zéolites sont le tamis moléculaire, le catalyseur et l'échangeur des ions (Davis & Lobo, 1992; Hui *et al.*, 2005; Querol *et al.*, 2002).

Des zéolites produites à partir des cendres volantes et leurs performances dans le traitement des métaux sont présentées dans le Tableau 2.9. La zéolite de type cancrinite montre de bonnes performances pour la rétention du Ni (1,532 mmol/g) et du Zn (1,154 mmol/g) (Qiu & Zheng, 2009).

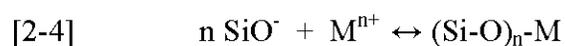
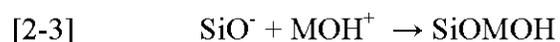
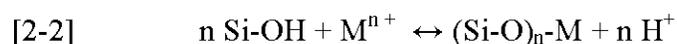
Les produits charbon-zéolite obtenus par croissance de zéolite sur squelette poreux de charbon actif possèdent les propriétés de ces deux matériaux, avec des applications dans le traitement de l'air et des eaux usées, l'immobilisation des métaux lourds présents dans des sols pollués, les filtres pour l'air comprimé et la purification des gaz et de multiples autres applications dans la catalyse et dans la séparation (Jha *et al.*, 2008; Querol *et al.*, 2002).

Tableau 2.9 : Zéolites synthétisées à partir de cendres volantes et leurs performances dans le traitement des métaux

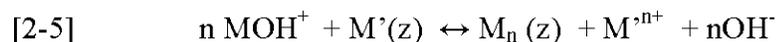
Zéolite	Performances	Référence
Zéolite Na-X	Rétention cation (mmol/L): Cu ²⁺ - 1,72; Cd ²⁺ - 1,44; Pb ²⁺ - 2,65; Ni ²⁺ - 1,20	Jha <i>et al.</i> (2008)
Zéolite type cancrinite	Capacité maximale de sorption à l'équilibre (mmol/g): Pb ²⁺ - 2,530; Cu ²⁺ - 2,081; Co ²⁺ - 1,242; Ni ²⁺ - 1,532; Zn ²⁺ - 1,154	Qiu & Zheng (2009)
Zéolite A4	Capacité maximale de sorption à l'équilibre (mg/g): Cu ²⁺ - 50,45; Cr ³⁺ - 41,61; Co ²⁺ - 13,72; Ni ²⁺ - 8,96; Zn ²⁺ - 30,80	Hui <i>et al.</i> (2005)
Zéolite NaP1	Capacité maximale de sorption à l'équilibre (mg/g): Cu ²⁺ - 50,5; Cr ³⁺ - 43,6; Cd ²⁺ - 50,8; Ni ²⁺ - 20,1; Zn ²⁺ - 32,6	Alvarez-Ayuso <i>et al.</i> (2003)

Les équations [2-2] à [2-5] présentent le mécanisme de rétention des cations par les zéolites (Qiu & Zheng, 2009):

a) Adsorption de surface de l'ion métallique Mⁿ⁺ par interactions avec des groupements OH⁻ :



b) Échange ionique entre le cation échangeable de la zéolite et l'ion métallique hydrolysé :



Les cendres volantes issues de la combustion du charbon minéral ont un contenu élevé en SiO₂ et Al₂O₃, tel que montré dans le Tableau 2.10.

Le teneur en SiO₂ varie de 31,6 % à 61,6% tandis que le teneur en Al₂O₃ varie de 14,4 % à 43,6%. Dû à leur contenu élevé en ces deux oxydes composant majoritairement les zéolites, ce type de cendres volantes représente une bonne matière première pour la synthèse des zéolites.

Tableau 2.10 : Composition chimique des cendres volantes de combustion du charbon minéral

Localisation des centrales électriques	Composition, % massique							Référence
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	
Henan, Chine	49,3	33,1	5,8	2,6	2,0	0,3	2,2	Wang <i>et al.</i> (2009)
West Midlands, Angleterre	53,0	43,6	0,4	1,3	0,5	0,3	0,3	Rios <i>et al.</i> (2008)
New Brunswick, Canada	31,6	27,8	2,1	-	6,4	1,4	27,7	Qiu & Zheng (2009)
Okayama, Japon 1	44,9	24,1	10,4	1,1	5,0	1,4	0,5	Jha <i>et al.</i> (2008)
Okayama, Japon 2	51,8	14,4	11,6	1,9	2,4	0,4	0,2	
Hadera, Israël 1	61,6	21,3	6,5	1,6	3,2	-	-	Berkhaut & Singer (1996)
Hadera, Israël 2	44,7	32,3	4,0	0,9	9,4	-	-	
West Virginia, USA	57,3	32,9	4,9	-	1,1	-	-	
Taiwan	55,2	25,4	7,6	0,9	5,2	2,1	0,3	Lin & Hsi (1996)
Kolaghat, Inde	55,2	30,0	4,6	1,4	0,8	1,9	2,1	Ojha, Pradhan, & Samanta (2004)
Durgapur, Inde	60,0	27,9	4,1	0,0	0,5	1,9	1,1	
Orissa, Inde	55,6	29,2	4,9	1,1	3,7	2,8	0,7	
Cracovie, Pologne	47,3	25,2	6,9	2,6	3,8	2,9	1,2	Derkowski, Franus, Beran, & Czimerova (2006)

Le pourcentage de SiO₂ est supérieur au pourcentage d'Al₂O₃ pour toutes les cendres volantes présentées dans le Tableau 2.9. De plus, d'autres oxydes sont présents dans leur composition chimique : Fe₂O₃, K₂O, CaO, MgO et Na₂O. Le Fe₂O₃ n'est pas désiré dans la composition des cendres tandis que le K, Ca, Mg et Na peuvent être solubilisés et éliminés dans le processus de fabrication des zéolites ou intégrés dans leur structure comme cations d'échange.

D'autres sources de cendres volantes utilisées également pour la fabrication des zéolites sont mentionnées dans la littérature soit les cendres volantes issues du processus d'incinération des déchets (Miyake *et al.*, 2002), ainsi que cendres volantes issues du processus d'incinération de la bagasse de canne à sucre (Shah *et al.*, 2011).

La composition chimique de ces cendres est présentée dans le Tableau 2.11.

Tableau 2.11 : Composition chimique des cendres volantes d'incinération des déchets et d'incinération de la bagasse de canne à sucre

Type de cendre volante	Composition chimique, % massique							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	MgO	Na ₂ O	Autres
Cendres volantes issues d'incinération des déchets, avant lavage	9,5	5,5	0,9	10,0	13,0	2,7	19,0	39,4
Cendres volantes issues d'incinération des déchets, après lavage	28,0	17,0	2,4	1,9	24,0	6,8	3,2	16,7
Cendres volantes issues d'incinération de la bagasse de canne à sucre	42,0	7,4	2,1	0,1	1,7	1,6	1,3	43,8

Dans le cas des cendres volantes provenant de l'incinération des déchets, l'étape préliminaire très importante est le lavage. Cette opération préparatoire pour la synthèse favorise l'augmentation du pourcentage massique de SiO₂ et Al₂O₃, oxydes fondamentaux pour la synthèse des zéolites, par la solubilisation et l'enlèvement des phases solubles. Le contenu en SiO₂ peut augmenter de 9,5 % à 28,0 % tandis que le contenu en d'Al₂O₃ peut augmenter de 5,5 % à 17,0 %. Ces nouvelles valeurs pour les teneurs en SiO₂ et Al₂O₃ placent les cendres volantes d'incinération des déchets au même niveau que la qualité la plus faible de cendres volantes de combustion du charbon minéral. Toutefois, pour les cendres volantes d'incinération des déchets, le contenu en Fe₂O₃ est bien plus faible.

La composition chimique élémentaire des cendres provenant de la combustion du bois de diverses espèces d'arbres et respective de la combustion des écorces est présentée dans les Tableaux 2.12 et 2.13.

Tableau 2.12 : Composition chimique élémentaire (% massique) des cendres provenant de la combustion du bois de diverses espèces d'arbres¹⁷

Éléments	Type de bois				
	Pin	Tremble	Peuplier	Chêne rouge	Chêne blanc
Al	0,5	0,1	0,4	0,7	0,0
Ca	29,0	21,2	25,7	36,6	31,4
Fe	0,6	0,3	0,3	-	0,1
K	16,2	11,2	7,9	6,1	10,2
Mg	7,0	3,6	9,1	5,2	7,6
Mn	4,0	0,1	0,4	1,5	0,1
Na	0,1	0,1	2,3	0,1	0,0
P	0,8	1,2	0,9	1,6	0,6
S	1,1	0,7	1,0	1,8	1,2
Si	0,0	0,1	0,0	0,0	0,1
Total	59,4	38,6	48,1	53,5	51,3

Le contenu de certains éléments peut être différent dans le bois versus les écorces. Ainsi, les cendres provenant de la combustion du bois ont un faible contenu en Al (max. 0,7%) et Si (max. 0,1%). Elles sont riches en Ca (21,2% à 36,6%) et K (6,1% à 16,2%).

Les cendres provenant de la combustion des écorces de pin et d'épinette ont un contenu élevé en Al (7,4% et 5,9%, respectivement) et en Si (18,2% et 15,0%, respectivement), sous forme d'oxydes. Grâce à ce contenu, les cendres provenant de la combustion des écorces de résineux semblent appropriées pour la synthèse des zéolites, après certaines opérations destinées à améliorer leur composition chimique (ex. lavage, combustion de la matière organique).

Il est aussi à remarquer leur faible teneur en Fe, Mn et Ti.

¹⁷ http://www.boisenergie-languedocroussillon.org/documents/Environnement/Valorisation_cendres.pdf

Tableau 2.13 : Composition chimique élémentaire (% massique) des cendres provenant de la combustion des écorces de diverses espèces d'arbres¹⁷

Élément	Type de bois					
	Pin	Chêne	Épicéa	Séquoia	Chêne blanc	Sapin Douglas
Al	7,4	0,0	5,9	2,1	0,0	0,6
Ca	18,2	46,1	18,1	4,3	36,1	34,3
Fe	2,1	2,3	4,5	2,4	0,0	0,3
K	3,3	0,1	1,3	5,8	1,0	2,8
Mg	3,9	0,7	2,5	4,0	0,3	0,4
Mn	0,0	0,0	1,1	0,1	0,2	0,4
Na	1,0	6,6	5,9	13,4	0,0	0,0
S	0,1	0,8	0,8	3,0	0,4	0,5
Si	18,2	5,2	15,0	6,7	0,1	0,2
Ti	0,1	0,1	0,5	0,2	0,0	0,0
Total	54,4	61,9	55,5	41,9	38,1	39,4

Toutefois, aucun essai de synthèse des zéolites à partir de cendre de bois n'est disponible dans la littérature. Les principales voies de valorisation de ce résidu sont l'épandage agricole et forestier, la valorisation industrielle (céramique, matériaux de construction et travaux publics) et le traitement d'odeur (adsorption).

2.2.3 Les déchets de bois

La cellulose de bois représente la ressource polymère la plus abondante et renouvelable sur Terre. À l'échelle mondiale, 10^{11} – 10^{12} tonnes de cellulose pure sont synthétisées annuellement par photosynthèse (O'Connell *et al.*, 2008).

La structure moléculaire de la cellulose explique sa flexibilité modérée et son caractère hydrophile, chiral et dégradable. La réactivité chimique est due aux groupements type hydroxyle – OH (Matsuda, 1987).

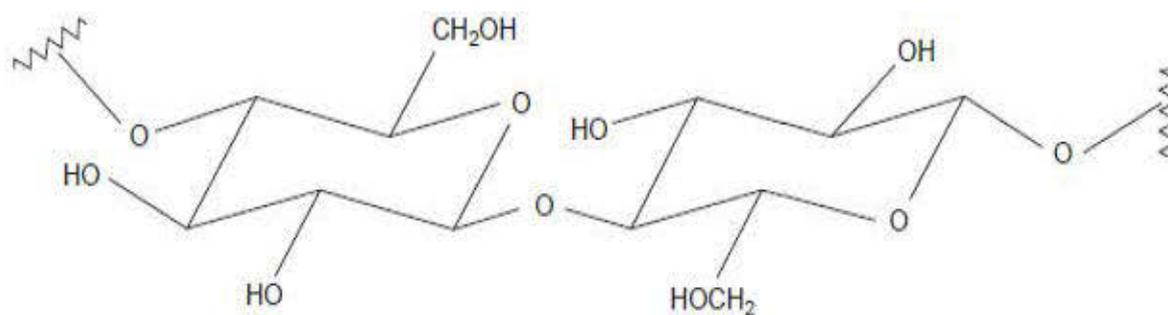


Figure 2-5 : Structure moléculaire de la cellulose

La cellulose non modifiée a généralement une faible capacité d'adsorption des métaux lourds tout comme une stabilité physique variable. Sa modification chimique améliore sa stabilité et sa capacité d'adsorption des métaux (O'Connell *et al.*, 2008).

Les voies développées pour la modification de la cellulose dans le but de la rendre plus efficace pour retenir des métaux lourds sont les suivantes (O'Connell *et al.*, 2008) :

1. La modification directe sur le squelette de la cellulose par introduction de fonctions ayant des propriétés de chélation des métaux;
2. La greffe de monomères sur le squelette de la cellulose dans le but d'introduire directement des fonctions capables de lier des métaux ou visant une fonctionnarisation ultérieure avec des unités chélatrices ou agents chélateurs.

Les polymères naturels (bio polymères) sont biodégradables, un désavantage dans le traitement de l'eau. La cellulose modifiée chimiquement présente une meilleure stabilité chimique et mécanique, telle que présentée dans le Tableau 2.14 (adapté de O'Connell *et al.*, 2008).

Ce tableau présente quelques modifications possibles de la cellulose ainsi que les performances des produits obtenus par modification chimique, dans la rétention des métaux lourds.

Pour la rétention du Ni, le plus performant semble le produit d'éthérification de la sciure de bois, avec une capacité de 188 mg Ni /g sorbant.

Tableau 2.14: Modification de la cellulose et performances des produits dans la rétention des métaux

Réaction chimique	Matière première	Capacité d'enlèvement (mg/g)
Estérification	Pulpe de bois Sciure de bois	Cu (II) - 24; Pb (II) - 83; Cd (II) - 169
Halogénéation	Cellulose en poudre	Cu (II) - 36; Pb (II) - 105
Oxydation	Cellulose en poudre	Ni (II) - 184; Cu (II) - 246
Éthérification (amidoxime)	Sciure de bois	Ni (II) - 188; Cu (II) - 246
Éthérification (amino)	Cellulose en poudre	Hg (II) - 288
Copolymérisation (acide acrylique)	Sciure de bois	Cu (II) - 104; Ni (II) - 97; Cd(II) - 16
Copolymérisation (acrylonitrile)	Cellulose	Cr (III) - 73; Cu (II) - 70
Copolymérisation (glycidyle méthacrylate)	Cellulose	Cu (II) - 68; Ni (II) - 48,5; Pb(II) - 75,8

Les déchets de bois telles écorces, sciure de bois, planure, copeaux et cônes, modifiés ou non, ont aussi une bonne capacité de rétention des métaux et constituent une possibilité peu coûteuse de traitement des eaux contaminées, tel que montré dans le Tableau 2.15.

L'hydrolyse acide des écorces peut produire un matériau sorbant avec une capacité de rétention de 43,0 mg Ni / g sorbant à pH = 7,3 et une capacité de rétention de 43,5 mg Zn / g sorbant à pH = 6,1.

L'hydrolyse acide de la sciure de chêne conduit à une amélioration dans la rétention du Ni par ce matériau (82% Ni retenu).

Sans aucune modification chimique, les cônes de thuya orientalis et les cônes de *Pinus Sylvestris* présentent des bonnes performances dans la rétention du Ni et du Zn, respectivement.

Tableau 2.15 : Modifications chimiques des déchets de bois et résultats d'enlèvement des métaux

Matériau	Modification	Performances produit	Reference
Sciure de noyer	Aucune modification	Cinitiale = 100 mg/L, 2 % adsorbant Rétention : 30% Ni (II), 60 % Cd (II) 70% Pb (II)	Bulut & Tez (2007)
Sciure de chêne	Hydrolyse acide	Rétention : 93 % Cu(II), à 4 % adsorbant Rétention : 82 % Ni(II), à 3 % adsorbant Rétention : 84 % Cr(VI), à 6 % adsorbant	Argun et al. (2007)
Cônes de thuya orientalis	Aucune modification	Rétention du Ni(II), à 0,5 % adsorbant 84,5 %, à Cinitiale = 100 mg/L 93,3 %, à Cinitiale = 50 mg/L 68,0 %, à Cinitiale = 400 mg/L	Malkoc (2006)
Cônes de pinus sylvestris	Aucune modification	Rétention : 28,83 mg Cu/g adsorbant Rétention : 26,39 mg Zn/g adsorbant	Can et al. (2006)
Genévrier	Sulfonation	Rétention : 0,0825 mmol Cd/g adsorbant	Shin & Rowell (2005)
Écorces	Hydrolyse acide	Rétention du Cd (II) : 47,0 mg/g, à pH=6,8 Rétention du Cr (VI) : 227 mg/g, à pH=3,8 Rétention du Cu (II) : 43,5 mg/g, à pH=4,5 Rétention du Ni (II) : 43,0 mg/g, à pH=7,3 Rétention du Zn (II) : 43,5 mg/g, à pH=6,1	Gaballah & Kilbertus (1998)

CHAPITRE 3 MATÉRIAUX ET MÉTHODES

Afin d'atteindre l'objectif général de cette étude, soit d'évaluer la performance de la dolomite, des cendres volantes et des résidus de bois modifiés dans le traitement du Ni et du Zn présents dans le DNC, il est crucial de déterminer les principales propriétés physiques, chimiques et minéralogiques des matériaux, avant et après leur modification.

Ce chapitre présente les trois matériaux à l'étude, les méthodes utilisées pour les caractériser avant et après leur modification, les traitements de modification et les principaux résultats de caractérisation. Les conditions de réalisation des essais type batch (isothermes et cinétiques de sorption) ainsi que les modèles mathématiques utilisés pour l'interprétation des résultats expérimentaux sont aussi présentés.

3.1 Échantillonnage

Les matériaux évalués sont en provenance de la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Il s'agit de la dolomite (région Témiscamingue, Temiska Silice de Saint-Bruno-de-Guigues), des résidus de bois de pin gris et d'épinette (provenus des scieries de la région d'Abitibi, Tembec, La Sarre) et des cendres volantes (de centrale thermique de la région Abitibi, Boralex, Senneterre et de Kirkland Lake, Ontario, Wood Ash Industries). La granulométrie des matériaux est présentée dans l'Annexe A. Tous les matériaux ont été échantillonnés au cours de l'été 2012 et gardés au froid (4 °C) avant les essais.

3.2 Méthodes de caractérisation des échantillons solides et liquides

Les matériaux ont été caractérisés, avant et après la modification, dans le but de déterminer les paramètres physico-chimiques, soit la porosité, la densité, la granulométrie, le pH de la pâte, l'humidité, la capacité d'échange cationique (CÉC), la perte au feu, la composition élémentaire, ainsi que la minéralogie.

La porosité et la densité ont été déterminées en utilisant un bécher de 100 ml, un cylindre de 25 ml ($\pm 0,3$ ml), une balance analytique ($\pm 0,0001$ g) et de l'eau distillée. Le bécher a été rempli de matériau et par la suite un volume mesuré d'eau a été ajouté. La porosité a été calculée en rapportant le volume de vide (occupé par l'eau) au volume total occupé par le matériau dans le

bécher. La densité a été calculée en rapportant la masse de matériau au volume occupé. Les résultats sont présentés dans l'Annexe A.

L'analyse granulométrique a été effectuée à l'aide des tamis d'ouverture 0,01 à 100 mm. Les résultats sont présentés dans l'Annexe B.

Le pH a été déterminé en eau déionisée en utilisant un rapport solide : liquide de 1:10 selon la méthode D 4972-95a (American Society for Testing and Materials [ASTM], 1995). Un multimètre SevenMulti, Mettler Toledo muni d'une électrode Inlab Routine Pro a été utilisé pour obtenir les valeurs de pH, notamment lors des échantillonnages liquides des essais de type batch.

L'humidité a été déterminée par chauffage à 105 °C dans une étuve Heratherm de Thermo Scientific selon la méthode E 1756-08 (ASTM, 2008).

La CÉC a été déterminée en utilisant une solution 1N CH₃COONa, suivi d'un rinçage avec alcool isopropylique. L'échantillon a été par la suite traité avec une solution 1N CH₃COONH₄ pour remettre en solution les cations Na⁺, qui étaient enfin analysés par spectrométrie d'absorption atomique (AAS, Agilent Technologies Spectrometer 200 Series AA) tels que présenté dans Oudjehani & Zagury (1999). La CÉC permet d'évaluer la proportion des cations échangeables dans le matériau analysé.

La perte au feu a été évaluée par calcination pendant 16 h à 375 °C dans un four Thermolyne Furnace type 30400 de Barnstead International selon la méthode MA. 1010-PAF 1.0. (CEAEQ, 2003).

L'analyse élémentaire (C, H, N et S) a été réalisée à l'aide d'un analyseur Perkin Elmer, 2400 Séries II, CHNS/O.

La composition élémentaire semi-quantitative des échantillons solides a été analysée par fluorescence de rayons X (Axios mAX, PANalytical).

La concentration du Ni et du Zn, dans les échantillons liquides provenant des essais de type batch, a été mesurée par AAS (Agilent Technologies Spectrometer 200 Series AA).

L'analyse minéralogique semi-quantitative a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de rayons X (Bruker AXS D8 advance). Les diffractogrammes ont été acquis en balayant les échantillons micronisés à 10µm (microniseur McCrone), avec un faisceau de rayons X issus d'une anticathode de Cu, selon un angle d'incidence (2θ) de 5° à 60°, pour une vitesse de 0,005 degré / seconde. Le

logiciel DiffracPlus EVA a été utilisé pour l'identification des espèces minérales tandis que le logiciel TOPAS (modélisation Rietveld) a été utilisé pour leur quantification. La précision théorique de la méthode est de 0,5 à 1 %.

3.3 Modification des matériaux

La modification de la dolomite a été réalisée par des essais de calcination au four (Thermolyne Furnace type 30400 de Barnstead International), entre 700 et 800 °C, pour une durée allant de 1 à 12 heures. Les échantillons de dolomite, avant et après la calcination, ont été étudiés par diffraction de rayons X, pour valider la température et la durée optimales de cuisson pour l'enlèvement du CO₂ attaché au MgCO₃ dans la structure chimique de la dolomite. Un autre critère considéré était la stabilité mécanique des pierres dolomitiques, après la calcination.

Pour la modification chimique des cendres, trois protocoles ont été testés.

Le premier protocole (Qiu & Zheng, 2009) a été utilisé d'abord sur la cendre provenant de Wood Ash Industries, séchée, calcinée à 375 °C et calcinée à 900 °C. La deuxième série des essais a été réalisée sur les cendres susmentionnées, enrichies en Al₂O₃ et SiO₂. Par l'analyse de CÉC et en considérant aussi le coût de la calcination, le rendement en produit et le coût des ajouts d'Al₂O₃ et de SiO₂, la recette optimale a été déterminée. Cette recette a été utilisée par la suite pour modifier la cendre provenant de Boralex.

Le deuxième protocole (Ojha *et al.*, 2004), qui a été utilisé donnait un meilleur résultat pour la modification de la cendre de Boralex comparativement à la cendre de Wood Ash Industries.

Le troisième protocole (Hui *et al.*, 2005) a été testé sur les deux qualités de cendre, avant et après une calcination à 375 °C.

La meilleure recette (adaptée de Qiu & Zheng, 2009) a finalement été adoptée : les échantillons de cendres ont été calcinés dans un four (Thermolyne Furnace type 30400 de Barnstead International), à 375 °C, et par la suite traités (par fusion alcaline et traitement hydrothermal) pour produire des zéolites (Qiu & Zheng, 2009).

Des échantillons d'épinette, de pin gris, de bouleau et d'érable ont été finement broyés (92 % d'échantillon broyé passant par un tamis d'ouverture 2mm pour l'épinette et 93 % d'échantillon broyé passant par le tamis d'ouverture 2mm pour le pin gris). Les échantillons ont été traités avec

des solutions de 0,5, de 2,0 et de 5,0 mol/L HCl, selon un protocole tiré de Argun *et al.* (2007). La deuxième série des essais consistait dans un traitement des échantillons avec une solution de Na_2SO_3 avec et sans ajustement de pH à 3, dans le but de créer de nouveaux sites de sorption (groupements sulfoniques) pour le Ni et le Zn (Shin & Rowell, 2005).

Par l'analyse de CÉC, la recette optimale, ainsi que les meilleurs substrats, ont été choisis.

3.4 Résultats de caractérisation des échantillons avant et après la modification

3.4.1 Caractérisation des échantillons de dolomite

Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon de dolomite non modifiée indique un pourcentage élevé de dolomite (87,15 %) dans l'échantillon (Figure 3-1). À noter que le résiduel n'a pas été quantifié. L'analyse par fluorescence de rayons X indique un faible risque de lixiviation de contaminants à partir de l'échantillon de dolomite (Annexe C).

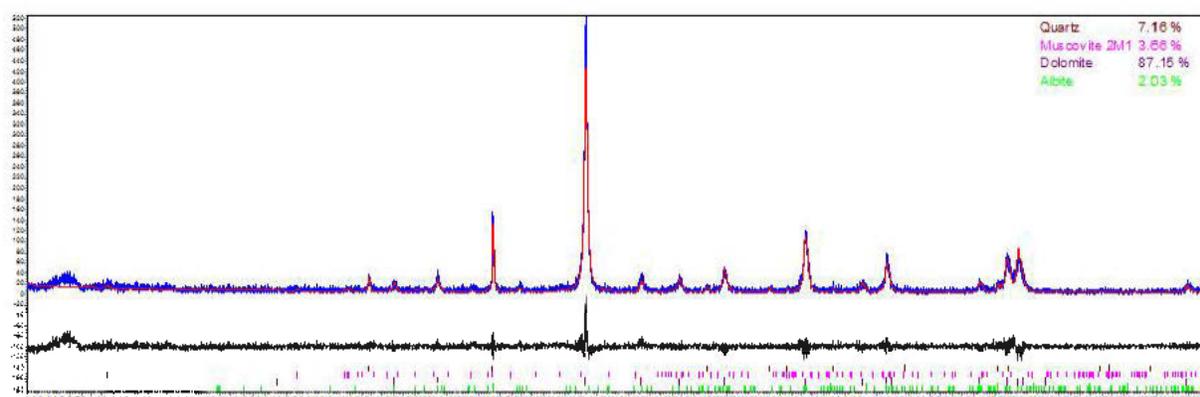


Figure 3-1 : Diffractogramme de l'échantillon de dolomite avant la modification

La comparaison avant et après les essais de calcination au four permet de déterminer la combinaison optimale de la température et de la durée de cuisson pour décomposer le pourcentage le plus élevé de MgCO_3 (Annexe D). Le diffractogramme obtenu pour l'échantillon calciné au four à 750 °C pendant 1 heure est présenté dans la Figure 3-2. À noter que le résiduel n'a pas été quantifié.

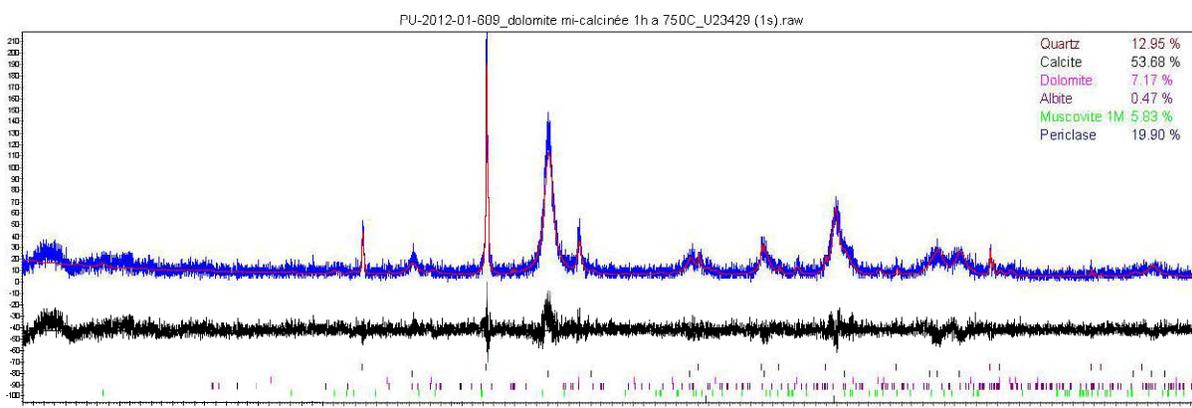


Figure 3-2 : Diffractogramme de l'échantillon de dolomite calcinée à 750°C pendant 1 heure

La composition minéralogique qualitative et quantitative de la dolomite avant et après la calcination selon l'analyse DRX est présentée dans le Tableau 3.1. Par calcination à 750 °C pendant 1 heure, le contenu de dolomite a significativement diminué (de 87,2 % à 7,2 %), tandis que deux nouvelles phases sont apparues, soit la calcite (53,7 %) et la periclase (19,9 %).

Tableau 3.1 : Composition minéralogique de la dolomite selon l'analyse DRX

Composition minéralogique	Formule chimique	Avant calcination (% massique)	Après calcination (% massique)
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	87,2	7,2
Quartz	SiO_2	7,2	13,0
Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2$	3,7	5,8
Albite	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$	2,0	0,5
Calcite	CaCO_3	< LD	53,7
Periclase	MgO	< LD	19,9

Tel que montré dans le Tableau 3.2, plusieurs paramètres (ex. pH de la pâte, porosité et densité) ont changé pour la dolomite modifiée.

Tableau 3.2 : Comparaison des paramètres physico-chimiques de la dolomite avant et après la modification

Paramètre	Dolomite, avant calcination	Dolomite, après calcination
pH de la pâte	7,9	11,6
Porosité, %	0,44	0,56
Densité, g/cm^3	2,54	2,41

Le matériau initial était légèrement alcalin tandis qu'après la modification il est devenu fortement basique, sa porosité a augmenté et sa densité a diminué. Ces changements sont expliqués par les modifications dans la structure de la dolomite, après sa calcination.

3.4.2 Caractérisation des échantillons de cendres volantes

Pour la synthèse de zéolites, le paramètre le plus important de la matière première est la composition chimique, plus précisément le contenu en oxydes de Si et Al. Le résultat de l'analyse par fluorescence de rayons X, pour les deux échantillons de cendre, est présenté dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Composition chimique (% massique) déterminée par XRF semi-quantitatif

Composants	Cendre de Boralex	Cendre de Wood Ash Industries
SiO ₂	25,7	12,2
Al ₂ O ₃	4,8	2,4
Fe ₂ O ₃	5,1	3,2
MgO	1,2	1,8
K ₂ O	2,0	1,9
Na ₂ O	0,9	0,5
CaO	15,6	27,3
MnO	0,9	0,7
TiO ₂	0,3	0,4
SO ₃	0,9	0,5
P ₂ O ₅	0,6	0,7
Cl	0,2	0,1
Autre oxydes	0,5	0,4
Total	58,7	52,1

L'échantillon de cendre provenant de Boralex contient 25,7 % SiO₂ et 4,8 % Al₂O₃, tandis que l'échantillon de cendre provenant de Wood Ash Industries contient 12,2 % SiO₂ et 2,4 % Al₂O₃. Selon les pourcentages d'oxydes de Si et d'Al, le rendement en produit de synthèse sera meilleur pour la cendre de Boralex. Les échantillons de cendre présentent une forte teneur en CaO ainsi que des pourcentages élevés de Fe₂O₃, K₂O et MgO. Les risques de lixiviation des contaminants (Mn, Ti) pour les produits de synthèse semblent peu élevés.

La synthèse des données concernant les cendres avant la modification chimique, telles humidité, perte au feu, pH de la pâte et CÉC est présentée dans le Tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Résultats de la caractérisation des échantillons de cendre

Paramètre	Cendre de Boralex	Cendre de Wood Ash Industries
pH de la pâte	13,8	9,3
Humidité, %	10,2	37
Perte au feu, %	18,5	36,5
CEC, méq /100g matériau sec	138	66

Les conditions d'entreposage déterminent l'humidité tandis que les conditions de combustion déterminent le contenu en matière organique pour les deux cendres à l'étude. La cendre provenant de Boralex est plus basique et sa CÉC est deux fois plus élevée comparativement à la cendre échantillonnée à Wood Ash Industries.

La modification chimique de la cendre provenant de Boralex permet une augmentation de sa CÉC de 138 à 322 méq/100g matériau sec, tandis que son pH de la pâte diminue de 13,8 à 12,6. Dans le cas de la cendre provenant de Wood Ash Industries, la modification chimique permet une augmentation de sa CÉC de 66 à 311 méq Na/100g matériau sec, tandis que son pH de la pâte augmente de 9,3 à 12,8.

3.4.3 Caractérisation des échantillons des résidus de bois

Les deux échantillons des résidus de conifères sont très semblables du point de vue de la composition chimique élémentaire (C, H, N et S), pH de la pâte et CÉC exprimées en méq / 100g de matériau sec, tel que montré dans le Tableau 3.5. La perte au feu est très élevée à cause du contenu organique. Les résultats de l'analyse XRF semi-quantitative (annexe E) montrent l'absence de risques de contamination par lixiviation dans l'éventuelle utilisation de ces matériaux modifiés ou non pour le traitement de l'eau.

Par broyage fin et modification chimique, le CÉC augmente à 135 méq / 100 g matériau sec dans le cas du pin gris et à 143 méq / 100 g matériau sec dans le cas de l'épinette. Cette augmentation peut être expliquée par le broyage (augmentation de surface spécifique), par l'hydrolyse acide du

matériel et par le remplacement des groupements carbonyles de conifères aldéhyde et d'aryle cétone par des groupements sulfonique (voir Annexe F).

Tableau 3.5 : Résultats de la caractérisation des résidus de pin gris et épinette

Paramètre	Pin Gris (copeaux)	Épinette (copeaux)
pH de la pâte	5,2	5,3
Humidité, %	47	45
Perte au feu, %	99,7	99,7
CEC, méq / 100g mat. sec	63	65
C, % massique	48,7	48,1
H, % massique	6,4	6,5
N, % massique	3,2	3,3
S, % massique	<0,2	<0,2

Le spectre DRIFT du pin gris avant la modification chimique est présenté dans la Figure 3-3.

Les bandes IR caractéristiques pour les matériaux ayant le bois à l'origine sont divisées en quatre régions : les groupements hydroxyle (3200 à 3600 cm^{-1}), les allongements du CH_2 et du CH_3 (2800 à 3000 cm^{-1}), les allongements carbonyle (1550 à 1750 cm^{-1}) et l'empreinte digitale (inférieur à 1550 cm^{-1}).

Les bandes IR caractéristiques aux groupements sulfoniques se trouvent dans la région de l'empreinte digitale (élongations symétriques 1150 à 1190 cm^{-1} et élongations asymétriques 1300 à 1390 cm^{-1}). Dans cette région, l'assignation des pics est difficile à cause de la complexité des interactions entre les modes de vibration. Par contre, les bandes IR dans la région des allongements carbonyle (1550 à 1750 cm^{-1}) subissent des changements visibles par sulfonation : 1740 cm^{-1} - bande caractéristique au carbonyle ester, 1660 cm^{-1} - bande caractéristique au carbonyle du conifère aldéhyde et à l'aryle cétone, et 1605 cm^{-1} - allongement antisymétrique de carboxylate (Shin & Rowell, 2005).

La région 1400 à 1900 cm^{-1} du spectre, pour le pin gris avant la modification chimique (bleu), après l'hydrolyse acide (rouge) et après la sulfonation (vert) est présentée dans la Figure 3-4. Avant la modification chimique, l'allongement caractéristique au carbonyle dans la structure de l'alkyl ester ($\text{C}=\text{O}$ de COO^-) est visible à 1735 cm^{-1} . Cette bande ne change pas en absorbance par sulfonation (1736 cm^{-1}), mais son absorbance diminue par hydrolyse acide (1732 cm^{-1}).

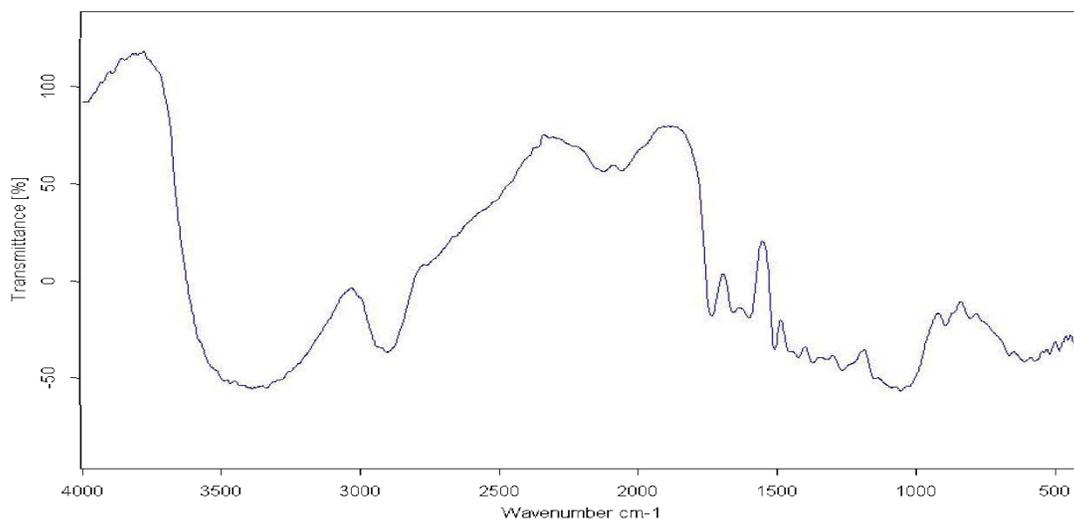


Figure 3-3 : Spectre DRIFT pour le pin gris

Avant la modification chimique, l'allongement caractéristique au carbonyle de conifère aldéhyde et aryle cétone est visible à 1655 cm^{-1} . Cette bande est encore visible après l'hydrolyse acide (1662 cm^{-1}) mais disparaît par sulfonation.

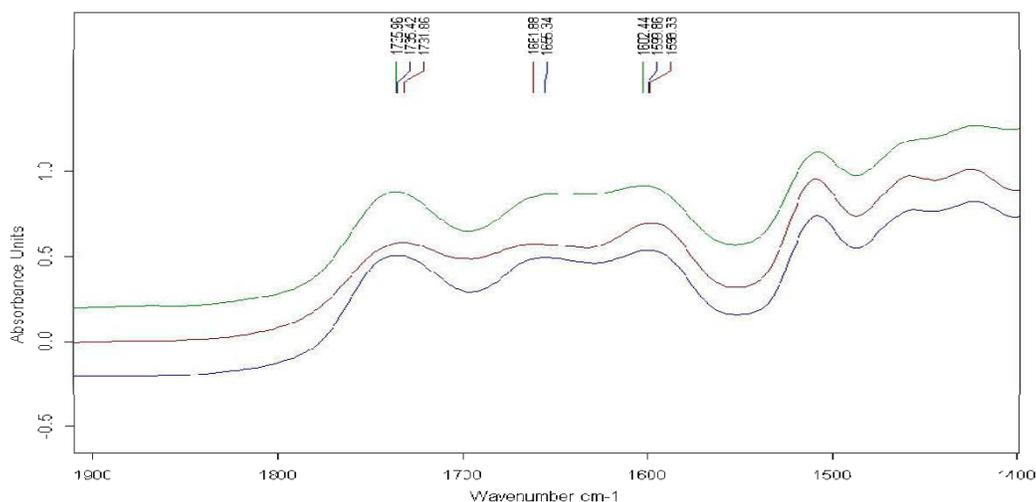


Figure 3-4 : Détail du spectre DRIFT pour le pin gris avant et après les traitements de modification

Avant la modification chimique, l'allongement antisymétrique caractéristique au carboxylate est visible dans le spectre à 1600 cm^{-1} . Cette bande n'augmente pas en absorbance par sulfonation (1602 cm^{-1}), mais son absorbance augmente par hydrolyse acide (1598 cm^{-1}). En conclusion, tel que résumé dans le Tableau 3.6, les groupements sulfoniques créés remplacent les carbonyles de

conifère aldéhyde et de aryle cétone. Suite à l'hydrolyse acide, l'absorbance pour la bande IR de carbonyle ester a diminué et l'absorbance pour la bande IR de carboxylate a augmenté, donc de nouveaux groupements carboxyle ont été créés par l'hydrolyse acide des esters.

Tableau 3.6 : Changements dans la région 1400-1900 cm^{-1} du spectre du pin gris suite aux traitements de modification

Assignement	Avant la modification	Après la modification par hydrolyse acide	Après la modification par sulfonation
Allongement carbonyle de l'alkyl ester	1735 cm^{-1}	1732 cm^{-1} l'absorbance diminue	1736 cm^{-1}
Allongement carbonyle de conifère aldéhyde et aryle cétone	1655 cm^{-1}	1662 cm^{-1}	Absent
Allongement antisymétrique de carboxylate	1600 cm^{-1}	1598 cm^{-1} l'absorbance augmente	1602 cm^{-1}

3.5 Essais de type batch (cinétiques et isothermes de sorption)

3.5.1 Mise en place des essais

Les données expérimentales pour l'étude des isothermes de sorption ont été acquises à une température de 25°C, sous agitation de 300 rpm. Des solutions mixtes de Ni et de Zn de concentrations indiqués dans le Tableau 3.7 ont été utilisées. Des volumes de 40 ml de solutions synthétiques ajustés à pH 6 avec une solution 0,1M de NaOH, ont été mis en contact avec les sorbants, en tubes de polypropylène de 50 ml (VWR ultra-high performance). Le pH 6 a été choisi en tenant compte du domaine de pH caractéristique pour un DNC (6 à 9,5), qui représente aussi l'intervalle de pH exigé par la directive 019 (référence à ajouter) pour les effluents miniers pouvant être rejetés dans un cours d'eau naturel. La force ionique des solutions a été calculée et égalisée par ajout de NaCl solide. À la fin du test, le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre SevenMulti, Mettler Toledo muni d'une électrode Inlab Routine Pro et des échantillons de 15ml ont été filtrés (filtres à seringue 25 mm nylon, 0,45 μ m, VWR) et prélevés en tubes de polypropylène (VWR ultra-high performance) pour analyse par AAS (Spectromètre 200 Séries AA d'Agilent Technologies) du Ni et Zn résiduel. Aux fins de comparaison, une résine (Dowex

C-211 en forme H^+) a été évaluée pour sa capacité de sorption du Ni et du Zn. Le résumé des conditions des essais pour les isothermes de sorption est fourni dans le Tableau 3.7.

Tableau 3.7 : Conditions des essais pour les isothermes de sorption

Matériau	Concentrations du Ni et du Zn (mg/L)	Rapport solide : liquide (g : mL)	Durée essai (h)
Dolomite (avant et après)	50, 100, 150 et 200	0,75 : 100	24
Pin gris et d'épinette (avant et après)	5, 10, 20 et 50	0,50 : 100	24
Cendres (avant modification)	250, 400, 550, 600 et 700	0,25 : 100	100
Cendres (après modification)	500, 600, 800, 900 et 1300	0,25 : 100	100
Résine Dowex C-211	650	1, 0,5 et 0,25 : 100	24

Les données expérimentales pour l'étude des cinétiques de sorption ont été acquises dans les mêmes conditions que les données expérimentales pour l'étude des isothermes de sorption. Les essais à 2 h, 4 h, etc., ont été réalisés chacun dans un tube de polypropylène de 50 ml. Le pH des solutions a été mesuré et des échantillons de 15ml ont été prélevés et filtrés pour analyser en AAS le Ni et le Zn résiduel. Les conditions des essais pour les cinétiques de sorption sont résumées dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Conditions des essais pour les cinétiques de sorption

Matériau	Concentrations du Ni et du Zn (mg/L)	Rapport solide : liquide (g : mL)	Intervalles, h
Dolomite (avant et après)	100	0,75 : 100	2, 4, 8, 24, 48
Pin gris et d'épinette (avant et après)	50	0,5 : 100	2, 4, 8, 24
Cendres (avant et après)	600	0,25 : 100	2, 4, 8, 24, 48, 96, 168
Résine Dowex C-211	650	0,5 : 100	2, 4, 8, 24

3.5.2 Interprétation des résultats

Les mécanismes d'enlèvement des métaux sont complexes et pourraient comprendre : la précipitation (et la coprécipitation) et la sorption. Ce dernier terme est générique englobant plusieurs phénomènes soient: l'adsorption (une espèce adhère en surface d'un solide), l'absorption (une espèce est intégrée dans le solide) et l'échange ionique (une espèce est échangée par une autre dans le solide). L'adsorption, à son tour peut être physique, lorsque l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface chargée électriquement. Ce phénomène est facilement réversible, car les forces impliquées (Van der Waals) sont faibles (faibles énergies de liaison), et permet la formation de plusieurs couches. À l'opposé, l'adsorption chimique, réalisée par des liaisons ioniques ou covalentes (exemple formation des complexes entre le cation de métal et les ligands contenant des atomes donneurs d'électrons) est difficilement réversible tout en étant monocouche.

Les conditions choisies pour les essais des sorptions visent spécifiquement à minimiser l'enlèvement du Ni et du Zn par précipitation. Toutefois, le pH 6 des effluents utilisés pour les essais représentent une valeur minimale pour un DNC. Les approches employées pour l'interprétation des résultats, soient la modélisation par isothermes de sorption, les cinétiques de sorption et les équations de diffusions, visent à évaluer l'enlèvement des métaux, ainsi que de fournir des informations quant aux mécanismes.

Pour l'interprétation des isothermes de sorption, plusieurs modèles mathématiques sont mentionnés dans la littérature, dont les suivants : isotherme BET, isotherme Temkin, isotherme Dubinin et Radushkevich. Dans cette étude, l'interprétation des résultats des tests de sorption est effectuée selon les deux modèles le plus utilisés, les isothermes d'équilibre de Langmuir et Freundlich (Garcia-Mendieta *et al.*, 2009; Genty, 2012; Ho *et al.*, 2000; Wang *et al.*, 2009).

Le modèle de Langmuir est basé sur certaines hypothèses simplificatrices, à savoir: la surface du solide est uniforme, l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche, la chaleur d'adsorption est indépendante du taux de recouvrement de la surface du solide, il y a équilibre entre les ions en solution et les ions adsorbés. Autrement dit, les sites de sorption sont identiques, ils retiennent juste un ion / site et ils sont indépendants énergétiquement et stériquement de la quantité adsorbée. Ce modèle décrit la sorption par les argiles, les zéolites

de synthèse, la hydroxyapatite de synthèse, et le charbon activé greffés de fer, etc. (Ghanizadeh *et al.*, 2010; Goldani *et al.*, 2013; Qiu & Zheng, 2009).

Le modèle de Freundlich considère une surface de sorption hétérogène (due à la nature complexe du matériel adsorbant) et la distribution exponentielle des sites actifs. Les matériaux naturels sont généralement hétérogènes dans leur composition. Ce modèle décrit la sorption par les cendres volantes, les zéolites naturelles, le ciment Portland, etc. (Cho *et al.*, 2005; Garcia-Mendieta *et al.*, 2009; Kundu *et al.*, 2004).

Les deux modèles, Langmuir et Freundlich, décrivent l'équilibre de biosorption entre les ions en solution et la biomasse en phase solide (Uncun *et al.*, 2009).

La capacité de sorption q_e (mg/g) du sorbant a été calculée selon l'équation (Genty, 2012; Hui *et al.*, 2005; Payne & Abdel-Fattah, 2005) :

$$[3-1] \quad q_e = [C_i - C_e] \cdot \frac{V}{m}$$

Dans cette équation, C_i , C_e , V et m représentent respectivement la concentration initiale du métal en solution (mg/L), la concentration du métal restant en solution à l'équilibre (mg/L), le volume total de solution (L) et la masse de matériel sorbant (g).

L'expression mathématique de l'isotherme de Langmuir (linéaire) est la suivante :

$$[3-2] \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_{max}} + \frac{C_e}{q_{max}}$$

Dans cette équation, C_e , q_e , q_{max} et b représentent la concentration du métal restant en solution à l'équilibre (mg/L), la quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g), la quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complet monocouche (mg/g) et la constante reliée à la chaleur d'adsorption (L/mg), respectivement. Une valeur élevée pour le paramètre b indique des liaisons fortes, ainsi qu'un pourcentage élevé de recouvrement de la surface du sorbant pour une température et une valeur donnée de C_e (Uncun *et al.*, 2009).

Les paramètres obtenus selon le modèle de Langmuir permettent de calculer la valeur du paramètre d'équilibre R_L . La valeur de ce paramètre indique une adsorption : irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$) (Uncun *et al.*, 2009).

$$[3-3] \quad R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_i}$$

L'expression mathématique de l'isotherme de Freundlich (linéaire) est la suivante:

$$[3-4] \quad \log q_e = \log k_f + n \cdot \log C_e$$

Dans cette équation, C_e , q_e , k_f et n représentent la concentration du métal restant en solution à l'équilibre (mg/L), la quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g), la constante reliée à la capacité d'adsorption (mg/g) et la constante d'équilibre de sorption, respectivement.

L'interprétation des résultats des cinétiques de sorption sera faite selon une cinétique de (pseudo) ordre 1 et selon une cinétique de (pseudo) ordre 2 (Garcia-Mendieta *et al.*, 2009; Genty, 2012; Ho *et al.*, 2000; Rios *et al.*, 2008).

La sorption q_t (mg/g) du matériel sorbant au temps t a été calculée selon l'équation (Genty, 2012; Motsi *et al.*, 2009) :

$$[3-5] \quad q_t = [C_i - C_t] \cdot \frac{V}{m}$$

Dans cette équation, C_i , C_e , V et m représentent la concentration initiale du métal en solution (mg/L), la concentration du métal en solution au temps t (mg/L), le volume total (L) et la masse de matériel adsorbant (g), respectivement.

L'équation de la cinétique de pseudo ordre 1 est:

$$[3-6] \quad \frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t)$$

Sa forme linéaire est :

$$[3-7] \quad \log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 \cdot \frac{t}{2,303}$$

L'équation générale de la cinétique de pseudo ordre 2 est:

$$[3-8] \quad \frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2$$

Les formes linéaires sont les suivantes:

$$[3-9] \quad \frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t \quad \text{et}$$

$$[3-10] \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{pseudo ordre 2, chemisorption})$$

À noter que l'équation [3-10] est obtenue à partir de l'équation [3-9], en réorganisant les termes (Ho & McKay, 1998). Dans les équations [3-6] à [3-10], q_e , q_t , k_1 , k_2 et t représentent la quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g), la quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant au temps t (mg/g), la constante de vitesse pour la cinétique d'ordre 1, la constante de vitesse pour la cinétique d'ordre 2 et le temps, respectivement.

La sélection du modèle cinétique le plus approprié a été réalisée en comparant les valeurs des coefficients de détermination R^2 obtenus pour la corrélation des données expérimentales avec le modèle théorique (équations linéaires). Afin de pouvoir trancher dans le cas des valeurs de R^2 rapprochées, le calcul de la somme des carrés des erreurs (SSE) a été effectué (Al-Degs *et al.*, 2006; Genty, 2012) :

$$[3-11] \quad SSE = \sum (q_{t, \text{expérimental}} - q_{t, \text{théorique}})^2$$

Dans l'équation [3-11], $q_{t, \text{expérimental}}$ et $q_{t, \text{théorique}}$ représentent les capacités de sorption expérimentales et théoriques, au temps t (mg/g). La capacité de sorption (mg/g) théorique est calculée à partir de l'équation (linéaire) pour le modèle analysé.

Deux équations de diffusion seront aussi vérifiées pour la dolomite mi-calcinée et pour les zéolites produites à partir des cendres volantes (Al-Degs *et al.*, 2006; Ho *et al.*, 2000) :

L'équation (linéaire) de la diffusion externe de l'ion comme étape limitante est la suivante :

$$[3-12] \quad \ln \frac{C_t}{C_i} = -k_t \cdot \frac{A}{V} \cdot t$$

Dans cette équation, C_i , C_t , k_t , A/V et t n représentent la concentration initiale du métal en solution (mg/L), la concentration du métal en solution au moment de temps t (mg/L), le coefficient de diffusion externe, la surface totale externe de sorption rapportée au volume total de solution et le temps, respectivement.

L'équation (linéaire) de la diffusion interne de l'ion comme étape limitante (diffusion à la surface interne et dans les pores) est la suivante:

$$[3-13] \quad q_t = k_d \cdot t^{1/2}$$

Dans cette équation, q_t , k_d et t représentent la concentration d'adsorbant au temps t (mmol/g), le coefficient de diffusion interne et le temps, respectivement.

3.5.3 Modélisation Visual MINTEQ

Visual MINTEQ est un logiciel disponible gratuitement sur internet, qui sert à réaliser la modélisation thermodynamique des équilibres dans les systèmes géochimiques. Le logiciel est stable et il est compté parmi les programmes le plus utilisés¹⁸. Visual MINTEQ permet calculer les indices de saturation minéralogique (IS), la spéciation des métaux en solution, les équilibres de solubilité, en considérant la sorption et l'échange ionique, la simulation de complexes organométalliques, les couples redox et les gaz, ainsi que la titration virtuelle.

Dans le cadre de cette étude, le programme Visual MINTEQ a été utilisé pour le calcul des IS, qui permettent de prédire quels sont les minéraux à équilibre (IS=0), en sursaturation (IS > 0) ou en sous-saturation (IS < 0).

¹⁸ <http://vminteq.lwr.kth.se/>

CHAPITRE 4 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Afin de pouvoir statuer sur la possibilité d'utiliser la dolomite, les cendres volantes et les résidus de bois modifiés dans le traitement du Ni et du Zn présents dans le DNC, l'interprétation des résultats expérimentaux des essais de type batch (isothermes et cinétiques de sorption) est essentielle afin de pouvoir comparer la capacité et les cinétiques de sorption du Ni et du Zn par les matériaux non modifiés et par les produits de modification. Dans ce chapitre, la capacité et les cinétiques de sorption ainsi que l'efficacité d'enlèvement du Ni et du Zn par les matériaux à l'étude, avant et après leur modification, seront évaluées et comparées avec des résultats disponibles dans la littérature.

4.1 Isothermes et cinétiques de sorption pour la dolomite

Dans le cas de la dolomite et de son produit de calcination, une première interprétation des données a été effectuée par le calcul du pourcentage d'enlèvement du Ni et du Zn, en fonction de leur concentration initiale. Elle est présentée dans la Figure 4.1.

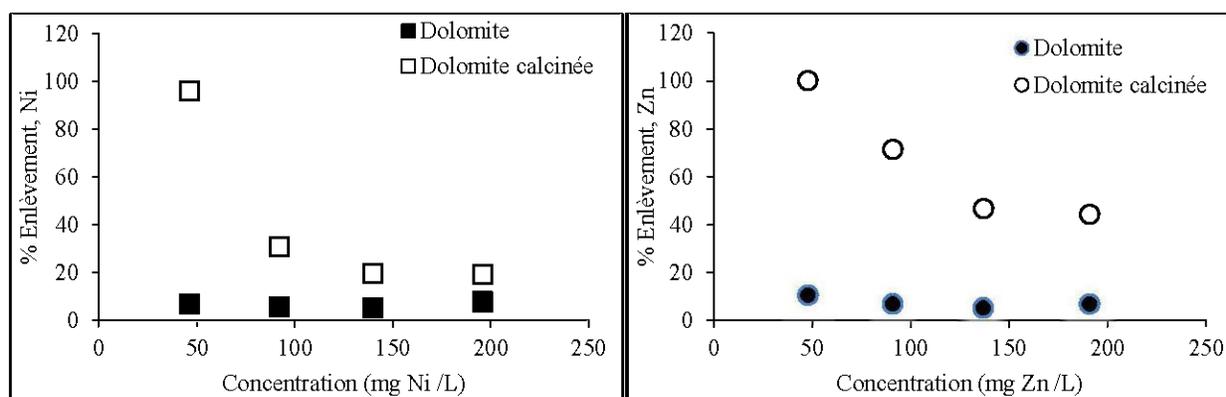


Figure 4-1 : Pourcentage d'enlèvement du Ni et du Zn par la dolomite avant et après la calcination

L'efficacité de la dolomite pour la rétention des contaminants est améliorée par calcination jusqu'à une certaine limite. Ainsi, la dolomite calcinée subit une diminution de l'enlèvement du Ni de 96 % à 30 % pour une augmentation de concentration de contaminant de 50 mg/L à 90 mg/L, pour se stabiliser ensuite à 19 % lorsque la concentration est supérieure à 140 mg/L de Ni. Dans le cas du Zn, pour une augmentation de concentration de contaminant de 50 mg/L à

90 mg/L, l'enlèvement diminue de 100 % à 71 %, et se stabilise autour de 45 % à > 140 mg/L de Zn.

Les isothermes de sorption du Ni et du Zn par la dolomite et par la dolomite calcinée sont présentées dans la Figure 4-2. Si dans le cas de la dolomite, il y a très peu de différences entre le Ni et le Zn, la capacité de sorption (mg/g) de la dolomite modifiée est améliorée par calcination et semble meilleure pour la rétention du Zn par rapport au Ni.

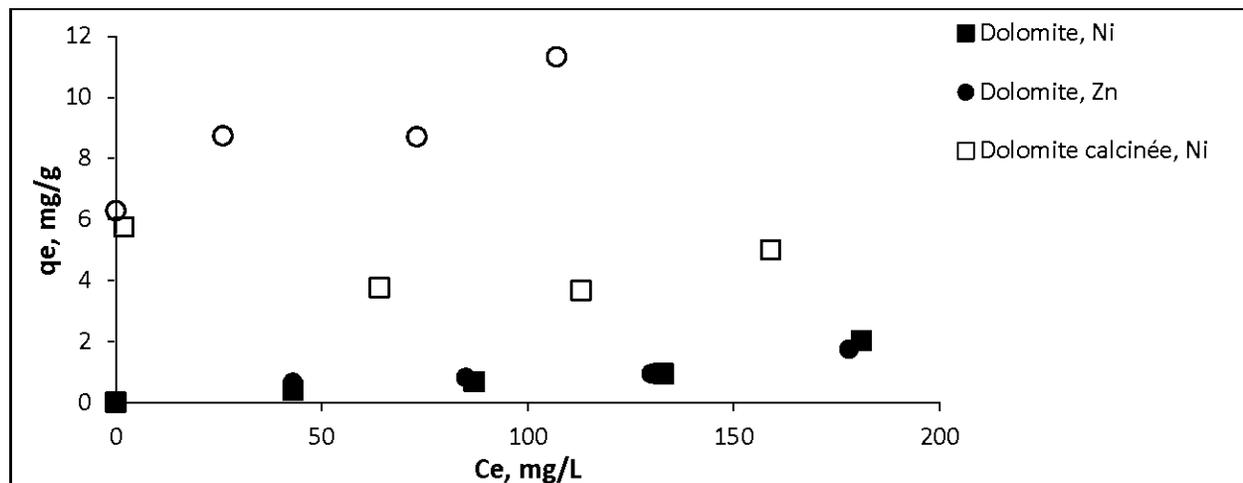


Figure 4-2 : Isothermes de sorption du Ni et du Zn par la dolomite et la dolomite calcinée

Les paramètres calculés selon les deux modèles, Langmuir et Freundlich, sont présentés dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 : Paramètres calculés selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour la sorption du Ni et du Zn par la dolomite et la dolomite calcinée

Matériau	Langmuir				Freundlich		
	M(II)	q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f (mg/g)	n	R^2
Dolomite	Ni	-	-	-	0,007	1,046	0,92
Dolomite calcinée	Ni	4,7	0,100	0,93	-	-	0,45
Dolomite	Zn	3,2	0,005	0,37	0,062	0,602	0,79
Dolomite calcinée	Zn	12,2	0,063	0,92	6,217	0,105	0,86

Selon les valeurs du coefficient de détermination R^2 , le modèle Freundlich décrit mieux la sorption du Ni et du Zn par la dolomite (0,92 et 0,79, respectivement), tandis que le modèle

Langmuir décrit mieux la sorption du Ni et du Zn par la dolomite calcinée (0,93 et 0,92, respectivement). Ces corrélations permettent de tirer certaines conclusions quant à la surface des sorbants. La surface de la dolomite est hétérogène (due à la nature complexe du matériau sorbant) avec une distribution exponentielle des sites actifs, tandis que la surface de la dolomite calcinée est plus uniforme, l'adsorption étant localisée et en système monocouche (Kocaoba, 2007; Garcia-Mendieta *et al.*, 2009).

Dans le cas de la dolomite calcinée, selon les valeurs du q_{\max} (la quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complet monocouche) la sorption du Zn ($q_{\max} = 12,2$ mg/g) est meilleure que la sorption du Ni ($q_{\max} = 4,7$ mg/g). Ces valeurs sont confirmées par l'interprétation visuelle du graphique des isothermes de sorption (Figure 4-2).

La corrélation des résultats expérimentaux avec les modèles théoriques est présentée dans la Figure 4-3 pour la sorption du Ni et du Zn par la dolomite (selon le modèle de Freundlich) et dans la Figure 4-4 pour la sorption du Ni et du Zn par la dolomite calcinée (selon le modèle de Langmuir).

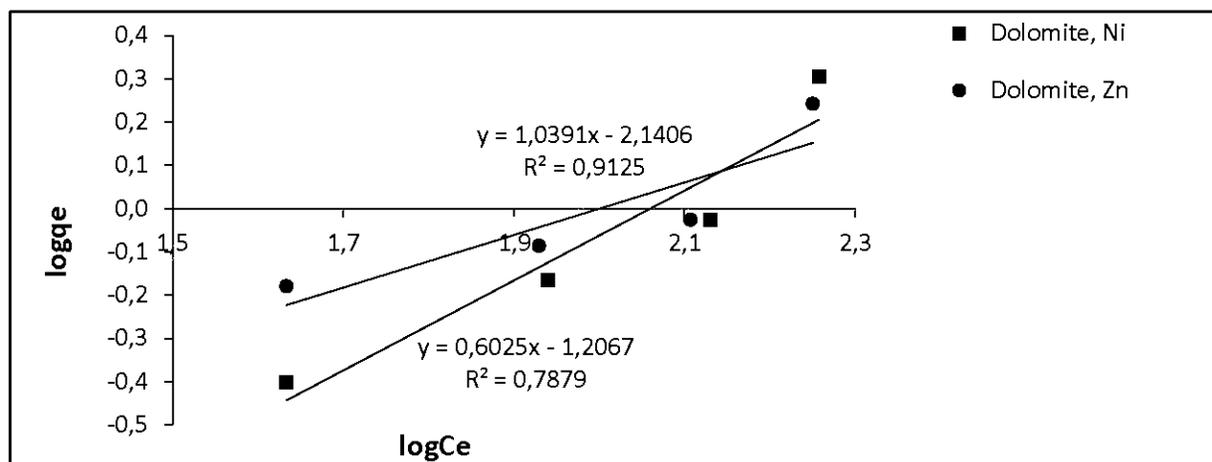


Figure 4-3 : Modèle de Freundlich de la sorption du Ni et du Zn par la dolomite

Pour la sorption du Ni par la dolomite calcinée, la valeur de q_{\max} obtenue par l'interprétation graphique (4,8 mg/g) se rapproche de la valeur calculée selon le modèle de Langmuir (4,7 mg/g). Pour la sorption du Zn par la dolomite calcinée, la valeur de q_{\max} obtenue par l'interprétation graphique (8,8 mg/g) est 1,4 fois plus faible que la valeur calculée selon le modèle de Langmuir (12,2 mg/g).

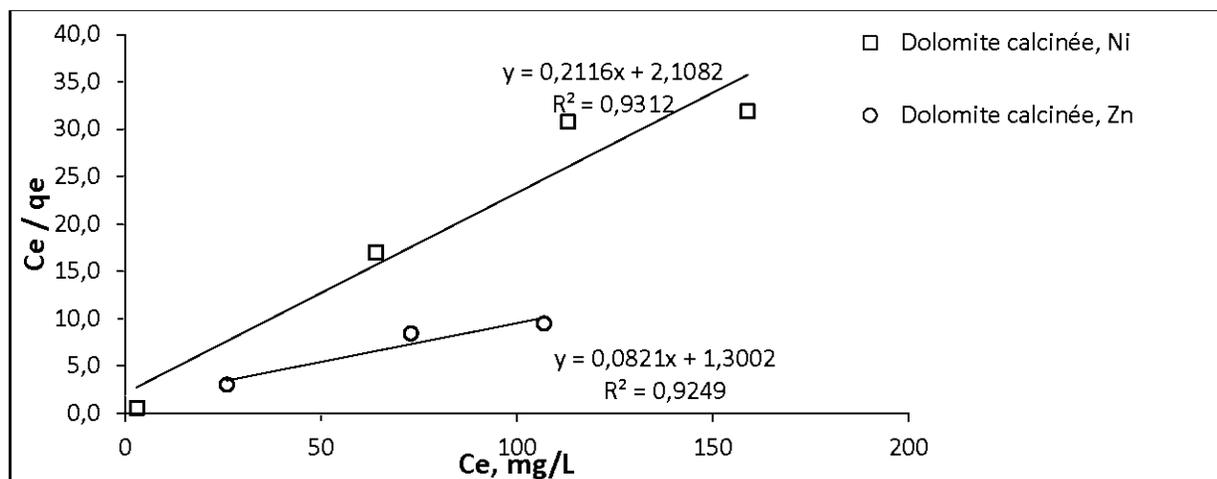


Figure 4-4 : Modèle de Langmuir de la sorption du Ni et du Zn par la dolomite calcinée

Le paramètre b obtenu selon le modèle Langmuir permet de calculer la valeur du paramètre d'équilibre R_L , dans le cas de la dolomite calcinée (Tableau 4-2). Pour les deux métaux, le Ni et le Zn, ce paramètre indique une sorption favorable ($0 < R_L < 1$). La valeur du paramètre R_L est plus élevée pour le Zn par rapport au Ni et elle diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du métal.

Tableau 4.2 : Valeurs du paramètre d'équilibre R_L de la sorption du Ni et du Zn par la dolomite calcinée

C_i , mg/L	50	100	150	200
R_L , Ni	0,179	0,098	0,067	0,049
R_L , Zn	0,249	0,149	0,104	0,077

La modélisation Visual MINTEQ des résultats pour les effluents finaux des essais en batch des isothermes de sorption pour la dolomite, montre des IS positifs pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à toutes les concentrations de Ni et Zn testées (50, 100, 150 et 200 mg/L, concentration initiale) ainsi que pour la zincite (seulement pour 50 et 200 mg/L, concentration initiale). Les deux minéraux étant sursaturés, il y a des possibilités qu'ils précipitent. Similairement à la dolomite, pour la dolomite calcinée, la modélisation donne des IS positifs pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pour toutes les concentrations de Ni et Zn testées dans les essais, sauf pour la concentration 50 mg/L. Une valeur positive est obtenue pour le IS de la zincite, pour une concentration initiale de Ni et Zn de 200 mg/L, chacun.

Pour ces mêmes concentrations initiales de Ni et Zn, les valeurs finales du pH sont légèrement plus élevées dans le cas de la dolomite calcinée versus non calcinée. Les concentrations finales des métaux déterminent donc la sursaturation.

Les cinétiques de sorption du Ni et du Zn par la dolomite et son produit de calcination sont présentées à la Figure 4-5, qui montrent que l'équilibre est atteint après 2 h (pour la dolomite), dans le cas des deux métaux. Cependant, la dolomite calcinée exige 8 h pour atteindre l'équilibre dans le cas du Ni et une durée 3 fois plus longue, soit 24h, dans le cas du Zn.

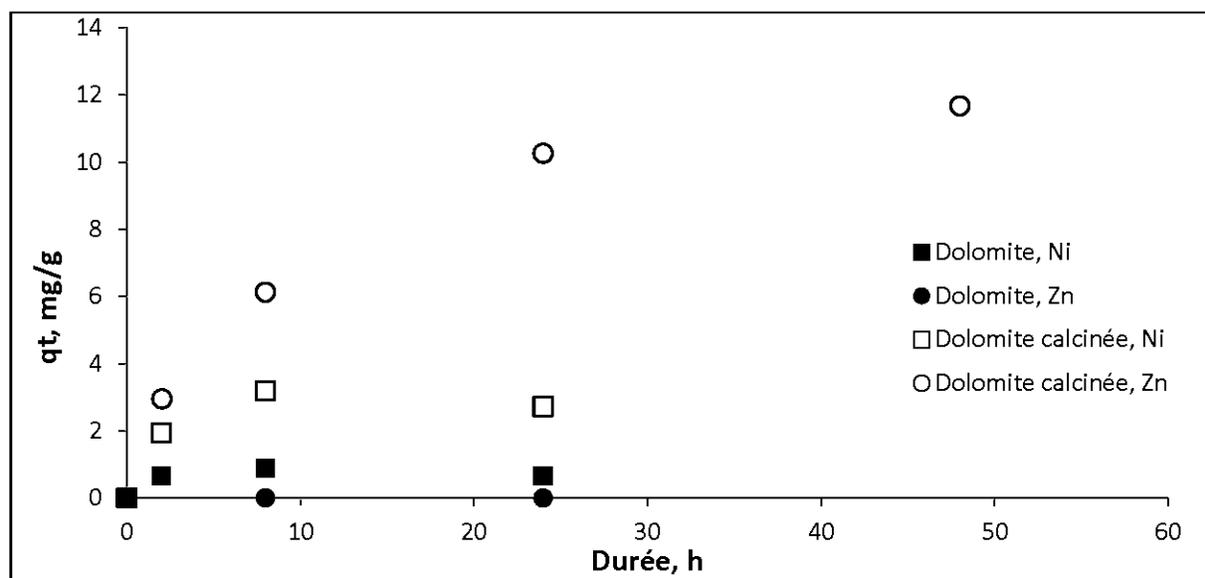


Figure 4-5: Cinétiques de sorption du Ni et du Zn par la dolomite et la dolomite calcinée

L'interprétation des résultats expérimentaux pour les cinétiques de sorption du Ni et du Zn par la dolomite et son produit de calcination permet obtenir les paramètres présentés dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Valeurs de R^2 et de SSE pour Ni et Zn, par la dolomite et son produit de calcination

	Dolomite		Dolomite calcinée		Dolomite calcinée	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
L'équation de la cinétique de pseudo ordre 1	0,09	0,16	0,99	0,99	0,02	0,89
L'équation de la cinétique de pseudo ordre 2	0,02	0,16	0,99	0,99	0,06	0,25
L'équation de la cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	-	-	0,70	0,91	0,25	1,96

Selon les valeurs de R^2 et de SSE, la sorption du Ni par la dolomite calcinée est mieux décrite par l'équation de la cinétique de pseudo ordre 1 (la plus petite valeur pour la SSE) tandis que la sorption du Zn par la dolomite calcinée est mieux décrite par l'équation de la cinétique de pseudo ordre 2. La corrélation des données expérimentales avec le modèle théorique est présentée dans la Figure 4-6 et dans la Figure 4-7 respectivement.

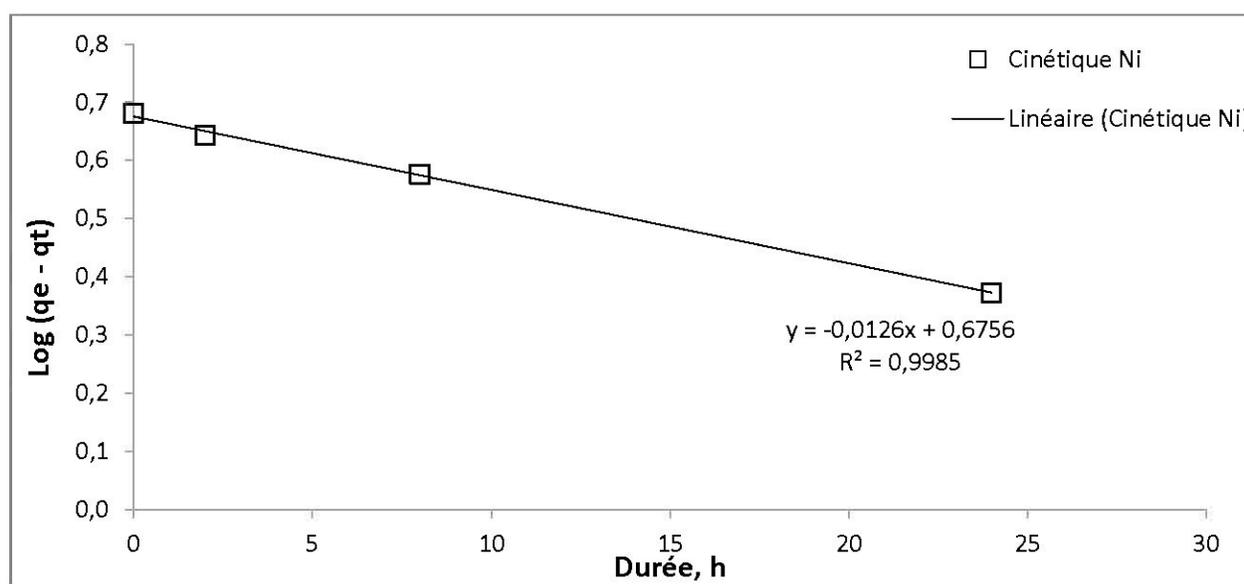


Figure 4-6 : Cinétique de pseudo ordre 1 de la sorption du Ni par la dolomite calcinée

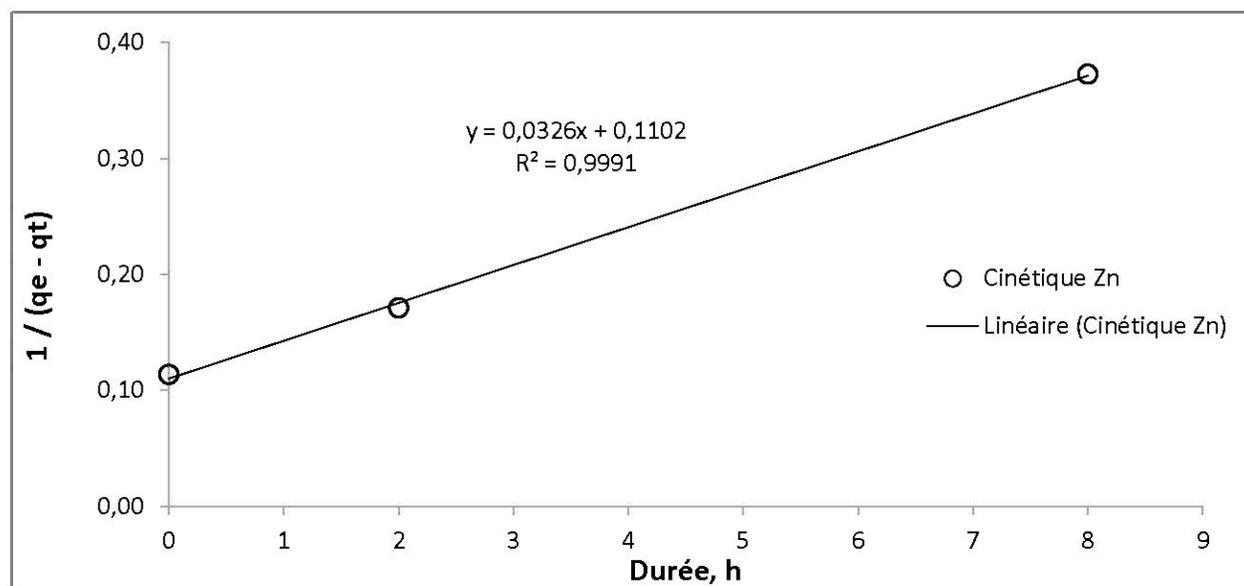


Figure 4-7 : Cinétique de pseudo ordre 2 de la sorption du Zn par la dolomite calcinée

Les valeurs de k_1 , k_2 et q_e sont présentées dans le Tableau 4.4. Le Zn est enlevé par la dolomite calcinée selon une cinétique de ordre 2, tandis que les Ni est enlevée par la dolomite calcinée selon une cinétique de ordre 1, ce qui concorde avec la Figure 4-5. A l'équilibre, la quantité de métal sorbée par unité de masse de sorbant, q_e , est de 4,7 mg/g pour le Ni et presque double (soit 9,1 mg/g) pour le Zn, selon une cinétique d'ordre 1 pour le Ni et d'ordre 2 pour le Zn.

Tableau 4.4 : Paramètres de la cinétique de sorption du Ni et du Zn par la dolomite mi-calcinée

Paramètres	Ni	Zn
Constante de vitesse pour la cinétique d'ordre 1, k_1	0,03	-
Constante de vitesse pour la cinétique d'ordre 2, k_2	-	0,03
Quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbent à l'équilibre (mg/g), q_e	4,7	9,1

Le graphique de cinétique (Figure 4-5) indique plutôt une valeur moindre pour le Ni (3,2 mg/g) et plus élevée pour le Zn (11,7 mg/g). Toutefois, ces résultats sont comparables aux valeurs obtenues par l'interprétation des isothermes.

Les équations de diffusion, externe et interne de l'ion comme étape limitante, ont été vérifiées pour le produit de calcination de la dolomite. Les coefficients de corrélation sont présentés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Valeurs de R^2 pour la rétention du Ni et du Zn par la dolomite calcinée, selon les équations de diffusion

	Dolomite calcinée	
	Ni	Zn
L'équation de la diffusion externe de l'ion comme étape limitante	0,98	0,99
L'équation de la diffusion interne de l'ion comme étape limitante	0,95	0,96

Selon les valeurs de R^2 , l'étape limitante de vitesse semble la diffusion externe de l'ion, en raison des valeurs légèrement supérieures à celles de la diffusion interne de l'ion.

La corrélation des données expérimentales avec le modèle théorique est présentée à la Figure 4-8.

La modélisation des effluents finaux pour la dolomite montre des IS positifs pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$, la zincite et le $\text{Zn}(\text{OH})_2$, dans les formes : beta, gamma, delta et epsilon, seulement pour l'effluent échantillonné à 24 h. Dans le cas de la dolomite calcinée, les résultats de modélisation montrent des IS positifs pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ et pour la zincite, pour l'effluent échantillonné à 24 h. Le pH final est légèrement plus élevé dans le cas de la dolomite calcinée (7,8) versus non calcinée (7,5), tel que montré dans la Figure 4-9. La concentration élevée de Zn détermine donc la sursaturation

des hydroxydes $Zn(OH)_2$ dans le cas de la dolomite. Le pH a aussi son rôle dans la sursaturation des minéraux, car la sursaturation du $Ni(OH)_2$ et de la zincite est observée seulement pour l'échantillon à 24 h, quand la concentration des métaux diminue en solution, mais le pH augmente.

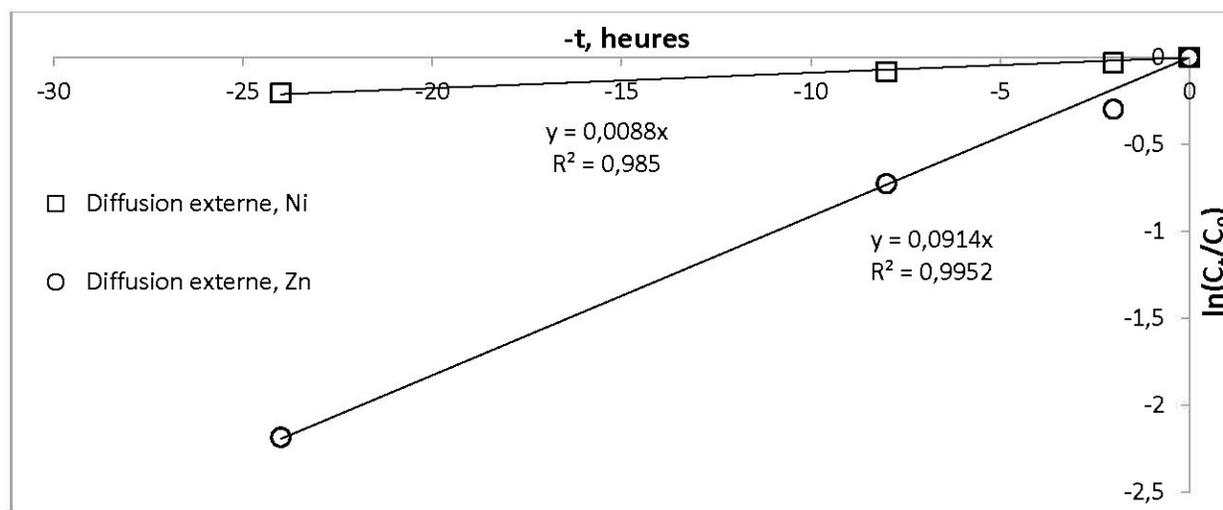


Figure 4-8 : Équations de diffusion externe du Ni et du Zn retenus par la dolomite calcinée

La variation du pH de la solution qui contient 100 mg/L Ni et 100 mg/L Zn en contact avec la dolomite et la dolomite calcinée, pour un rapport solide : liquide de 0,75 g : 100 ml pendant la durée des essais (24 heures), est présentée dans la Figure 4-9.

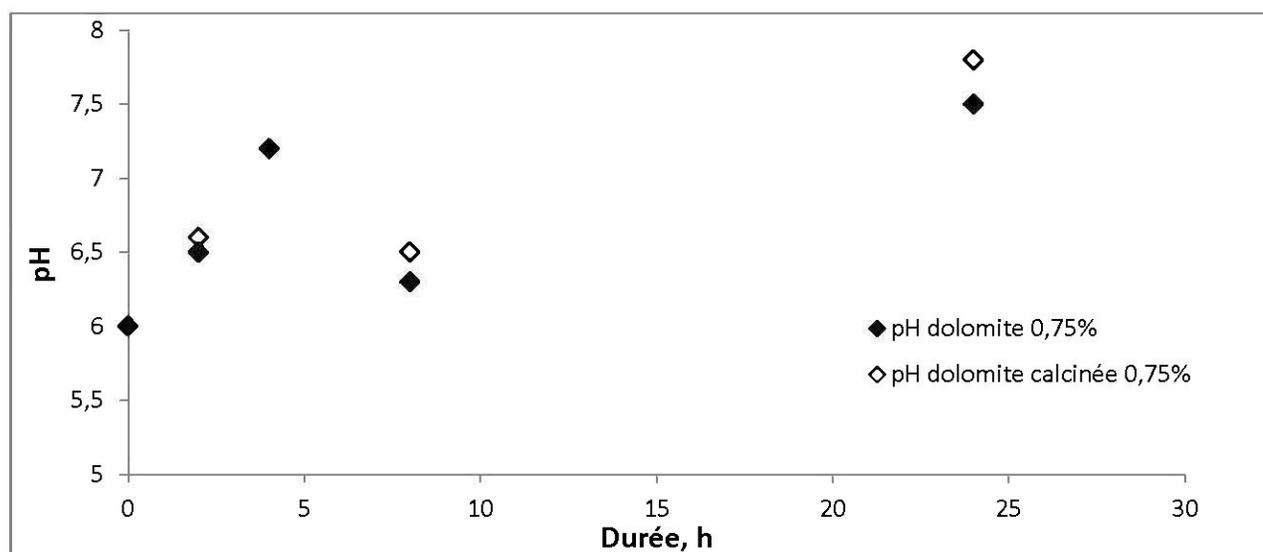


Figure 4-9 : Variation du pH de la solution contenant 100 mg/L Ni et 100 mg/L Zn en contact avec la dolomite et la dolomite calcinée en rapport solide : liquide de 0,75 g : 100 mL

Le pH de la solution en contact avec la dolomite calcinée est légèrement supérieur au pH de la solution en contact avec la dolomite sans toutefois dépasser 8 unités de pH.

Très peu des données de référence sur la sorption du Ni et du Zn par la dolomite naturelle ou calcinée sont disponibles dans la littérature.

La dolomite calcinée ne se montrait plus efficace dans l'enlèvement du Ni par rapport au charbon actif granulaire dans l'étude de Walker *et al.* (2005).

Dans une autre étude, la dolomite naturelle était aussi efficace que la résine Amberlite IR 120, pour le traitement du Pb (II) et du Cd (II), tout en étant moins dispendieuse (Kocaoba, 2007). Les données expérimentales des isothermes de sorption étaient le mieux expliquées par le modèle Langmuir pour les deux métaux, pour un pH optimal de 5 et un rapport solide : liquide de 0,5 g : 100 ml, pour le Cd, ou de 0,75 g : 100 ml, pour le Pb. Pour une concentration initiale de 20 mg/L de métal, l'enlèvement était de 99,8 % pour les deux, le Cd et le Pb (Kocaoba, 2007).

La dolomite naturelle a également été étudiée pour le traitement du Pb (II) et du Cu (II) (Pehlivan *et al.*, 2009). Les résultats des essais de sorption étaient le mieux expliqués par le modèle de Langmuir, pour les deux métaux, à un pH optimal de 5 et un rapport solide : liquide optimal de 0,2 g : 20 ml. L'efficacité maximale d'enlèvement des métaux par la dolomite était de 85 % (pour le Cu) et 90 % (pour le Pb), alors que la capacité de sorption était de 8,26 mg Cu / g sorbant et 21,74 mg Pb / g sorbant (Pehlivan *et al.*, 2009). Cette dernière étude a aussi identifié les mécanismes d'enlèvement des métaux comme étant la complexation en surface et l'échange cationique.

4.2 Isothermes et cinétiques de sorption pour les cendres

Le pourcentage d'enlèvement du Ni, par les deux types de cendres et par leurs produits de modification, en fonction de la concentration initiale de Ni est présenté dans la Figure 4-10 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries). Puisque les concentrations de Ni utilisées pour les essais de type batch sont élevées (250 à 700 mg/L pour les cendres non modifiées et 500 à 1300 mg/L pour les cendres modifiées), les résultats obtenus montrent que les pourcentages d'enlèvement sont faibles. Toutefois, l'amélioration de la capacité de traitement du Ni suite à la modification des cendres est visible. L'enlèvement du Ni par les produits de modification des cendres est supérieur, et ce, pour des concentrations initiales de Ni plus élevées. Ainsi, une efficacité

d'enlèvement de 25 % du Ni était obtenue par la cendre de Boralex, pour une concentration initiale de 260 mg/L Ni. Par contre, l'enlèvement du Ni augmentait à 44 % pour le produit de modification, pour une concentration initiale de 600 mg/L Ni. À l'opposé, pour la cendre provenant de Wood Ash Industries, la même efficacité d'enlèvement (35 %) est enregistrée pour une concentration initiale de 260 mg/L Ni, en utilisant la cendre, et pour une concentration initiale de 890 mg/L, en utilisant son produit de modification.

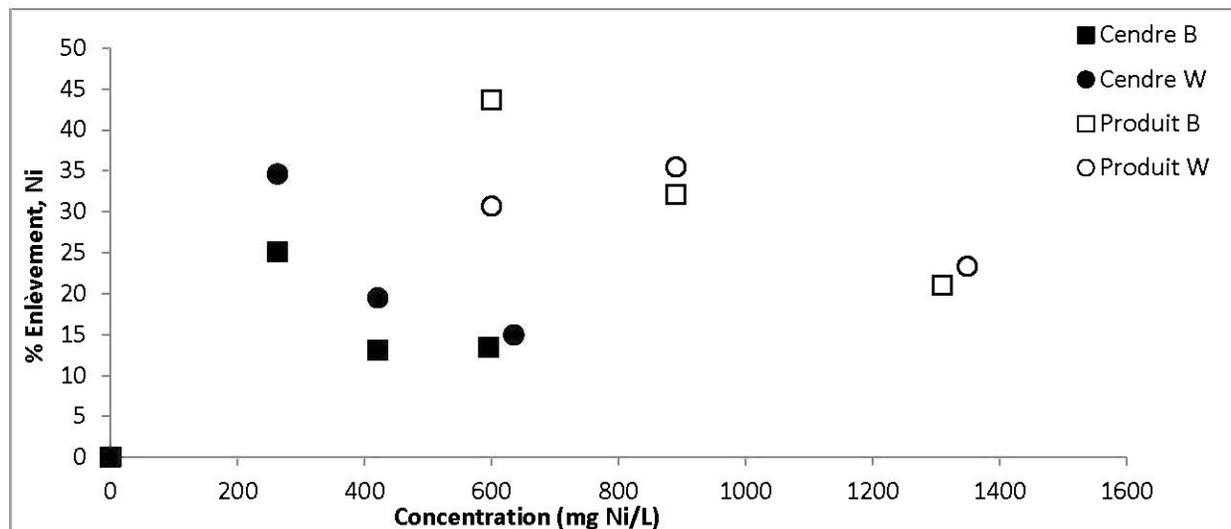


Figure 4-10 : L'enlèvement du Ni (%) par les cendres, avant et après la modification

L'enlèvement du Zn par les deux types de cendres et par leurs produits de modification, en fonction de la concentration initiale de Zn, est présenté dans la Figure 4-11 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries).

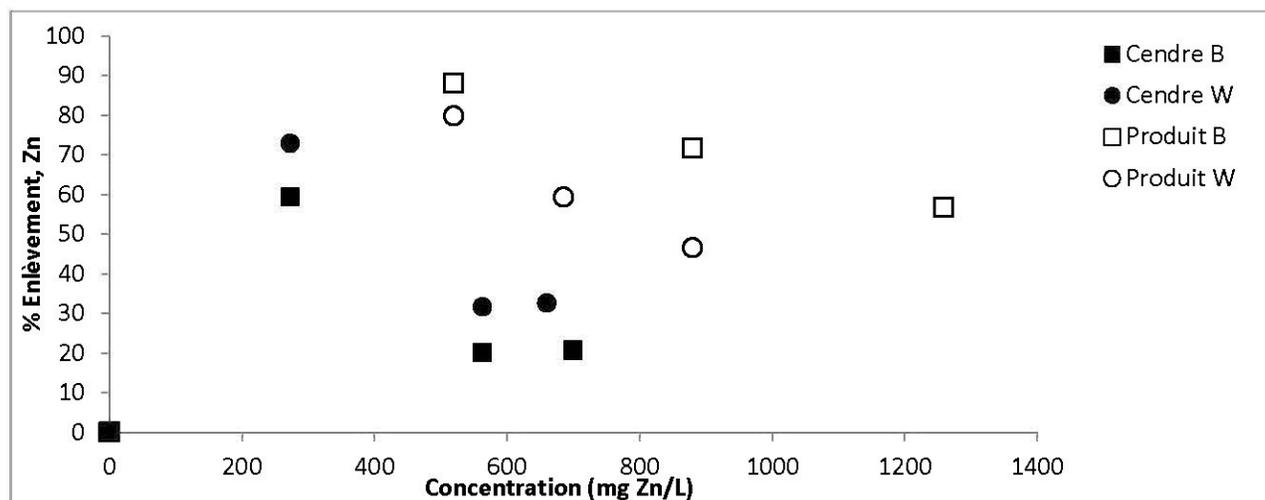


Figure 4-11 : L'enlèvement du Zn (%) par les cendres, avant et après la modification

Dans la présente étude, les solutions utilisées pour les essais de type batch contenaient les mêmes concentrations du Ni et du Zn (270 mg/L). Selon les résultats obtenus, le Zn semble mieux retenu par rapport au Ni. Ainsi, la cendre provenant de Boralex enlève 60% de Zn pour une concentration initiale de 270 mg/L, tandis que son produit de modification enlève environ 1,5 fois plus (88%) de Zn pour une concentration initiale supérieure (520 mg/L).

Dans le cas de la cendre provenant de Wood Ash Industries, l'enlèvement initial est meilleur que pour la cendre de Boralex (73 vs. 60 %), tandis le produit de modification améliore très peu l'efficacité puisqu'il enlève juste 80 % de Zn, pour une concentration initiale de 520 mg/L.

Les isothermes de sorption pour le Ni et pour le Zn sont représentées dans la Figure 4-12 et dans la Figure 4-13 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries).

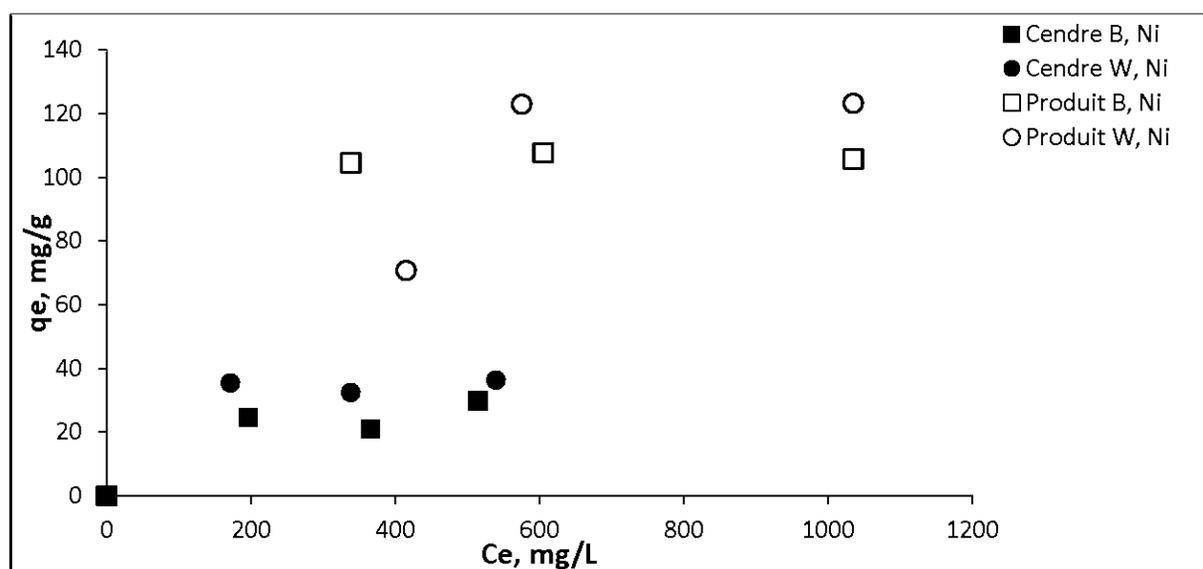


Figure 4-12 : Isothermes de sorption du Ni par les cendres, avant et après la modification

La capacité de sorption pour le Ni est d'environ 30 mg/g pour la cendre de Boralex et de 107 mg/g pour son produit de modification, selon la Figure 4-11. Dans le cas de la cendre provenant de Wood Ash Industries, la capacité de sorption pour le Ni est d'environ 36 mg/g pour la cendre et de 123 mg/g pour son produit de modification. Donc, pour les deux types de cendres, la modification a améliorée la capacité de sorption du Ni d'environ 3,6 fois.

La capacité de sorption pour le Zn peut être estimée à partir de la Figure 4-12. Pour la cendre de Boralex celle-ci est d'environ 54 mg/g et de 275 mg/g pour la cendre de Boralex modifiée. Dans le cas de la cendre provenant de Wood Ash Industries, la capacité de sorption est d'environ

82 mg/g Zn et de 160 mg/g Zn pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée. Pour la capacité de sorption du Zn, le traitement de modification est beaucoup plus efficace sur la cendre Boralex (où la capacité de sorption du produit de modification a augmenté 5 fois) par rapport à la cendre type Wood Ash Industries, pour laquelle la capacité de sorption a augmenté moins de 2 fois par modification.

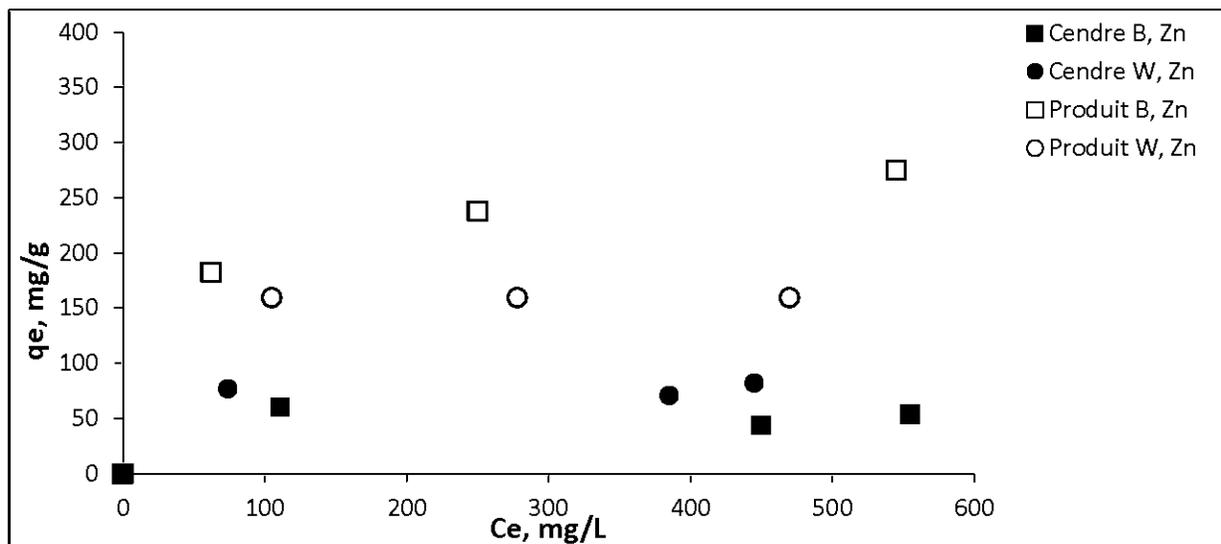


Figure 4-13: Isothermes de sorption du Zn par les cendres, avant et après la modification

Les paramètres Langmuir et Freundlich, pour la sorption du Ni et du Zn par les cendres et par leurs produits de modification sont présentés dans le Tableau 4.6 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries).

Selon les valeurs du coefficient de détermination R^2 , qui varie de 0,71 à 1,00, pour les quatre matériaux à l'étude, le modèle de Langmuir semble le mieux représenter les résultats expérimentaux.

La quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complet monocouche (q_{max}) résultant du modèle de Langmuir se rapproche des valeurs résultant de l'interprétation graphique des isothermes de sorption (Figures 4-12 et 4-13) pour la sorption du Ni par les deux types de cendres.

La même conclusion peut être tirée pour la sorption du Zn, par la cendre provenant de Wood Ash Industries et par les produits de modification de deux types de cendres.

Tableau 4.6 : Paramètres calculés selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour la sorption du Ni et du Zn par les cendres et leurs produits de modification

		Langmuir			Freundlich		
Sorbant	M(II)	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f (mg/g)	n	R^2
Cendre B	Ni	33,7	0,008	0,77	10,5	0,148	0,17
Cendre W	Ni	37,0	0,042	0,98	31,7	0,014	0,02
Produit B	Ni	-	-	-	98,9	0,011	0,16
Produit W	Ni	200	0,002	0,71	3,2	0,537	0,60
Cendre B	Zn	-	-	-	-	-	0,46
Cendre W	Zn	77,5	0,155	0,97	-	-	0,00
Produit B	Zn	294	0,021	0,99	84,1	0,188	0,99
Produit W	Zn	159	4,500	1,00	158,1	0,002	0,76

Le modèle de Langmuir de la sorption du Ni et respectivement du Zn par les cendres avant et après la modification chimique est présenté dans les Figures 4-14 et 4-15 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries).

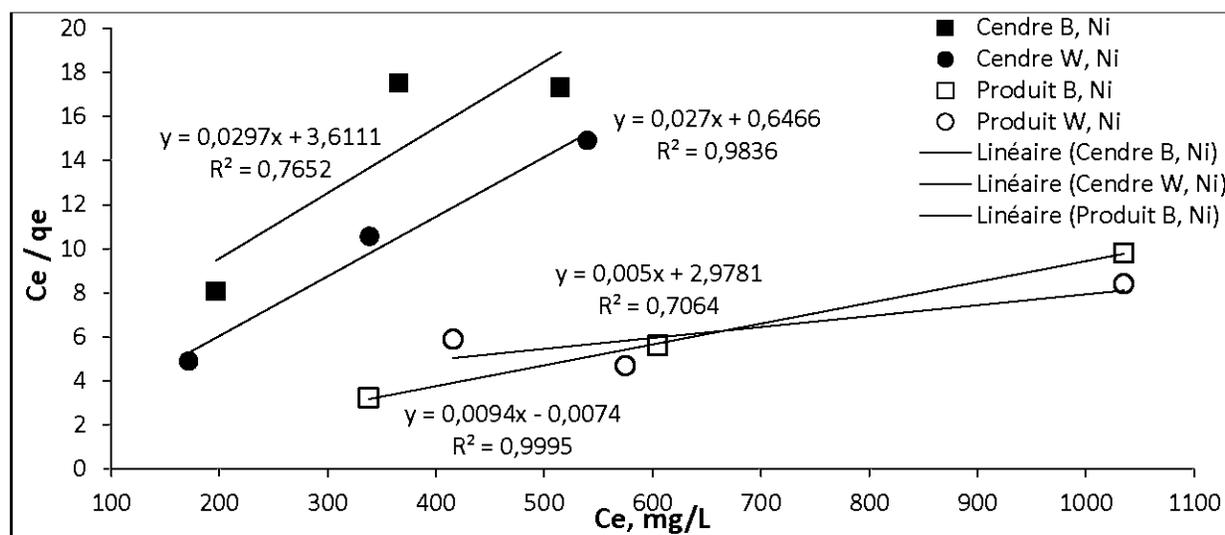


Figure 4-14 : Modèle de Langmuir de la sorption du Ni par les cendres avant et après la modification

Le paramètre b obtenu selon le modèle de Langmuir permet le calcul de la valeur du paramètre d'équilibre R_L , qui indique une absorption favorable ($0 < R_L < 1$). Pour le Zn retenu par le produit de modification chimique de la cendre W, R_L se rapproche de 0 ($R_L = 0$ indique une adsorption irréversible) (Garcia-Mendieta *et al.*, 2009).

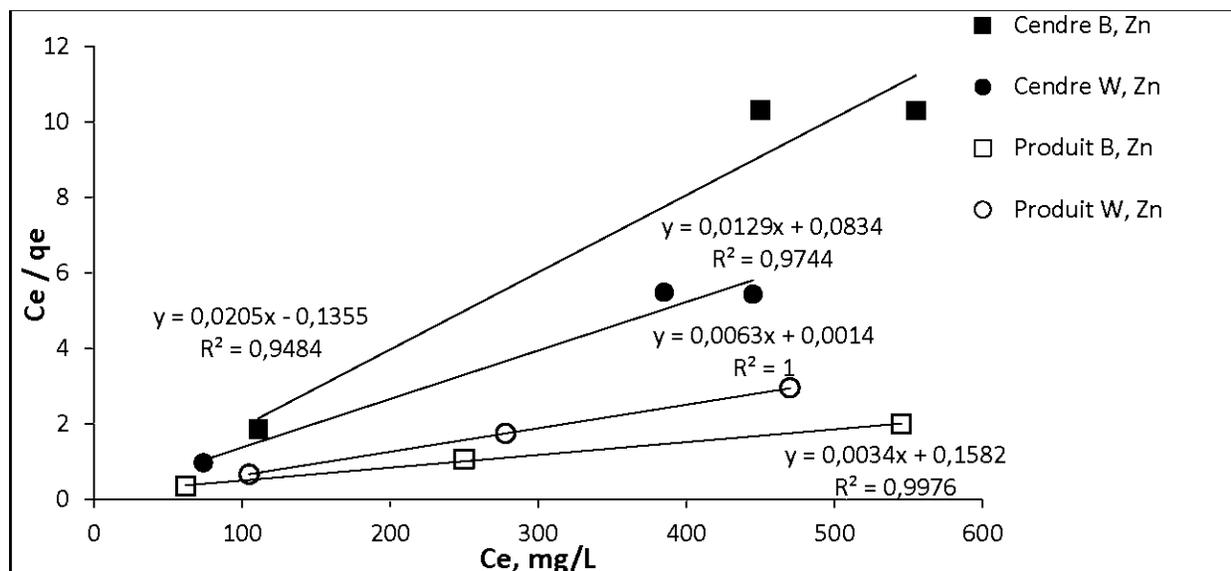


Figure 4-15 : Modèle de Langmuir de la sorption du Zn par les cendres avant et après la modification

Les valeurs du paramètre d'équilibre R_L pour la sorption du Ni et du Zn par les deux types de cendres avant et après leur modification sont présentés dans le Tableaux 4.7 et 4.8, respectivement (B = Boralex, W = Wood Ash Industries).

Tableau 4.7 : Valeurs du paramètre d'équilibre R_L pour la sorption du Ni et Zn les cendres

C_i , mg/L		250	400	600	$C_{initiale}$, mg/L		250	550	700
R_L , Ni	Cendre B	0,322	0,229	0,174	R_L , Zn	Cendre B	-	-	-
	Cendre W	0,083	0,054	0,036		Cendre W	0,023	0,011	0,010

Tableau 4.8 : Valeurs du paramètre d'équilibre R_L pour la sorption du Ni et du Zn par les produits de modification des cendres

C_i , mg/L		600	900	1300	$C_{initiale}$, mg/L		500	800	1300
R_L , Ni	Produit B	-	-	-	R_L , Zn	Produit B	0,084	0,051	0,036
	Produit W	0,455	0,360	0,270		Produit W	0,0004	0,0003	0,0003

Dans le cas des cendres, les résultats de modélisation montrent des IS positifs pour le $Ni(OH)_2$ pour toutes les concentrations de Ni et Zn testées dans les essais. Pour les cendres modifiées, la

modélisation montre les mêmes résultats, sauf pour la concentration 1300 mg/L pour la cendre de Wood Ash Industries. Le seul minéral sursaturé étant le $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sa précipitation est possible. La valeur négative du IS du $\text{Ni}(\text{OH})_2$ pour l'essai à 1300 mg/L pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée peut être expliquée par la valeur du pH final (6,5).

Les cinétiques de sorption du Ni et du Zn par les cendres volantes avant et après la modification chimique sont présentées dans les Figures 4-16 et 4-17, respectivement (B = Boralex, W = Wood Ash Industries). L'équilibre est atteint après 2 h pour la rétention du Ni et du Zn par les cendres sans modification chimique, tandis que la durée pour atteindre l'équilibre par les cendres modifiées devient beaucoup plus longue (96h) et ceci pour les deux métaux.

Malgré la durée plus longue pour atteindre l'équilibre pour les cendres modifiées, la quantité de Ni adsorbée par unité de masse de sorbant, après 2 h de contact entre le sorbant et la solution, est environ deux fois plus élevées pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée (soit 53,3 mg/g) et trois fois plus élevée pour la cendre de Boralex modifiée (soit 78,8 mg/g) comparativement aux cendres originales (soit 22,5 mg/g). Dans le cas du Zn, les quantités adsorbées dans les mêmes conditions sont deux fois plus élevées pour les deux cendres modifiées par rapport aux cendres non modifiées.

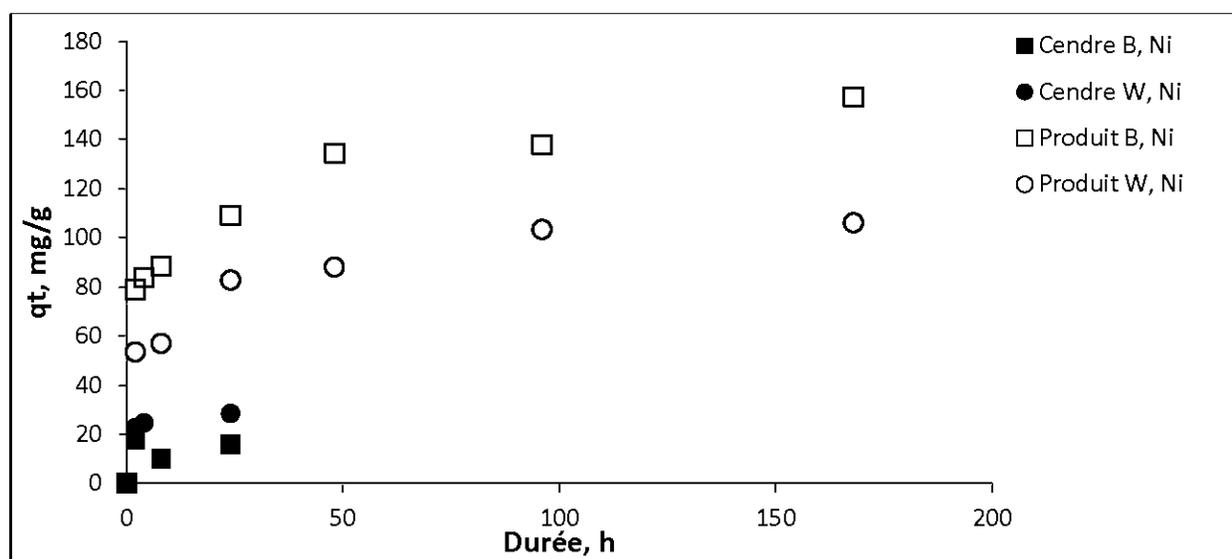


Figure 4-16 : Cinétiques de sorption du Ni par les cendres avant et après leur modification

La quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre, q_e , évaluée par l'interprétation visuelle des graphiques de cinétique, est d'environ 225 mg/g pour le Zn retenu par

les cendres modifiées. Dans le cas du Ni, les valeurs de q_e sont moindres, de 150 mg/g et 105 mg/g, pour les cendres modifiées de Boralex et de Wood Ash Industries, respectivement.

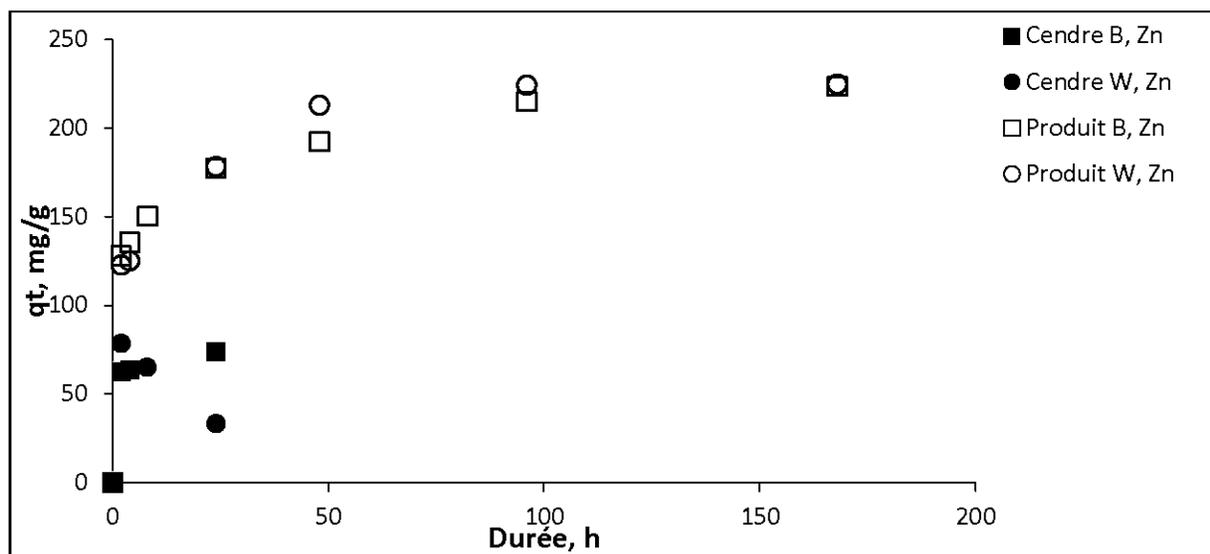


Figure 4-17 : Cinétiques de sorption du Zn par les cendres avant et après leur modification

Cependant, les valeurs de q_e pour le Ni retenu par les cendres non modifiées sont faibles comparativement aux valeurs obtenues pour les produits de modification, soit 16 mg/g et 28 mg/g pour les deux cendres, respectivement, alors que pour le Zn retenu par la première cendre, le q_e est de 74 mg/g.

Cette augmentation des cinétiques de sorption jusqu'à 9 fois pour le Ni et jusqu'à 3 fois pour le Zn, montrent l'effet favorable du traitement de modification des cendres.

L'interprétation des résultats expérimentaux pour la cinétique de sorption du Ni et du Zn par les cendres volantes et leurs produits de modification chimique permet obtenir la série de coefficients de corrélation présentés au Tableau 4.9 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries).

Selon les valeurs de R^2 , la sorption du Ni et du Zn par les cendres volantes avant et après leur modification chimique est mieux décrite par l'équation de la cinétique de pseudo ordre 2, chemisorption.

Tableau 4.9 : Valeurs de R^2 pour les cinétiques du Ni et du Zn retenus par les cendres avant et après leur modification

	Cendre B		Cendre W		Produit B		Produit W	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
Cinétique de pseudo ordre 1	0,16	-	0,55	0,08	0,67	0,77	0,79	0,78
Cinétique de pseudo ordre 2	0,11	-	0,77	-	-	0,95	0,91	-
Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	0,94	0,99	1,00	-	0,99	0,99	0,99	0,99

La corrélation des données expérimentales avec le modèle théorique est présentée sur les Figures 4-18 et 4-19.

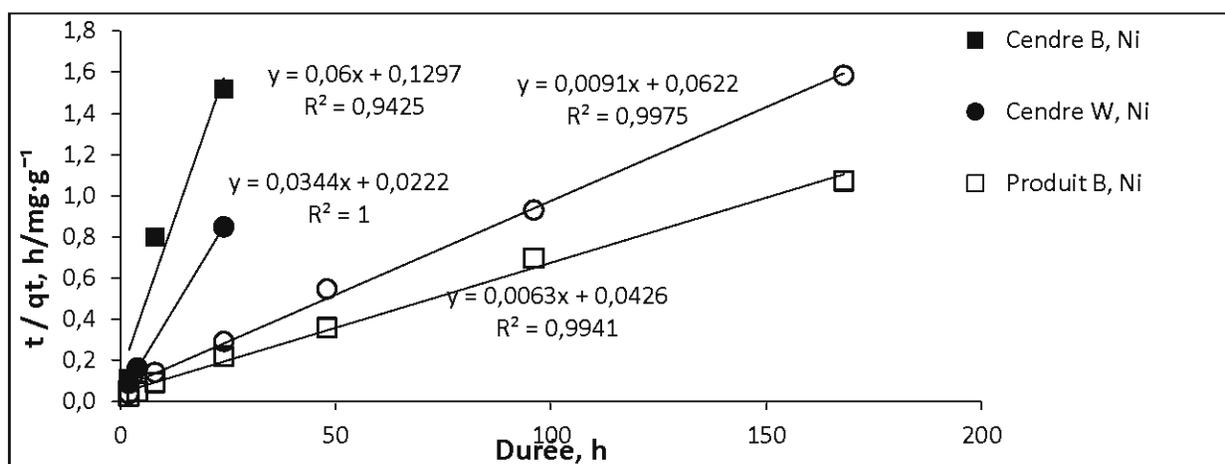


Figure 4-18 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Ni par les cendres

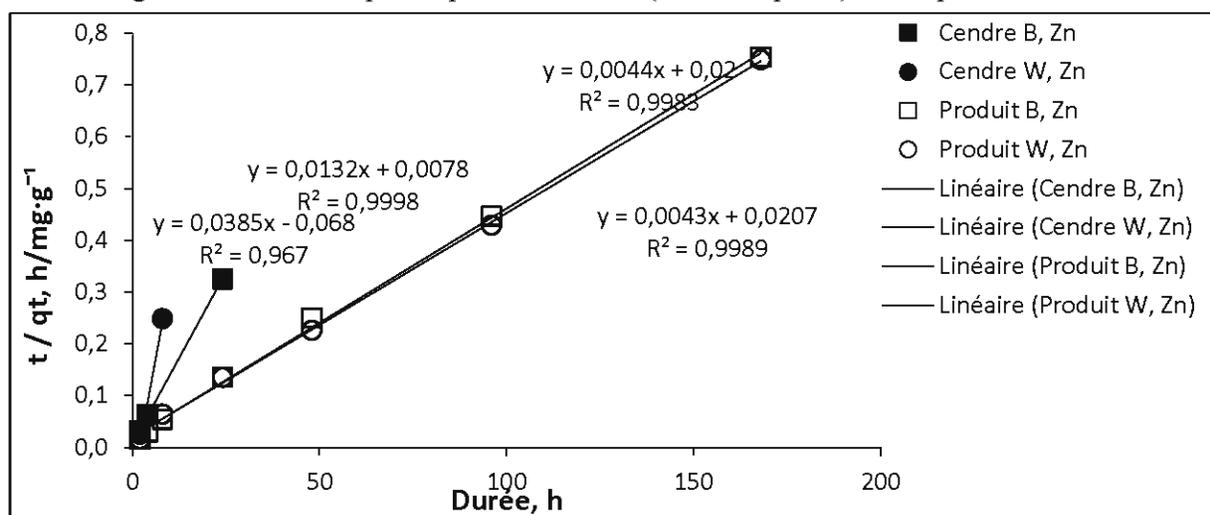


Figure 4-19 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Zn par les cendres

Les valeurs des constantes de vitesse (k_3) et des quantités de métal adsorbées par unité de masse de sorbant à l'équilibre (q_e) sont présentées dans le Tableau 4.10 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries).

Les valeurs de q_e calculées selon les équations de cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) concordent avec les résultats de l'interprétation visuelle des Figures 4-16 et 4-17.

Tableau 4.10 : Paramètres de la cinétique de sorption du Ni et du Zn par les cendres

Paramètres	Cendre B		Cendre W		Produit B		Produit W	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
Constante de vitesse pour la chemisorption, k_3	0,028	0,022	0,053	-	0,001	0,001	0,001	0,001
Quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g), q_e	16,7	75,8	29,1	-	159	227	110	233

Les deux équations de diffusion ont été vérifiées pour les cendres et pour leurs produits de modification. Les coefficients de détermination (R^2) pour la diffusion interne de l'ion comme étape limitante de vitesse sont présentés dans le Tableau 4.11 (B = Boralex, W = Wood Ash Industries). Ces valeurs étant faibles, les données expérimentales ne peuvent pas être corrélées avec les modèles mathématiques.

Tableau 4.11 : Valeurs de R^2 pour la rétention du Ni et du Zn par les cendres modifiées et non modifiées, selon l'équation de la diffusion interne

	Cendre B		Cendre W		Produit B		Produit W	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
R^2	0,15	0,33	0,38	0,04	0,29	-	0,47	0,38

Le suivi du pH durant les essais de cinétique est présenté dans la Figure 4-19.

Après 48 h, le pH de la solution contaminée en contact avec les cendres modifiées augmente de 6,0 à 7,0 et se stabilise par la suite proche de la neutralité (entre 7,0 et 7,4 unités de pH). La neutralité de la solution est due au fait que les sorbants (fortement basiques) sont utilisés en faible quantité. Le rapport sorbant (g) : solution (ml) a d'ailleurs été choisi pour que le pH n'augmente pas trop et donc pour favoriser la sorption et non la précipitation.

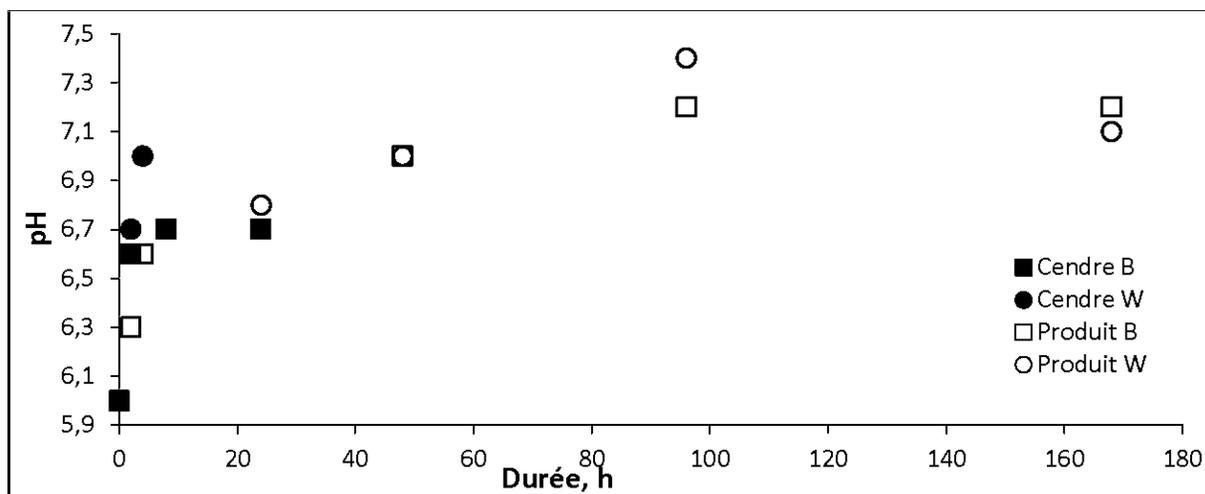


Figure 4-20 : Variation du pH de la solution contenant 600 mg/L Ni et 600 mg/L Zn en contact avec les cendres avant et après la modification en rapport solide : liquide de 0,25g solide : 100 mL liquide

Les résultats de la modélisation montrent un IS positif pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir de l'effluent échantillonné à 2 h, dans le cas de la cendre de Boralex et à partir de l'effluent échantillonné à 24 h, dans le cas de la cendre de Wood Ash Industries. Ceux-ci peuvent être corrélés avec l'atteinte d'une valeur de $\text{pH}=6,7$ (plus rapide dans le cas de l'effluent en contact avec la cendre de Boralex). Pour les cendres modifiées, la modélisation montre un IS positif pour le $\text{Ni}(\text{OH})_2$ à partir de l'effluent échantillonné à 24 h dans le cas de la cendre de Boralex et à partir de l'effluent échantillonné à 48 h dans le cas de la cendre de Wood Ash Industries. Le seul minéral sursaturé étant le $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sa précipitation est possible.

Des données de référence de l'étude de sorption du Ni et du Zn par des cendres volantes, des zéolites naturelles et des zéolites de synthèse, sont largement disponibles dans la littérature. Ainsi, dans l'étude de Hui *et al.* (2005), pour une zéolite type 4A, qui a été synthétisée à partir de cendres volantes, la capacité de sorption, déterminée par des essais de type batch, était de 8,96 mg/g pour le Ni et 30,8 mg/g pour le Zn. La solution initiale avait un pH de 3 et le rapport sorbant : solution était de 0,5 g : 100 ml. Les valeurs expérimentales étaient le mieux expliquées par le modèle de Langmuir. Selon les auteurs, le mécanisme d'enlèvement des métaux comprenait l'adsorption et l'échange cationique.

Dans une autre étude, la zéolite Na-X synthétisée à partir des cendres volantes résultant de la combustion du charbon a montré une capacité de sorption de 70,43 mg Ni / g sorbant (Jha *et al.*,

2008). Similairement à l'étude précédente, les données expérimentales des isothermes de sorption étaient le mieux expliquées par le modèle de Langmuir, tandis que les données expérimentales des cinétiques de sorption étaient mieux expliquées par l'équation de pseudo-ordre deux. Le principal mécanisme d'enlèvement pour le Ni semblait être l'échange ionique, alors que le pH à l'équilibre variait de 6,7 à 10 unités (Jha *et al.*, 2008).

Une zéolite de type cancrinite, qui a été synthétisée à partir des cendres volantes par Qiu et Zheng (2009), présentait une capacité de sorption de 89,92 mg/g Ni et 75,48 mg/g Zn. Les données expérimentales des isothermes de sorption étaient le mieux expliquées, encore une fois, par le modèle de Langmuir, tandis que les données expérimentales des cinétiques de sorption étaient mieux expliquées par l'équation de pseudo-ordre un. Le mécanisme d'enlèvement était l'échange ionique et la rétention était contrôlée par la diffusion. Pour éviter la précipitation des métaux, le pH a été maintenu à $6,0 \pm 0,2$ pendant toute la durée des essais (Qiu & Zheng, 2009).

Enfin, la zéolite de type A, qui a été synthétisée à partir des cendres volantes, a été testée en essais de type batch pour déterminer sa capacité de sorption pour le Zn (Wang *et al.*, 2009). Le pH des essais était gardé à 3, pour une concentration initiale de 300 mg/L de Zn et un rapport sorbant : solution de 0,5 g : 100 ml. Comme dans toutes les autres études antérieures, les données expérimentales ont été le mieux expliquées par le modèle Langmuir, la capacité de sorption étant de 47,34 mg Zn / g zéolite.

Dans la présente étude, les performances quant à l'enlèvement des métaux (Ni et Zn) sont meilleures pour les produits de modification des cendres (105-200 mg/g Ni et 159-294 mg/g Zn) par rapport aux cendres non modifiées (15,8-37 mg/g Ni et 53-77,5 mg/g Zn) et ainsi comparables à la littérature. Le modèle de sorption qui explique le mieux les données expérimentales de la présente étude est le modèle de Langmuir, tout comme dans la littérature. Les valeurs de q_{\max} (quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complète monocouche, en mg/g) et de q_e (quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre - mg/g) résultants de l'interprétation visuelle des graphiques des isothermes et des cinétiques de sorption et aussi des modèles mathématiques des isothermes de sorption et cinétiques de sorption sont corrélées entre elles, mais toutefois supérieures aux données trouvées dans la littérature et ne sont pas expliquées par les valeurs de CEC déterminées pour les matériaux modifiés. Par exemple, la valeur moyenne pour l'enlèvement du Ni est de 152,5 mg/g soit 2,6 mmol/g et la valeur moyenne

pour l'enlèvement du Zn est de 226,5 mg/g soit 3,5 mmol/g. Comme les deux métaux ont été déterminés en présence, la capacité d'enlèvement du sorbant est de 6,1 mmol/g soit 12,2 méq/g ou 1220 méq/100g matériau sorbant. La capacité d'échange cationique est de 322 méq/100g cendre Boralex modifiée et de 311 méq/100g cendre Wood Ash Industries modifiée. De plus, la cinétique de pseudo-ordre 2 chemisorption, ainsi que les valeurs plus élevées du pH à la fin des essais de sorption (7,1 et 7,2 respectivement), portent à croire que le mécanisme d'enlèvement du Ni et du Zn dans la présente étude comprend aussi la précipitation. Les performances supérieures de la cendre de Boralex modifiée versus la cendre de Wood Ash Industries modifiée, dans l'enlèvement des métaux, pourraient s'expliquer par le contenu supérieur en oxydes de Fe, Mn et Al de la première. Ces oxydes ont des bonnes propriétés d'enlèvement du Ni et du Zn par sorption, le Zn étant mieux enlevé que le Ni (Jeon *et al.*, 2003; 2004).

Les zéolites synthétisées à partir des cendres volantes semblent une bonne solution pour le traitement des métaux des effluents contaminés. Leur coût de production étant faible par rapport aux zéolites synthétisées à partir des réactifs purs et dans des conditions contrôlées, ils permettent aussi de recycler un résidu peu réutilisé pour traiter une pollution.

4.3 Isothermes et cinétiques de sorption pour les résidus de bois

Le pourcentage d'enlèvement du Ni par les deux types de résidus de bois broyés et par leurs produits de modification, en fonction de la concentration initiale de Ni, est présentée dans la Figure 4-21.

La modification des copeaux broyés de pin gris et d'épinette engendre une amélioration visible de la capacité d'enlèvement du Ni de ces matériaux.

L'enlèvement du Ni par les produits de modification des copeaux broyés est de 73 % pour le pin gris modifié et de 71 % pour l'épinette modifiée, tandis que l'enlèvement du Ni par le pin gris et l'épinette non-modifiés est de 25 et 27 %, respectivement. Ces valeurs ont été atteintes pour une concentration initiale de 5 mg/L de Ni.

Les pourcentages d'enlèvement du Ni par les matériaux étudiés diminuent au fur et au mesure que la concentration de Ni augmente, mais ils demeurent plus élevés pour les matériaux modifiés que les matériaux non modifiés.

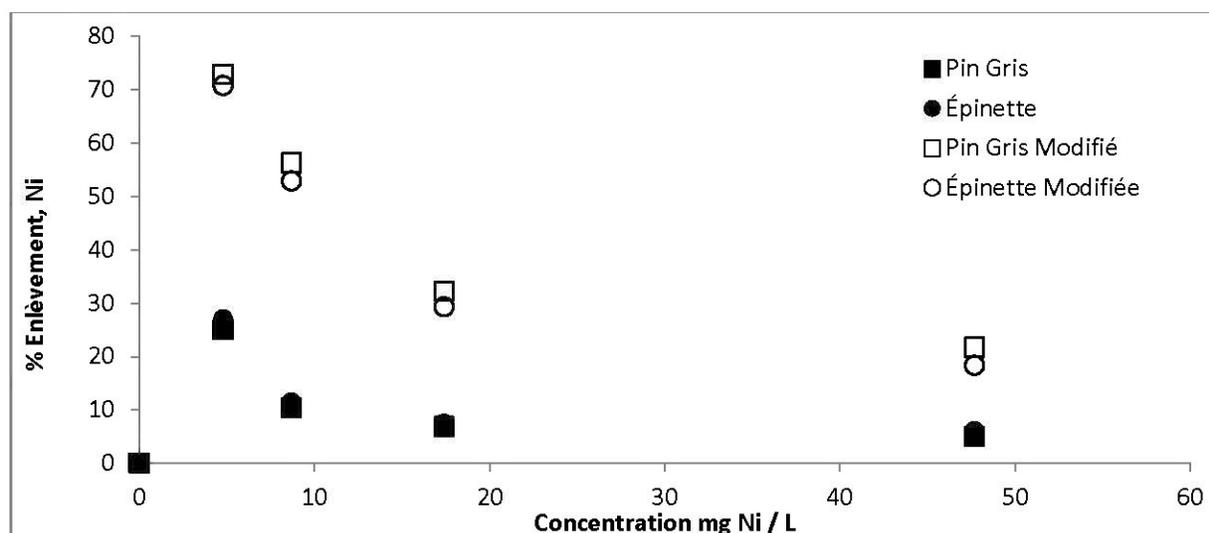


Figure 4-21 : Pourcentage d'enlèvement du Ni par les résidus de bois avant et après leur modification

L'enlèvement du Zn par les deux types de résidus de bois broyés et par leurs produits de modification, en fonction de la concentration initiale de Zn est présenté dans la Figure 4-22.

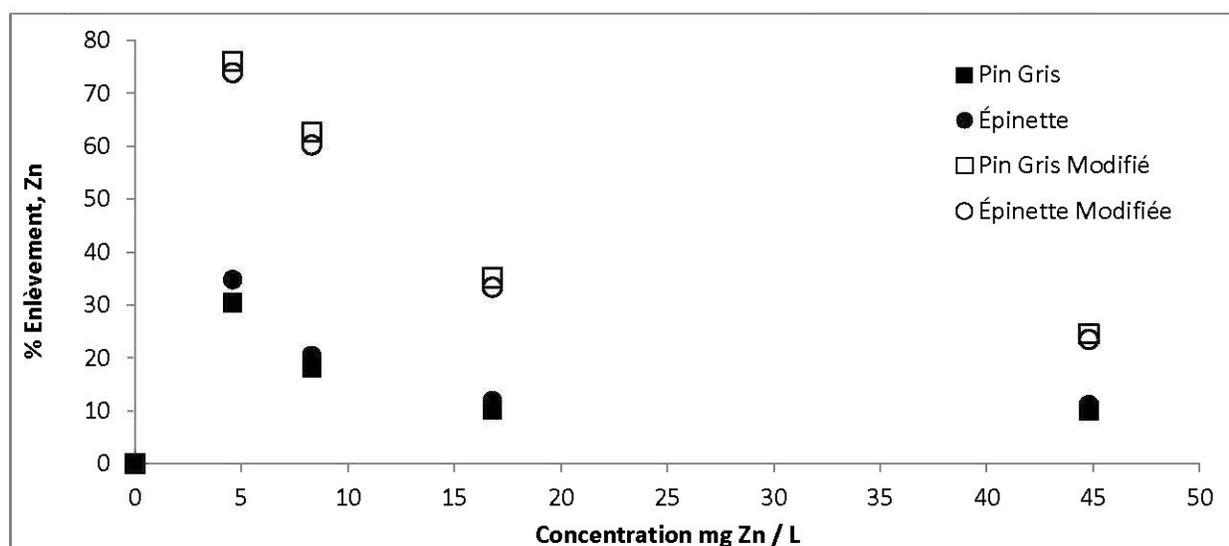


Figure 4-22 : Pourcentage d'enlèvement du Zn par les résidus de bois avant et après leur modification

Le Zn est mieux traité par les produits de modification des copeaux broyés (76 % pour le pin gris et 74 % pour l'épinette) que par les matériaux non-modifiés (30 % pour le pin gris et 35 % pour l'épinette). Ces valeurs ont été atteintes pour une concentration initiale de 5 mg/L de Zn. Similairement au traitement du Ni, l'efficacité d'enlèvement du Zn par les matériaux diminuent

au fur et à mesure que la concentration de métal augmente, tout en étant supérieures pour les matériaux modifiés par rapport aux matériaux non modifiés.

Les isothermes de sorption pour le Ni et pour le Zn sont représentées dans les Figures 4-23 et 4-24, respectivement. Après 24 h de contact (durée choisie à partir de l'étude de la cinétique de sorption) entre le matériau sorbant et la solution contaminée en Ni et Zn, l'équilibre ne semble pas être atteint.

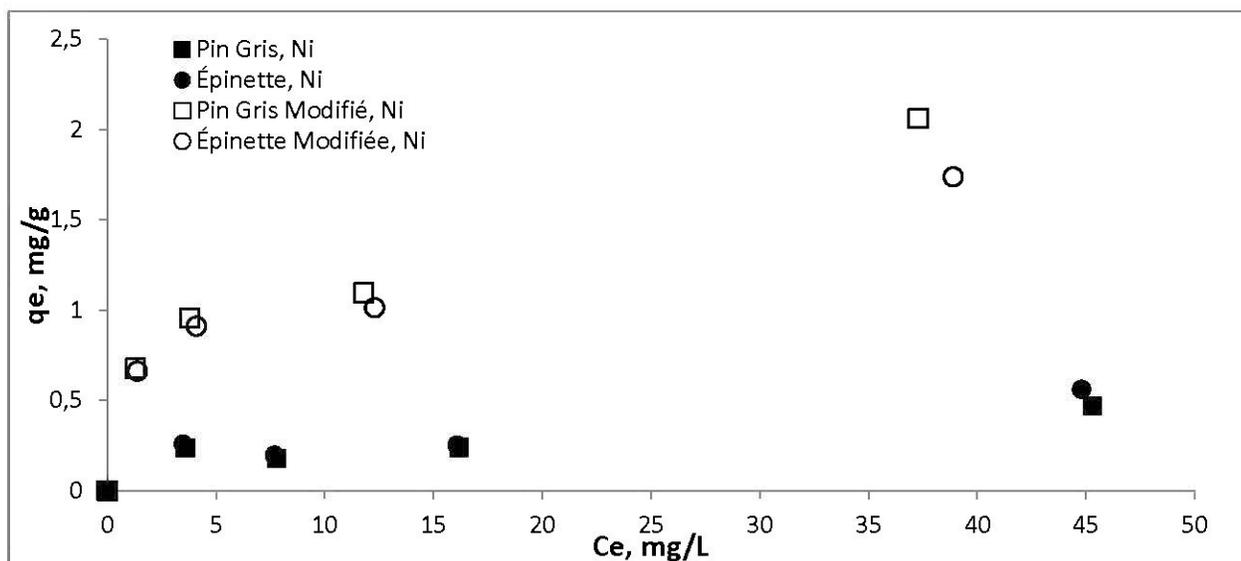


Figure 4-23 : Isothermes de sorption du Ni par les résidus de bois, avant et après la modification

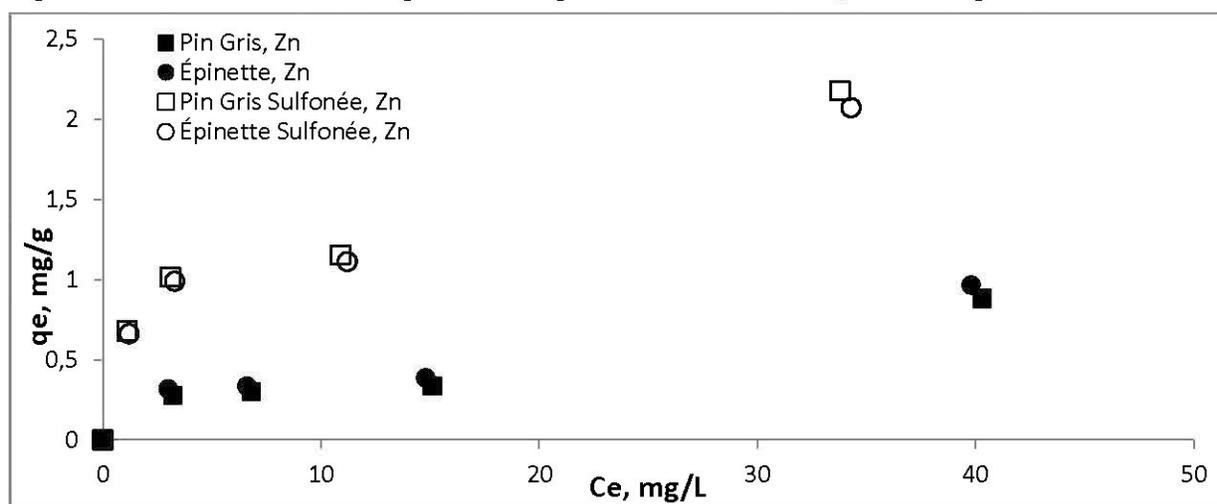


Figure 4-24 : Isothermes de sorption du Zn par les résidus de bois, avant et après la modification

Toutefois, comme on peut le voir dans les Figures 4-23 et 4-24, les quantités de Ni et Zn adsorbés par l'unité de masse de sorbant sont supérieures dans le cas des matériaux modifiés comparativement aux matériaux non modifiés. Les paramètres calculés selon les modèles de Langmuir et Freundlich ainsi que les coefficients R^2 sont présentés dans le Tableau 4.12.

Tableau 4.12 : Paramètres calculés selon les modèles de Langmuir et Freundlich pour la sorption du Ni et du Zn par les résidus de bois broyés et leurs produits de modification

Sorbant	M(II)	Langmuir			Freundlich		
		q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f (mg/g)	n	R^2
Pin gris	Ni	0,59	0,068	0,85	0,126	0,296	0,61
Épinette	Ni	0,73	0,056	0,76	0,131	0,324	0,60
Pin gris modifiée	Ni	2,33	0,150	0,93	0,607	0,310	0,93
Épinette modifiée	Ni	1,92	0,180	0,96	0,593	0,272	0,94
Pin gris	Zn	1,25	0,044	0,63	0,139	0,442	0,79
Épinette	Zn	1,33	0,050	0,68	0,167	0,420	0,79
Pin gris modifiée	Zn	2,44	0,171	0,93	0,657	0,313	0,93
Épinette modifiée	Zn	2,33	0,168	0,93	0,626	0,3124	0,93

Selon ces résultats, pour les quatre matériaux évalués, le modèle de Langmuir semble le mieux corréler les résultats expérimentaux quant à la rétention du Ni. À son tour, le modèle de Freundlich semble le mieux corréler les résultats expérimentaux quant à la rétention du Zn par les matériaux non modifiés, tandis que les données expérimentales de rétention du Zn par les matériaux modifiés semblent aussi bien expliquées par les deux modèles théoriques.

La quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complet monocouche, q_{\max} , obtenues par l'interprétation des données expérimentales (modèle de Langmuir), montre une capacité de rétention du Ni et du Zn de l'épinette légèrement supérieure au pin gris. La capacité de rétention du pin gris est 212 % plus élevée pour le Zn par rapport au Ni, tandis que la capacité de rétention de l'épinette est 181 % plus élevée pour le Zn par rapport au Ni. La modification chimique permet donc de doubler la capacité des sorbants de retenir les deux contaminants. Dans le cas du pin gris, sa capacité de retenir le Ni passe de 0,591 mg/g à 2,327 mg/g, ce qui représente une augmentation de 4 fois. La corrélation des données expérimentales de sorption du Ni, par les

résidus de bois broyés, avant et après la modification, avec le modèle de Langmuir est présentée dans la Figure 4-25, tandis que la Figure 4-26 présente la corrélation des données expérimentales de sorption du Zn, par les résidus de bois broyés, avant et après la modification chimique, avec le modèle de Freundlich.

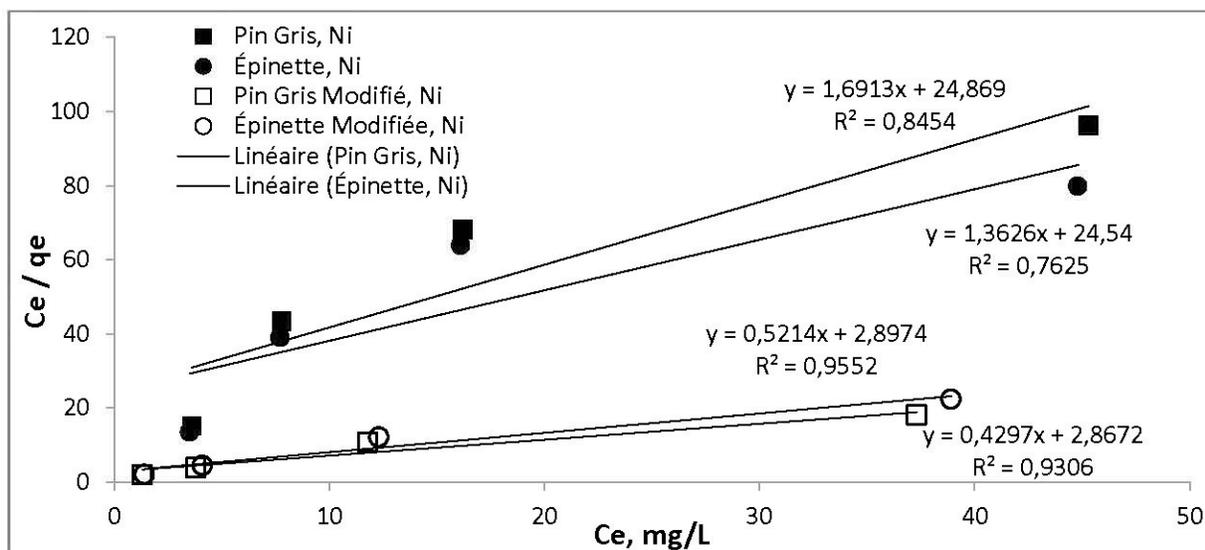


Figure 4-25 : Modèle de Langmuir de la sorption du Ni par les résidus de bois broyés avant et après leur modification

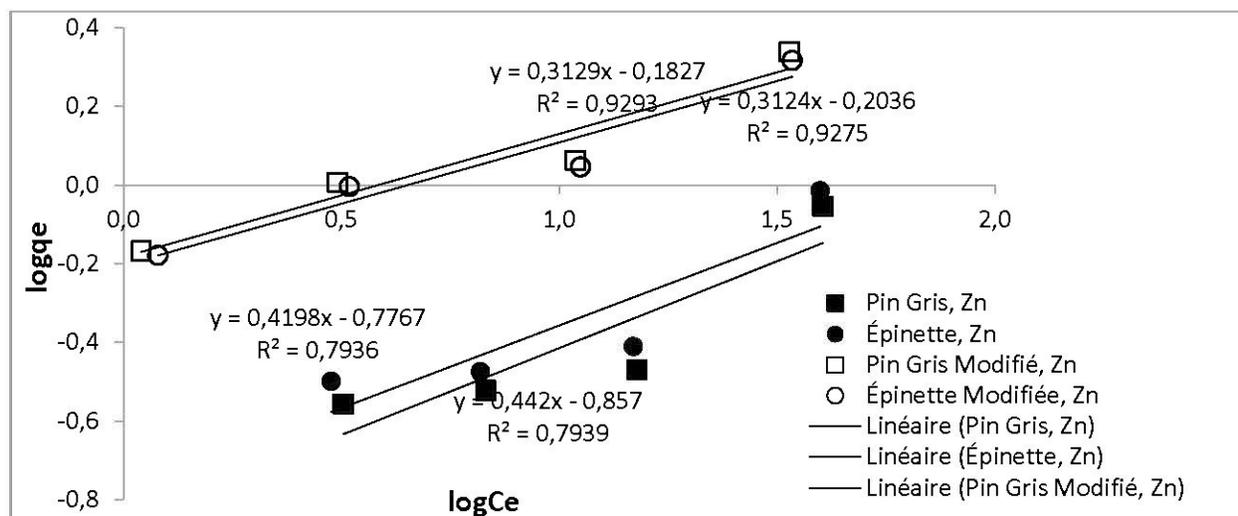


Figure 4-26 : Modèle de Freundlich de la sorption du Zn par les résidus de bois broyés avant et après leur modification

Le paramètre b , obtenu selon le modèle de Langmuir, permet de calculer la valeur du paramètre d'équilibre R_L , qui indique une absorption favorable ($0 < R_L < 1$). La valeur du R_L diminue avec l'augmentation de la concentration des métaux.

Tableau 4.13 : Valeurs pour le paramètre d'équilibre R_L de la sorption du Ni et du Zn par les résidus de bois avant et après leur modification

C_i , mg/L		5	10	20	50
Pin Gris	R_L , Ni	0,754	0,628	0,458	0,236
	R_L , Zn	0,832	0,732	0,575	0,337
Épinette	R_L , Ni	0,788	0,672	0,506	0,272
	R_L , Zn	0,813	0,707	0,543	0,309
Pin Gris Modifié	R_L , Ni	0,581	0,434	0,277	0,123
	R_L , Zn	0,560	0,413	0,258	0,115
Épinette Modifiée	R_L , Ni	0,536	0,390	0,242	0,104
	R_L , Zn	0,564	0,418	0,262	0,177

Les cinétiques de sorption du Ni et du Zn par les résidus de résineux broyés avant et après la modification sont présentées dans les Figures 4-27 et 4-28. L'équilibre semble atteint après 2 h pour la rétention du Ni et du Zn par les sciures sans modification chimique et après 48 h pour la rétention du Ni et du Zn par les sciures modifiées.

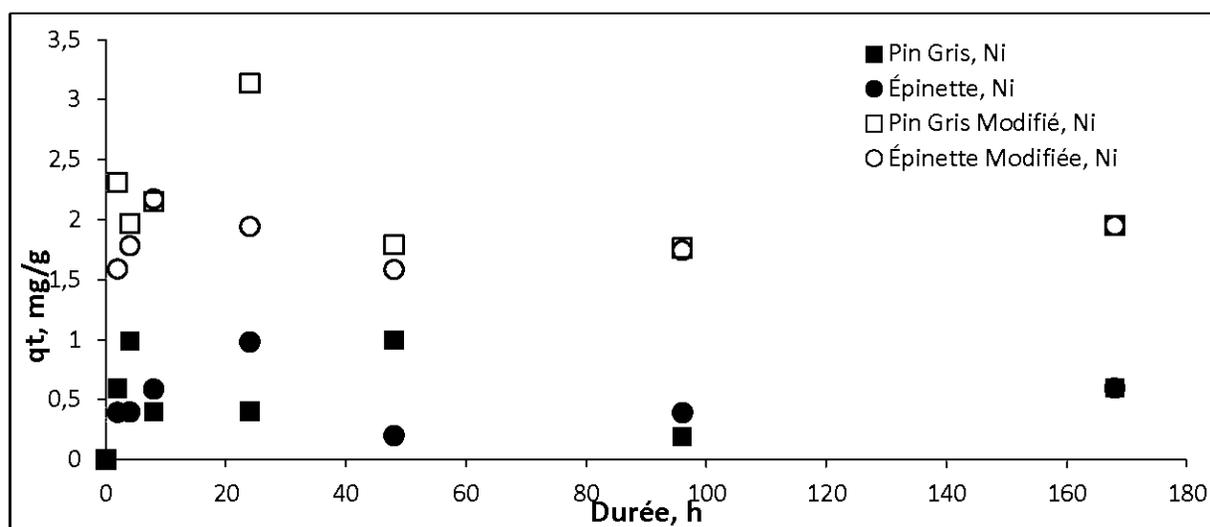


Figure 4-27 : Cinétique de sorption du Ni par les résidus de résineux avant et après leur modification

Les valeurs de q_e , selon les graphiques de cinétique, sont d'environ 2 mg/g pour le Ni et 1,5 mg/g pour le Zn retenus par les résidus modifiés tandis que dans le cas des résidus sans modification chimique, les valeurs de q_e sont d'environ 0,5 mg/g pour le Ni et le Zn. Ces valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs obtenues par calcul (modèle de Langmuir) à partir de données des isothermes de sorption, dans le cas du Zn.

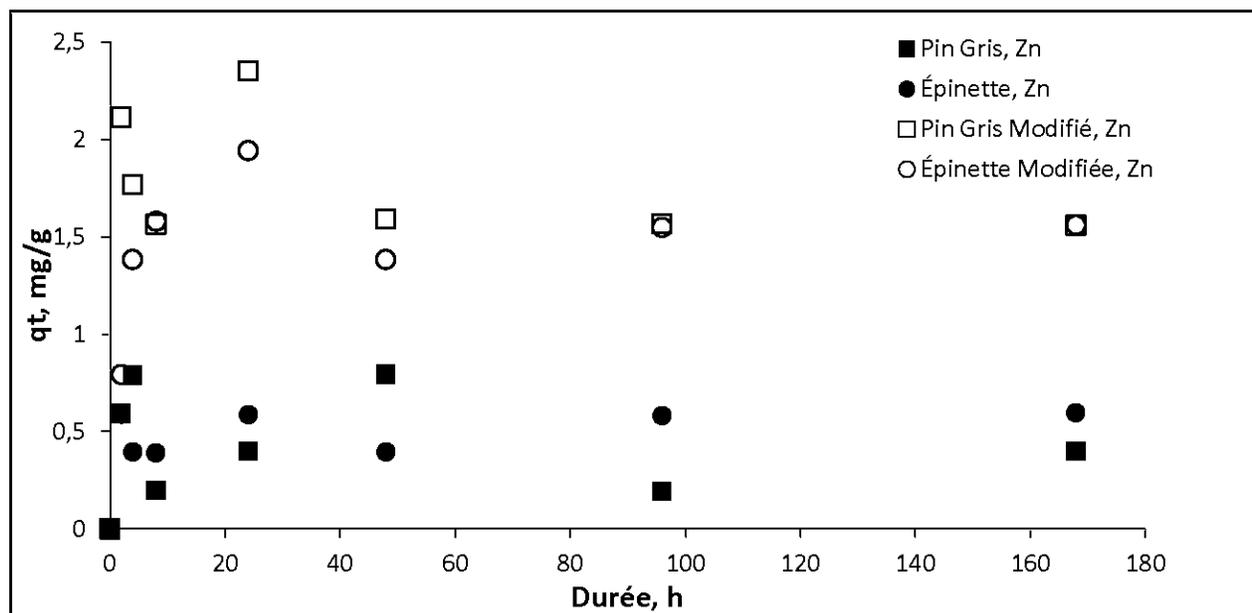


Figure 4-28 : Cinétique de sorption du Zn par les résidus de résineux avant et après leur modification

L'interprétation des résultats expérimentaux pour la cinétique de sorption du Ni et du Zn par les résidus de résineux et ses produits de modification chimique permet obtenir la série de coefficients R^2 présentés dans le Tableau 4.14.

Tableau 4.14 : Valeurs de R^2 pour la cinétique du Ni et du Zn retenus par les résidus de résineux avant et après leur modification

	Pin gris		Épinette		Pin gris modifié		Épinette modifié	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
Cinétique de pseudo ordre 1	-	-	0,28	0,25	-	0,00	-	0,08
Cinétique de pseudo ordre 2	-	-	0,41	0,28	-	-	-	0,01
Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	0,58	0,78	0,76	0,98	0,99	-	0,99	0,99

Selon les valeurs de R^2 , la sorption du Ni et du Zn par les résidus de résineux (pin gris et épinette) avant et après la modification chimique est mieux décrite par l'équation de la cinétique de pseudo ordre 2, chemisorption. La corrélation des résultats expérimentaux avec le modèle théorique est présentée dans les Figures 4-29 et 4-30, alors que les valeurs de k_3 et q_e sont présentées dans le Tableau 4.15.

Tableau 4.15 : Paramètres de la cinétique de sorption du Ni et du Zn par les sciures de résineux

Paramètres	Pin gris		Épinette		Pin gris modifié		Épinette modifiée	
	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn	Ni	Zn
Constante de vitesse pour la chemisorption, k_3	0,373	1,742	0,132	0,314	0,474	-	0,249	6,744
Quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g), q_e	0,43	0,33	0,54	0,60	1,91	-	1,91	1,56

Les valeurs pour la quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g), q_e , calculées, se rapprochent des valeurs estimées à partir des graphiques des cinétiques. La corrélation des données expérimentales avec l'équation de la cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) pour le Ni et pour le Zn, respectivement, est présentée dans les Figures 4-29 et 4-30.

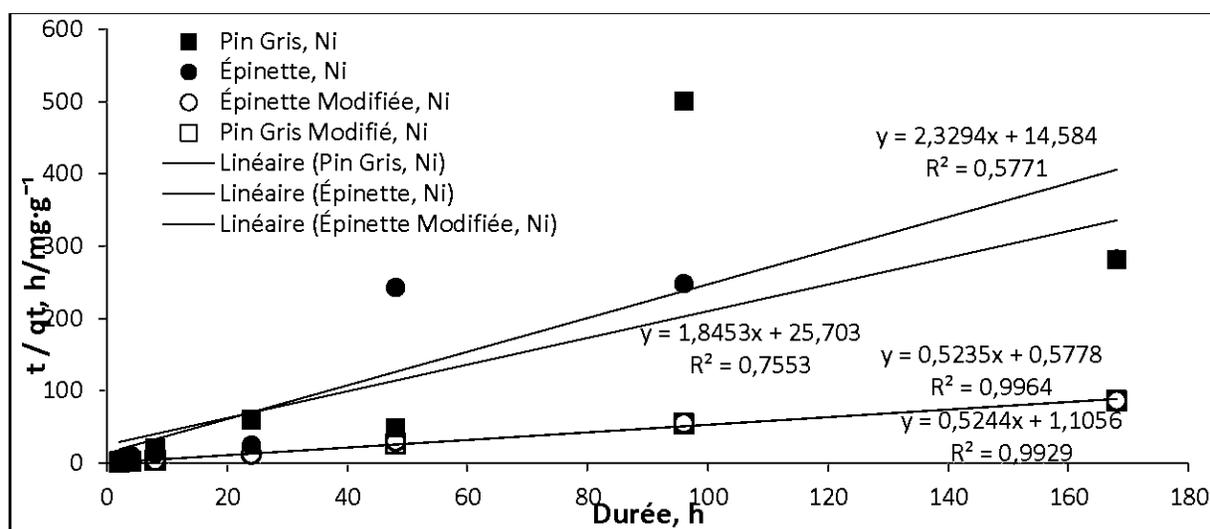


Figure 4-29 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Ni par les résidus de résineux

De plus, les équations de diffusion ont été vérifiées pour les sciures de résineux. Ainsi, il a été trouvé que les valeurs des coefficients de corrélation sont négatives pour les deux modèles, ce qui signifie que les phénomènes de diffusion n'expliquent pas la cinétique de rétention des métaux Ni et Zn.

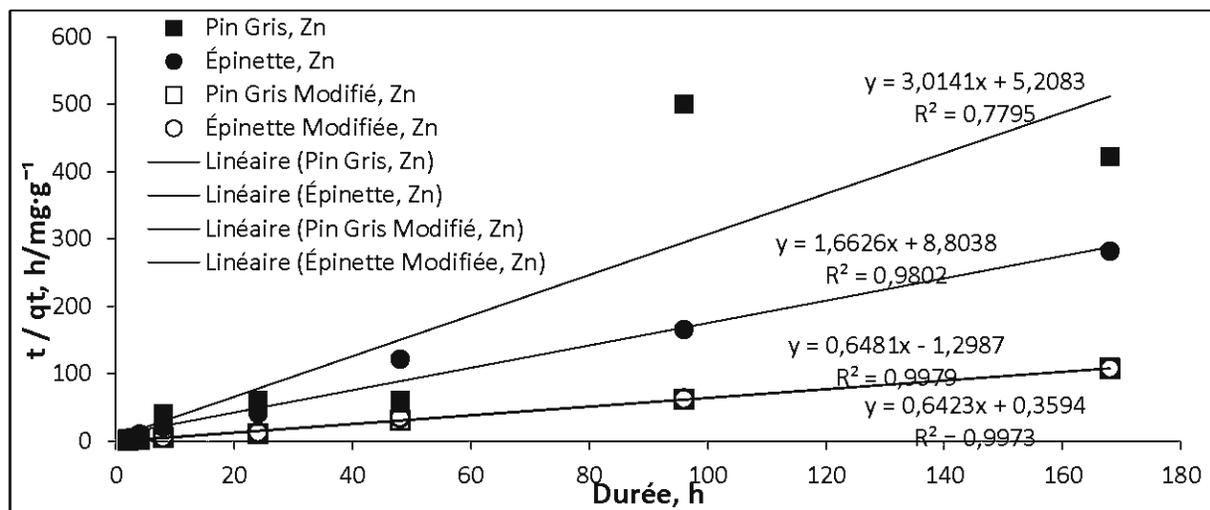


Figure 4-30: Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Zn par les résidus de résineux

Les résidus de résineux, modifiés ou non, ont rapidement acidifié l'eau. Le pH de la solution s'est stabilisé autour de 4,5. Ce phénomène indique le relâchement des protons (H^+) par les résidus, pour échanger avec les cations Ni^{2+} et Zn^{2+} .

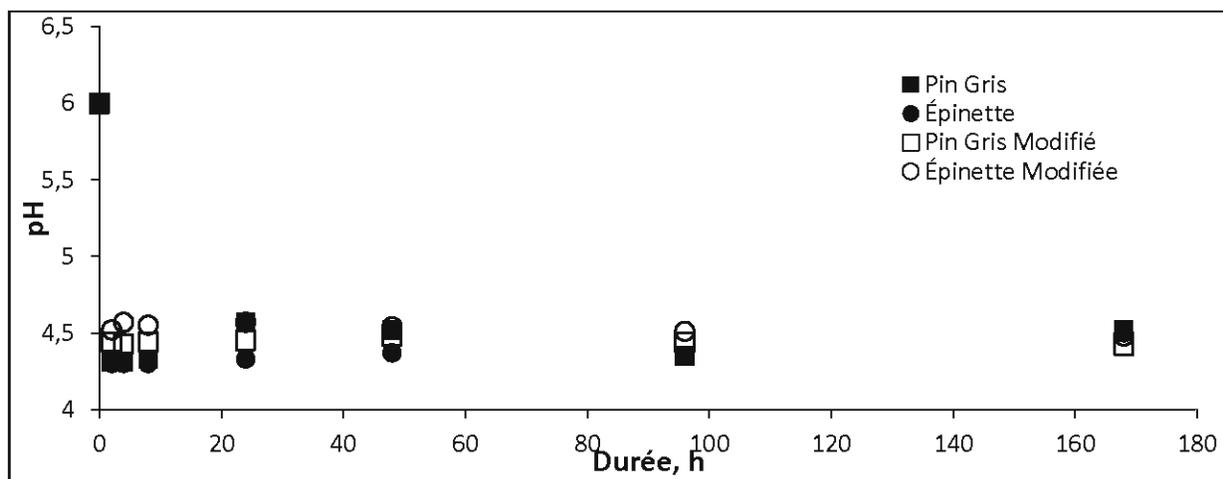


Figure 4-31 : Variation du pH de la solution contenant 50 mg/L Ni et 50 mg/L Zn en contact avec les résidus de bois avant et après leur modification, rapport solide :

liquide de 0,50 g : 100 mL

La modification par sulfonation a été déjà réalisée, à partir des copeaux broyés de genévrier (espèce de conifère), dans le but de traiter le Cd (II) (Shin & Rowell, 2005). La quantité de Cd (II) adsorbée pour un recouvrement complet monocouche, q_{\max} , a été de 0,15 mmol Cd (II) /g matériau modifié et de 0,025 mmol Cd (II) /g matériau non modifié. Les essais ont été réalisés à pH=5, alors que le pH final de la solution traitée a été de 4,4 à 4,8 pour le matériau modifié et de 4,6 à 5,0 pour le matériau non modifié. Ainsi, le matériau modifié a acidifié davantage l'eau. L'interprétation des résultats expérimentaux selon les modèles de Langmuir et Freundlich a donné des faibles coefficients de corrélation et la cinétique identifiée a été de pseudo-ordre deux (Shin & Rowell, 2005).

Aucune étude de sulfonation des résidus de bois pour traiter le Ni et le Zn n'a été trouvée.

La sulfonation des copeaux broyés de pin gris et d'épinette dans le but de traiter le Ni et le Zn (cations divalents) à pH=6 a donné des valeurs pour le q_{\max} de 0,032 à 0,040 mmol Ni / g pin gris sulfoné et de 0,032 à 0,033 mmol Ni / g épinette sulfonée. Pour le Zn, les résultats de q_{\max} ont été de 0,037 mmol Zn / g pin gris sulfoné et de 0,024 à 0,036 mmol Zn / g épinette sulfonée. La valeur du pH final de la solution (4,5 unités, selon la Figure 4-29) exclut la précipitation du Ni et du Zn à partir de la solution de concentration initiale de 50 mg/L Ni et 50 mg/L Zn. Le mécanisme d'enlèvement du Ni et du Zn pourrait être l'échange cationique, H^+ pour Ni^{2+} et Zn^{2+} , ce qui concorde avec la diminution du pH.

4.4 Isothermes et cinétiques de sorption pour la résine Dowex C-211

Les isothermes de sorption du Ni et du Zn par la résine échangeuse d'ions Dowex C-211 en forme H^+ sont présentés à la Figure 4-32.

L'enlèvement du Zn semble légèrement meilleur que celui du Ni.

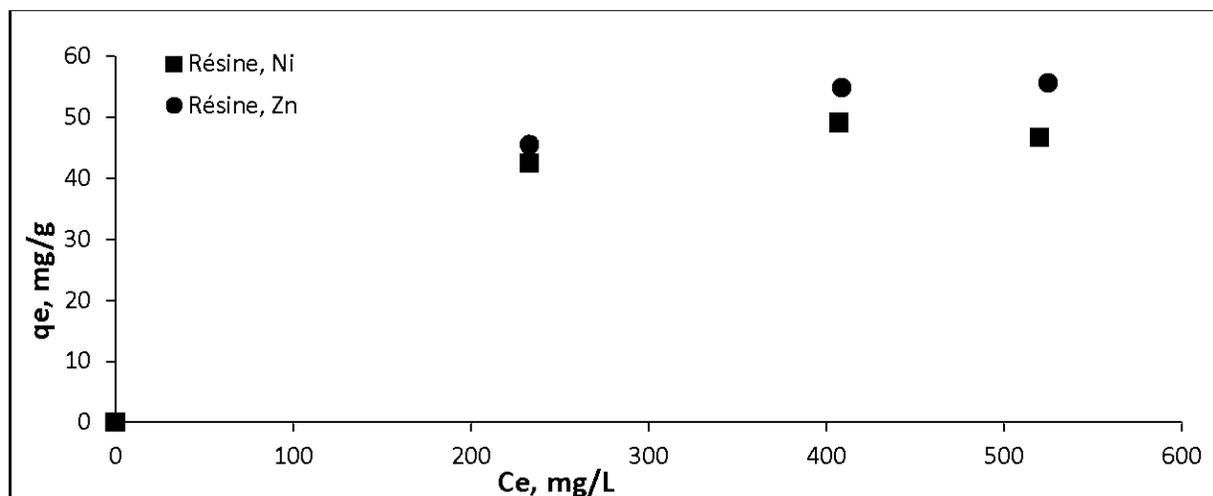


Figure 4-32 : Isothermes de sorption du Ni et du Zn par la résine Dowex C-211

Les données expérimentales présentées ci-dessus ont été analysées selon les modèles de Langmuir et Freundlich. Les paramètres calculés selon ces deux modèles sont indiqués dans le Tableau 4.16.

Tableau 4.16 : Paramètres modèle de Langmuir et Freundlich

M(II)	Langmuir			Freundlich		
	q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2	k_f (mg/g)	n	R^2
Ni	51,8	0,023	0,98	19,552	0,145	0,64
Zn	68,0	0,009	0,99	11,071	0,216	0,94

Selon les valeurs de R^2 , le modèle de Langmuir décrit le mieux l'adsorption des deux métaux à l'étude.

La quantité de métal adsorbé pour un recouvrement complet monocouche, q_{\max} , est de 51,8 mg/g Ni et de 68,0 mg/g Zn. Les valeurs de q_{\max} obtenues par l'interprétation visuelle de la Figure 4-30 se rapprochent des valeurs calculées selon le modèle de Langmuir. Ces valeurs sont de 49 mg/g pour le Ni et de 56 mg/g pour le Zn. De plus, le paramètre d'équilibre R_L indique une sorption favorable ($0 < R_L < 1$). La valeur de ce paramètre est de 0,062 pour le Ni et de 0,139 pour le Zn; pour une concentration initiale de 650 mg/L Ni et 650 mg/L Zn.

La cinétique de sorption du Ni et du Zn par la résine échangeuse d'ions Dowex C-211 en forme H^+ est présentée dans la Figure 4-33. L'équilibre est rapidement atteint (après juste 2h de contact entre la solution contaminée en Ni et Zn et le résine). Les quantités de métal adsorbé par unité de

masse de sorbant à l'équilibre q_e , selon le graphique de cinétique, sont d'environ 50 mg/g pour le Zn et d'environ 30 mg/g pour le Ni.

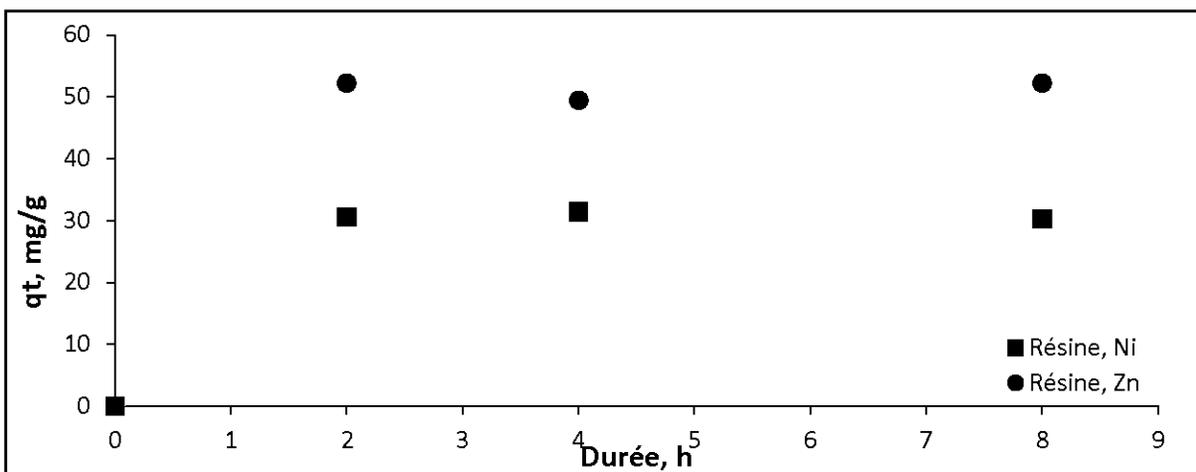


Figure 4-33 : Cinétiques de sorption du Ni et du Zn par la résine Dowex C-211

L'interprétation des résultats expérimentaux des cinétiques de sorption du Ni et du Zn par la résine échangeuse d'ions Dowex C-211 en forme H^+ permet obtenir la série de coefficients de corrélation présentés dans le Tableau 4.17.

Tableau 4.17 : Valeurs de R^2 pour la cinétique du Ni et du Zn retenus par la résine Dowex C-211

	Ni	Zn
Cinétique de pseudo ordre 1	0,45	0,53
Cinétique de pseudo ordre 2	0,43	0,91
Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	0,96	0,99

Selon les valeurs de R^2 , la sorption du Ni et du Zn par la résine Dowex C-211 est mieux décrite par l'équation de la cinétique de pseudo ordre 2, chemisorption.

La corrélation des résultats expérimentaux avec le modèle mathématique est présentée dans la Figure 4-34, alors que les valeurs pour la constante d'équilibre (k_3) et pour la quantité de métal absorbée par unité de masse de sorbant à l'équilibre (q_e) sont présentées dans le Tableau 4.18.

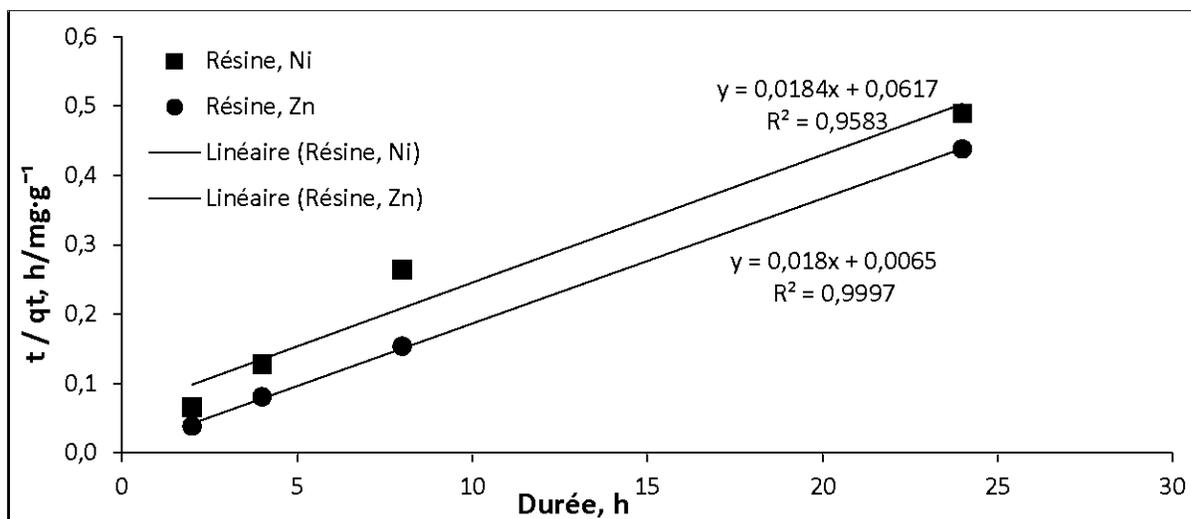


Figure 4-34 : Cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption) du Ni et du Zn par la résine

La constante de vitesse pour la chemisorption, k_3 , est dix fois plus grande pour le Zn que pour le Ni tandis que les quantités de Ni et Zn adsorbés par l'unité de masse de sorbant à l'équilibre sont semblables.

Les quantités de Ni et de Zn retenus par la résine, résultant des graphiques et des modèles mathématiques, sont mieux corrélés pour le Zn que pour le Ni.

Tableau 4.18 : Paramètres de la cinétique de chemisorption du Ni et du Zn par la résine

	Ni	Zn
Constante de vitesse pour la chemisorption, k_3	0,005	0,050
Quantité de métal adsorbé par unité de masse de sorbant à l'équilibre (mg/g), q_e	54,4	55,6

Les équations de diffusion [3-9] et [3-10] ont été vérifiées pour le Ni et pour le Zn retenues par la résine échangeuse d'ions Dowex C-211 en forme H^+ .

L'étape limitante de vitesse semble la diffusion interne de l'ion.

La corrélation des résultats expérimentaux avec le modèle théorique est présentée dans la Figure 4-35. Les coefficients de diffusion interne (k_d) sont de 0,2332 pour le Ni et de 0,3495 pour le Zn.

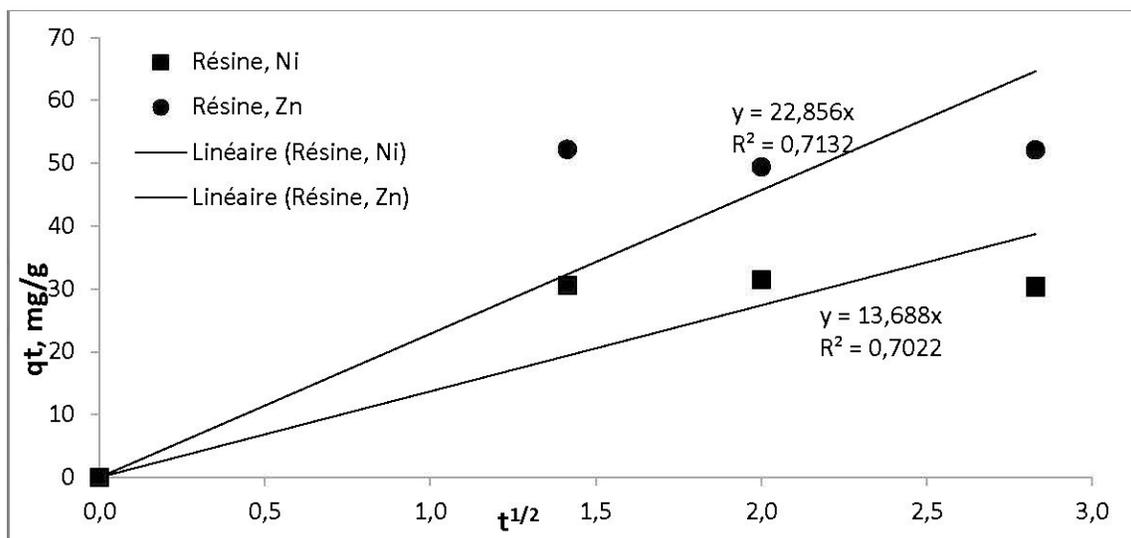


Figure 4-35 : Équations de diffusion externe du Ni et du Zn retenus par la résine

Après 2 h de contact entre la solution contaminée en Ni et Zn et la résine échangeuse d'ions Dowex C-211 en forme H^+ , le pH de la solution diminue de 6,0 à 2,2 unités et se stabilise par la suite autour de cette valeur, tel que montré dans la Figure 4-36.

La résine acidifie fortement l'eau par l'échange des protons (ions H^+) contre du Zn^{2+} et du Ni^{2+} . Un traitement pour le Ni et le Zn en utilisant la résine échangeuse d'ions Dowex C-211 en forme H^+ demandera un ajustement du pH afin de se conformer aux exigences de la Directive 019 sur l'industrie minière.

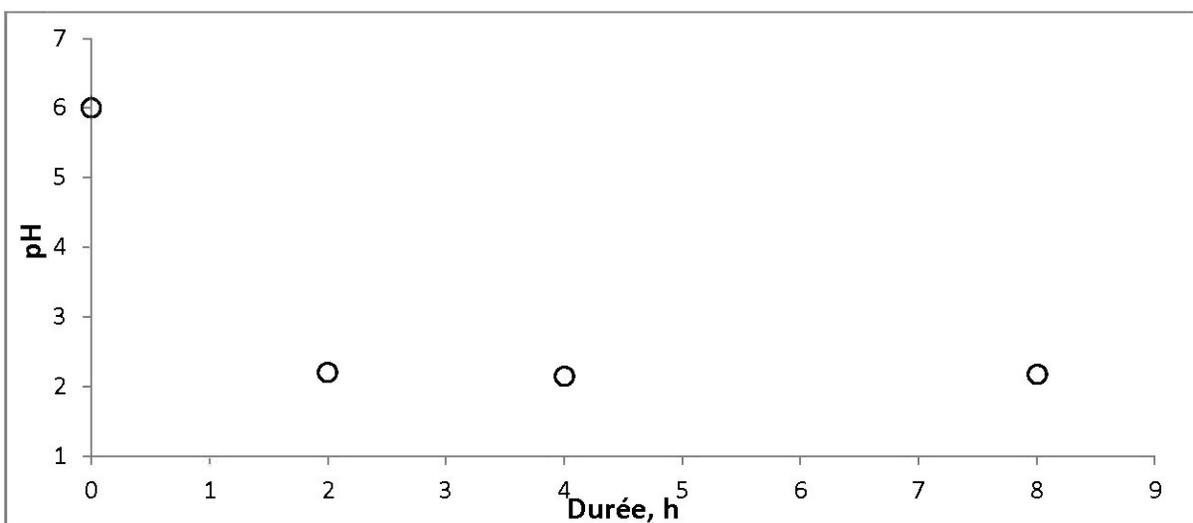


Figure 4-36 : Variation du pH de la solution contenant 650 mg/L Ni et 650 mg/L Zn en contact avec la résine Dowex C-211, rapport solide : liquide de 0,50g solide : 100 mL liquide

4.5 Analyse comparative des matériaux

Une analyse comparative des données obtenues pour la sorption du Ni et du Zn par des matériaux modifiés et non modifiés est présentée aux Tableaux 4.19 et 4.20.

La calcination modifie les propriétés de sorption en surface de la dolomite. Les données expérimentales sont mieux corrélées avec le modèle de Freundlich pour la sorption du Ni et du Zn par la dolomite non modifiée, tandis que les données expérimentales de la sorption du Ni et du Zn par la dolomite modifiée sont mieux corrélées avec le modèle de Langmuir. La surface de sorption de la dolomite est hétérogène et les sites actifs ont une distribution exponentielle. Par calcination, cette surface devient homogène, avec des sites de sorption identiques qui retiennent seulement un ion / site (monocouche), indépendantes énergétiquement et stériquement de la quantité adsorbée (Garcia-Mendieta *et al.*, 2009; Jha *et al.*, 2006; Uncun *et al.*, 2009).

Les résultats montrent que la performance d'enlèvement du Ni et du Zn de la dolomite est améliorée par calcination. L'efficacité augmente de 1 mg/g Ni et 1 mg/g Zn, pour la dolomite non modifiée, à 3,2 – 4,8 mg/g Ni et 8,8 – 12,2 mg/g Zn, pour la dolomite modifiée. La cinétique de sorption du Ni par la dolomite est mieux corrélée avec l'équation de pseudo-ordre 1 tandis que la cinétique de sorption du Zn par la dolomite est mieux corrélée avec l'équation de pseudo-ordre 2. L'étape limitante de vitesse semble la diffusion externe de l'ion. Même si la dolomite calcinée est un matériau fortement basique comparativement à la dolomite non modifiée, due aux faibles quantités utilisées dans les essais de sorption, le pH à l'équilibre diffère de seulement 0,3 unités, soit 7,5 pour la dolomite et 7,8 pour la dolomite calcinée.

À l'opposé, les résidus de conifère (pin gris et épinette) montrent une faible amélioration de leur capacité d'enlèvement du Ni et du Zn par sulfonation. L'efficacité d'enlèvement du Ni par le pin gris augmente de 0,43 – 0,6 mg/g avant la modification à 1,91 – 2,33 mg/g après la modification. Dans le cas de l'épinette, l'efficacité d'enlèvement du Ni augmente de 0,54 – 0,73 mg/g avant la modification à 1,91 – 2,00 mg/g après la modification. Le Zn semble mieux retenu que le Ni par les deux matériaux non modifiés. L'efficacité d'enlèvement du Zn par le pin gris augmente de 0,33 – 1,25 mg/g avant la modification à 1,6 – 2,44 mg/g après la modification.

Dans le cas de l'épinette, l'efficacité d'enlèvement du Zn augmente de 0,5 – 1,33 mg/g avant la modification à 1,56 – 2,33 mg/g après la modification. L'écart entre l'efficacité d'enlèvement du Ni versus le Zn par le pin gris et l'épinette est diminué par sulfonation. Les données de sorption

sont mieux corrélées avec le modèle de Langmuir, tandis que les données de cinétique sont le mieux corrélées avec l'équation de cinétique de pseudo-ordre 2 (chemisorption). Les matériaux non modifiés acidifient davantage l'eau comparativement aux matériaux modifiés. Néanmoins, pour les deux types de matériaux, le pH final de l'eau est acide (4,3 unités de pH pour les matériaux non modifiés et 4,5 unités de pH pour les matériaux modifiés).

Parmi les matériaux utilisés dans la présente étude, les cendres présentent de très bonnes capacités d'enlèvement du Ni et du Zn, même sans modification. La capacité de sorption de la cendre de Boralex est de 15,8 – 33,7 mg/g pour le Ni et de 53 – 75,8 mg/g pour le Zn. La cendre de Wood Ash Industries présente de meilleures capacités de sorption comparativement à la cendre de Boralex : 28 – 37 mg/g pour le Ni et 75 – 77,5 mg/g pour le Zn. Le pH à l'équilibre est de 6,8 pour tous les essais de sorption utilisant les deux cendres. La différence dans la capacité de sorption pourrait être corrélée avec un contenu plus élevé en matière organique de la cendre de Wood Ash Industries. Pour les deux cendres, le Zn est mieux retenu que le Ni. Par modification, les capacités d'enlèvement du Ni et du Zn des cendres ont été beaucoup améliorées.

Pour l'enlèvement du Ni, il n'y a pas de différence remarquable entre les deux cendres modifiées : 105 – 157 mg/g pour la cendre de Boralex et 106 – 200 mg/g pour la cendre de Wood Ash Industries. À l'opposé, la cendre de Boralex modifiée semble mieux retenir le Zn (224-294 mg/g) comparativement à la cendre de Wood Ash Industries (159 – 224 mg/g). Les essais de cinétique montrent des résultats plus faibles d'enlèvement du Ni et du Zn par les cendres modifiées ou non modifiées. Le pH à l'équilibre est légèrement supérieur dans le cas des essais utilisant les produits de modification des cendres (7,1 unités pour la cendre de Wood Ash Industries et 7,2 unités pour la cendre de Boralex). Ces valeurs sont expliquées par les faibles quantités des matériaux utilisées pour les essais de sorption. Les données de sorption sont le mieux corrélées avec le modèle de Langmuir et les données de cinétique sont le mieux corrélées avec l'équation de cinétique de pseudo-ordre 2 (chemisorption). L'étape limitante de vitesse semble la diffusion interne de l'ion. La modification chimique améliore fortement la capacité de sorption pour le Ni et le Zn, mais il y a un coût qui y est associé. Les matériaux non modifiés présentent eux aussi des bonnes capacités d'enlèvement pour le Ni et le Zn. Pour justifier la modification, il faut évaluer la stabilité / lixiviation des contaminants et la possibilité de récupérer les métaux, dans le cas des cendres, tandis que dans le cas des cendres modifiées il faut évaluer la possibilité de récupérer les métaux et de réutiliser le matériau sorbant.

Tableau 4.19 : Tableau sommaire des résultats pour la sorption du Ni sur les quatre matériaux (dolomite, cendres volantes, résidus de bois et la résine), avant et après modification

Matériau	Isothermes			Cinétique					
	Modèle	q_{\max} (mg/g)		Modèle	q_e (mg/g)		Temps pour atteindre l'équilibre	pH à l'équilibre	Étape limitant de vitesse
		Calcul	Graphique		Calcul	Graphique			
Dolomite	Freundlich	–	1,0	–	–	0,9	2h	7,5	–
Dolomite calcinée	Langmuir	4,7	4,8	cinétique de pseudo ordre 1	4,7	3,2	8h	7,8	diffusion externe de l'ion
Pin gris	Langmuir	0,59	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	0,43	0,6	2h	4,3	–
Pin gris sulfoné	Langmuir	2,33	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	1,91	2,0	48h	4,5	–
Épinette	Langmuir	0,73	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	0,54	0,6	2h	4,3	–
Épinette sulfonée	Langmuir	1,92	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	1,91	2,0	48h	4,5	–
Cendre B	Langmuir	33,7	25	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	16,7	15,8	2h	6,8	diffusion interne de l'ion
Produit B	Langmuir	–	105	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	159	157	96h	7,2	diffusion interne de l'ion
Cendre W	Langmuir	37,0	35	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	29,1	28	2h	6,8	diffusion interne de l'ion
Produit W	Langmuir	200	124	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	110	106	96h	7,1	diffusion interne de l'ion
Résine	Langmuir	51,8	49	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	54,4	30	2h	2,2	diffusion interne de l'ion

Tableau 4.20 : Tableau sommaire des résultats pour la sorption du Zn sur les quatre matériaux (dolomite, cendres volantes, résidus de bois et la résine), avant et après modification

Matériau	Isothermes			Cinétique					
	Modèle	q_{\max} (mg/g)		Modèle	q_e (mg/g)		Temps pour atteindre l'équilibre	pH à l'équilibre	Étape limitant de vitesse
		Calcul	Graphique		Calcul	Graphique			
Dolomite	Freundlich	–	1,0	–	–	0	–	7,5	–
Dolomite calcinée	Langmuir	12,2	8,8	cinétique de pseudo ordre 2	9,1	11,7	24h	7,8	diffusion externe de l'ion
Pin gris	Freundlich	1,25	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	0,33	0,5	2h	4,3	–
Pin gris sulfoné	Freundlich	2,44	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	–	1,6	48h	4,5	–
Épinette	Freundlich	1,33	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	0,60	0,5	2h	4,3	–
Épinette sulfonée	Freundlich	2,33	–	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	1,56	1,6	48h	4,5	–
Cendre B	Langmuir	–	53	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	75,8	–	2h	6,8	diffusion interne de l'ion
Produit B	Langmuir	294	255	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	227	224	96h	7,2	diffusion interne de l'ion
Cendre W	Langmuir	77,5	75	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	–	–	2h	6,8	diffusion interne de l'ion
Produit W	Langmuir	159	160	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	232	224	96h	7,1	diffusion interne de l'ion
Résine	Langmuir	68,0	56	cinétique de pseudo ordre 2 (chemisorption)	55,6	52	2h	2,2	diffusion interne de l'ion

Des essais de sorption ont été aussi réalisés pour une résine échangeuse d'ions, Dowex C-211, en forme H^+ , dans le but de positionner les matériaux utilisés dans le cadre de cette étude. Tout comme dans le cas des matériaux étudiés, le Zn est mieux retenu que le Ni (52 – 68 mg/g Zn versus 30 – 54,4 mg/g Ni en présence). Les données de sorption sont mieux corrélées avec le modèle Langmuir et les données de cinétique sont mieux corrélées avec l'équation de cinétique de pseudo-ordre 2 (chemisorption). L'étape limitante de vitesse semble la diffusion interne de l'ion. L'équilibre est rapidement atteint (2 h). La résine acidifie fortement l'eau (2,2 unités de pH à l'équilibre), même si les quantités de résine utilisées pour les essais de sorption ont été aussi faibles que dans le cas des autres matériaux de la présente étude.

Une cinétique rapide peut être un avantage dans le traitement de l'eau. De ce point de vue, les matériaux non modifiés atteignent l'équilibre avec la solution contaminée en Ni et Zn aussi rapidement que la résine (2 h) mais pour des capacités de sorption plus faibles. Par contre, la cendre de Boralex montre une capacité de sorption du Zn légèrement supérieure à la résine (53 – 75,8 mg/g versus 52 – 68 mg/g). Dans le cas des matériaux modifiés, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est supérieur à celui des matériaux non-modifiées. Pour pouvoir comparer avec la résine, on présente les capacités de sorption après 2h de contact entre le sorbant (matériau modifié) et la solution contaminée en Ni et Zn : 1,92 mg/g Ni et 2,95 mg/g Zn pour la dolomite calcinée; 53,36 mg/g Ni et 122,69 mg/g Zn pour la cendre de Wood Ash Industries modifiée; 78,81 mg/g Ni et 127,76 mg/g Zn pour la cendre de Boralex modifiée.

Plusieurs facteurs peuvent expliquer la cinétique plus lente des matériaux modifiés : la présence de plusieurs catégories de sites de sorption ayant des affinités de sorption différentes, la diffusion lente dans les micropores, l'augmentation de la charge positive de la surface après la sorption des cations la précipitation en surface, et/ ou la force ionique élevée de la solution (Jeon et al., 2003).

La Figure 4-37 résume le pH à l'équilibre, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre et la capacité de sorption pour des matériaux modifiés et non modifiés et de la résine, traitant un effluent de pH=6, contaminé en Ni et Zn.

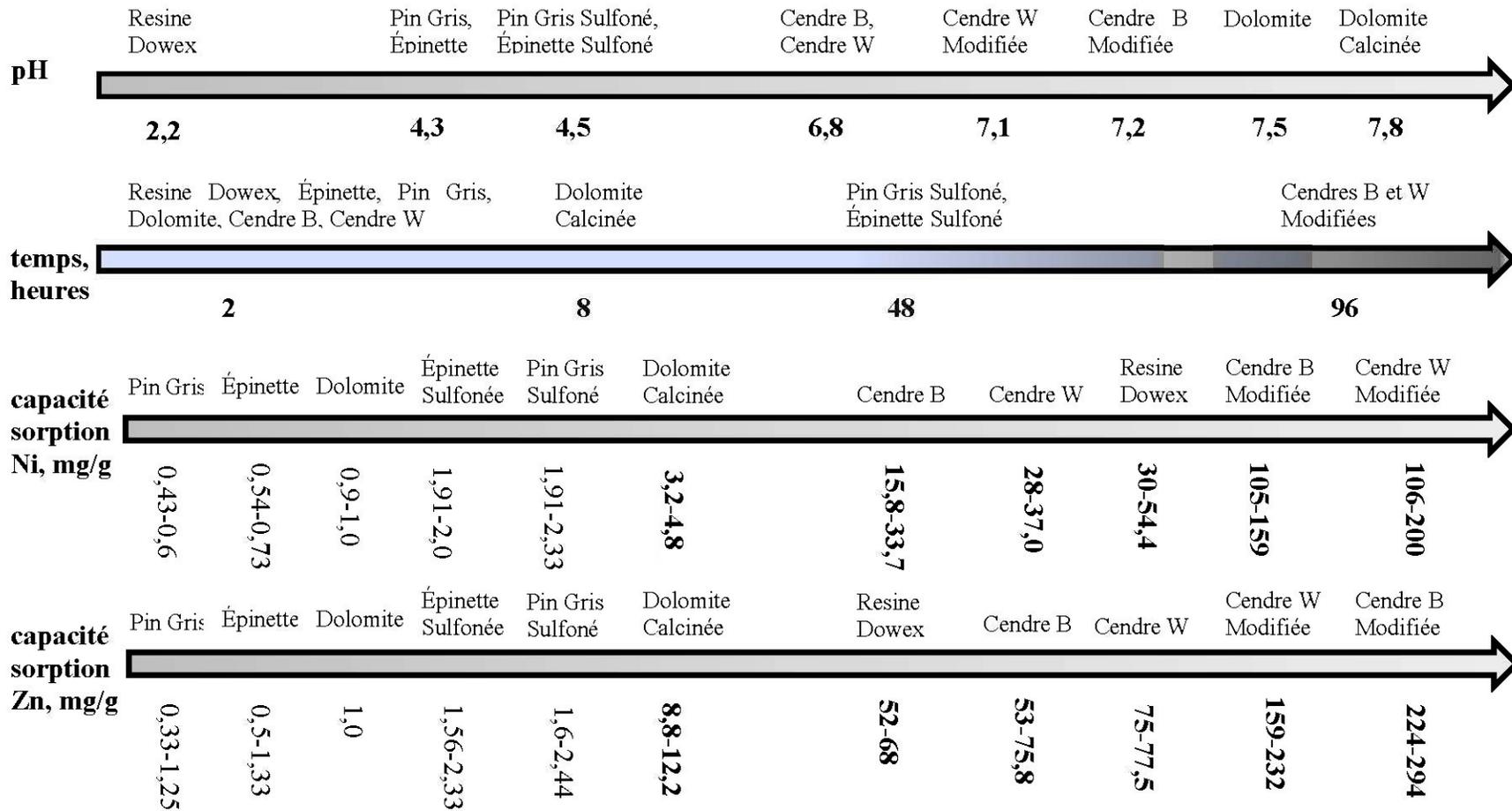


Figure 4-37: Résumé des paramètres (pH, temps, capacité de sorption) pour le traitement du Ni et du Zn par des matériaux modifiés et non modifiés et la résine Dowex

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

La présente étude porte sur la modification de la dolomite (matériau naturel sous-utilisé), des cendres volantes et des résidus de bois (résidus industriels), dans le but d'améliorer leur efficacité pour le traitement du Ni et du Zn dans le drainage neutre contaminé (DNC). Les matériaux choisis sont largement disponibles dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, alors que plusieurs traitements pour leur modification se trouvent dans la littérature.

Pour ce faire, de la dolomite, deux types de cendres volantes (provenant de deux fournisseurs différents de la région) ainsi que deux types d'essences de conifères (Pin Gris et Épinette) ont été modifiés en suivant des protocoles simples, disponibles dans la littérature, se résumant ainsi :

- La dolomite a été calcinée à 750 °C pendant 1 h;
- Les cendres ont été calcinées à 375 °C (pour éliminer la matière organique résiduelle), gardées pendant 2 h à 600 °C, en présence du NaOH solide et traitées avec de l'eau à 95 °C;
- Les résidus de bois ont été finement broyés et traités avec une solution de Na₂SO₃ de pH ajusté à 3, pendant 24 h, à 70 °C.

Après les modifications susmentionnées, les essais de type batch réalisés comparativement sur les matériaux modifiés et non-modifiés ont prouvé, d'une manière générale, l'amélioration de la capacité d'enlèvement du Ni et du Zn.

Les meilleurs résultats ont été obtenus par la modification des cendres volantes. Les traitements de modification des cendres dans le but de produire des zéolites sont largement développés dans la littérature où des cendres provenant de la combustion du charbon minéral (ressource épuisable) dans les centrales thermiques sont généralement utilisées. À l'opposé, les cendres riches en Al₂O₃ et SiO₂ provenant de la combustion de la biomasse (telles écorces) sont toujours très peu utilisées. Dans la présente étude, les meilleurs résultats d'enlèvement du Ni et du Zn ont été obtenus pour le produit de modification de la cendre provenant de Boralex, Senetterre, soit de 224 mg/g pour le Zn et 105 mg/g pour le Ni. Le produit de modification de la cendre provenant de Wood Ash Industries, présente une capacité d'enlèvement de 160 mg/g pour le Zn et 106 mg/g pour le Ni. Les deux produits des modifications des cendres présentent une meilleure capacité d'enlèvement pour le Zn que pour le Ni. Les pourcentages de SiO₂ et Al₂O₃ dans la composition

de la matière première (supérieures pour la cendre provenant de Boralex) influencent les performances du produit. Le taux d'humidité, la perte au feu ainsi que la composition chimique influencent le rendement de la synthèse. Ces produits de modification des cendres présentent des meilleures performances d'enlèvement du Ni et du Zn comparativement à la résine Dowex C-211. De plus, le pH à l'équilibre pour les essais réalisés en utilisant les produits de modification des cendres était de 7,1 et 7,2 respectivement. Dans le cas des essais réalisés en utilisant la résine Dowex C-211 en forme H⁺, le pH à l'équilibre était de 2,2, ce qui exige de traitement additionnel pour l'ajustement du pH.

La modification de la dolomite [CaMg(CO₃)₂] par l'enlèvement du CO₂ associé au MgCO₃ a déjà été étudiée. Les résultats montraient que le produit modifié présentait un meilleur pourcentage d'enlèvement du Ni comparativement au charbon actif granulaire. Toutefois, aucune étude concernant l'applicabilité de ce produit pour le traitement du Ni et du Zn dans le DNC n'a été faite. Selon les résultats obtenus dans la présente étude, la calcination de la dolomite permet une augmentation de 4,7 fois quant à sa capacité d'enlèvement du Ni (soit de 1 mg/g à 4,7 mg/g) et de 8,8 fois pour l'enlèvement du Zn (soit de 1 mg/g à 8,8 mg/g). Malgré le fait que ces valeurs demeurent inférieures à la capacité d'enlèvement du Ni et du Zn par la résine Dowex C-211, il faut considérer les nombreux avantages de l'utilisation de la dolomite calcinée. Sa calcination nécessite seulement 1 heure de cuisson à 750 °C, à partir d'une ressource largement et facilement disponible, sans générer de résidus. De plus, le pH à l'équilibre pour les essais réalisés en utilisant la dolomite calcinée était de 7,8 comparativement à un pH d'équilibre de 2,2 dans le cas de la résine Dowex C-211, ce qui exige de traitement additionnel pour l'ajustement du pH.

La modification des résidus de résineux par une méthode facile à réaliser (la sulfonation) a déjà été réalisée, à partir de résidus de genévrier, dans le but de traiter le Cd. Dans la présente étude, les résidus de bois modifiés proviennent du pin gris et de l'épinette, deux résineux fréquemment rencontrés et exploités dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Les produits de sulfonation de résidus de conifères présentent des faibles résultats d'enlèvement pour le Ni et le Zn comparativement aux produits de modification de la dolomite et des cendres volantes. Ces résultats sont toutefois comparables aux valeurs indiquées dans la littérature, pour le même traitement de modification. De meilleurs résultats auraient pu être obtenus par des traitements plus complexes de la matière première, tels la copolymérisation, l'estérification et l'éthérification. Toutefois, des technologies moins complexes et plus rentables sont disponibles

pour valoriser les résidus de bois (fabrication des granules énergétiques et des bûches reconstituées, production du charbon de bois, fabrication des panneaux agglomérés, valorisation agricole).

En conséquence, l'objectif général ainsi que les objectifs spécifiques de cette étude ont été atteints.

Perspectives

(1) La recherche devrait se poursuivre pour déterminer les mécanismes d'enlèvement du Ni et du Zn par les produits de modification des cendres et par la dolomite calcinée. Pour les essais de sorption réalisés dans le cadre de cette étude, le pH de la solution contaminée en Ni et Zn était de 6 unités (à la limite inférieure, selon la Directive 019 sur l'industrie minière au point de rejet de l'effluent final). Les produits de modification de cendres et la dolomite calcinée présentent un pH de la pâte fortement basique. Pour maximiser la sorption, la quantité de matériau sorbant en contact avec un volume donné de solution a été choisie en conséquence. L'enlèvement du métal pendant les essais exige une certaine concentration initiale, pour pouvoir réaliser l'interprétation des données selon les modèles mathématiques utilisés. Tous ces paramètres influencent le pH et la concentration des métaux en solution, à la fin d'un essai. En comparant avec des données disponibles dans la littérature, une conclusion préliminaire pourrait être formulée : la précipitation du Ni et du Zn peut être comprise dans le mécanisme complexe d'enlèvement de ces métaux. D'autres phénomènes de sorption peuvent aussi être présents : échange ionique, adsorption, liaison complexe avec le solide. Élucider le mécanisme d'enlèvement du Ni et du Zn par la dolomite calcinée et par les produits de modification de cendres, permettra de déterminer la méthode la plus avantageuse pour la régénération des sorbants. La régénération des sorbants diminuera d'avantage le coût de traitement des effluents contaminés en Ni et Zn. Par la suite, la récupération des métaux peut être envisagée et son coût peut être déterminé.

(2) Les données de capacité de sorption et des cinétiques de sorption obtenues permettent de dimensionner le traitement avec écoulement par des essais en colonne. Le temps de résidence hydraulique peut être établi selon la cinétique et la durée de vie de la colonne, pour une certaine contamination à un débit donné. L'évolution de la conductivité hydraulique saturée et le pH de l'effluent traité seront à suivre.

(3) La présente étude a traité seulement de l'enlèvement du Ni et du Zn à pH=6. La littérature disponible, les résultats de la caractérisation physico-chimique et minéralogique des produits de modification des cendres et de la dolomite, les similitudes dans le comportement chimique des métaux, portent à croire que les matériaux modifiés dans le cadre de cette étude peuvent être utilisés pour le traitement des autres métaux et aussi pour le traitement du drainage minier acide.

(4) La dolomite calcinée peut être intégrée dans des technologies de traitement passif des effluents miniers tels biofiltres (remplacer la calcite et la dolomite en tant que composante neutralisante et structurelle), tranchées et drains calcaires. La calcite et la dolomite peuvent être enrobées par une couche dure de gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), dans les traitements du drainage minier acide, ce qui limite leur réactivité et, par conséquent, leur capacité neutralisante. Toutefois, la dolomite [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] est moins affectée par le phénomène d'enrobage comparativement à la calcite [CaCO_3], dû à la présence du Mg qui forme un composé soluble avec le sulfate du DMA, soit le MgSO_4 . Cependant, la dolomite est moins réactive que la calcite dans la neutralisation du DMA. La dolomite calcinée [$\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgO}$], due à sa composition chimique, pourrait être moins affectée par le phénomène d'enrobage par le gypse comparativement à la calcite. De plus, la composition chimique et la porosité de la dolomite calcinée (déterminée par la perte du CO_2) indiquent une cinétique rapide ainsi qu'une bonne capacité neutralisante.

(5) Selon la littérature, la dolomite calcinée est applicable dans le traitement des eaux usées, l'enlèvement du phosphate, absorption des gaz et des contaminants toxiques, neutralisation des effluents acides, stabilisation des boues organiques et minérales, stabilisation des déchets solides, isoler des substances chimiques présentes dans les sols pollués. Elle est aussi utilisée comme fertilisant et pour fabriquer du ciment. La dolomite, en tant que ressource sous-utilisée, facilement disponible dans la région et facile à modifier sans impact environnemental, pourrait répondre à des besoins locaux. Une étude technico-économique et sur l'analyse du cycle de vie sera toutefois nécessaire, ainsi qu'une étude concernant la stabilité / lixiviation des contaminants.

(6) Les zéolites synthétisées à partir de cendres volantes présentent des multiples applications documentées dans la littérature, tels le traitement des effluents contaminés en métaux lourds, l'immobilisation des métaux lourds dans la remédiation des sols pollués, l'enlèvement du phosphate et de l'ion ammonium dans l'eau, et la sorption de gaz pollués. Une étude plus

approfondie est toutefois nécessaire pour élucider la composition minéralogique des produits de modification des cendres préparés dans le cadre de la présente étude.

Coûts et disponibilité des matériaux, coûts de traitement

(1) La dolomite est utilisée, entre autres, dans le domaine de la construction, dans l'agriculture, métallurgie, l'industrie chimique, la production des peintures et des mastics. À proximité de la région minière de l'Abitibi, il y a plusieurs sources pour l'approvisionnement de la dolomite (au Québec et en Ontario). Le prix, sans transport, varie fonction de sa qualité et de sa granulométrie (20 à 145 \$/tonne à Steep Rock Ressources Inc. Ontario, 30 à 60 \$/tonne à Easton Minerals Ltd. Ontario¹⁹). Dans le coût de traitement des métaux, il faut aussi considérer : le coût de calcination et de transport de la dolomite, ainsi que le coût du système de traitement. Ces paramètres doivent être optimisés par la réduction des distances de déplacement de la dolomite, la diminution de dépenses pour la calcination (coût de l'énergie électrique / tonne; prix du four) et par l'utilisation de l'écoulement gravitaire dans le système de traitement (Tyler *et al.*, 2014). À titre d'exemple, pour obtenir un produit (dolomite mi-calcinée) de composition minéralogique semblable, on peut calciner la dolomite 1h à 750 °C ou 4h à 700 °C. La dernière option est 3,7 fois plus coûteuse que la première, en plus d'être moins productive (et donc un plus lent amortissement pour l'achat du four).

(2) Les cendres peuvent être approvisionnées à Kirkland Lake, Ontario, pour 120 \$/tonne sec ou gratuitement, à Senneterre. Le coût de transport et de modification des cendres, ainsi que le coût du système de traitement sont également à optimiser. Pour ce qui est du coût de transport, les distances de déplacement de la cendre et du produit obtenu par sa modification doivent être minimisées. Concernant la modification de la cendre, le premier choix de matière première (selon la disponibilité et la quantité nécessaire) est la cendre avec peu de matière organique et meilleur rendement en produit final (la cendre de Boralex, Senneterre). Cette cendre présente aussi une meilleure capacité d'enlèvement pour le Ni et le Zn. Pour diminuer les coûts de fabrication, l'eau de procédée (provenant du traitement hydrothermal du produit, après la fusion_alcaline) pourrait être évaluée en tant que neutralisant (forte basicité, faible risque de contamination provenant de la

¹⁹ <http://www.geologyontario.mndmf.gov.on.ca/mndmf/files/pub/data/imaging/OFR5712/OFR5712.pdf>

cencre initiale). Pour ce qui est du système de traitement, les produits de modification des cendres ont une granulométrie très fine, leur faible conductivité hydraulique pouvant poser des problèmes dans un système de traitement en régime dynamique (colonnes de traitement) avec de forts débits. L'utilisation des pompes (consommation d'énergie, coûts des pompes) ou de l'air comprimé (consommation d'énergie) pourraient s'avérer nécessaires. Pour diminuer davantage le coût de traitement des métaux, les matériaux épuisés peuvent être évalués pour la faisabilité de la récupération des métaux traités (Ni et Zn).

BIBLIOGRAPHIE

- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M., Issa, A., Khraisheh, M., & Walker, G. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents : Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, 40(14), 2645-2658.
- Alinnor, I. J. (2007). Adsorption of heavy metal ions from aqueous solution by fly ash. *Fuel* 86, 853-857.
- Alvarez-Ayuso, E., Garcia-Sanchez, A., & Querol, X. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites. *Water Research*, 37(20), 4855-4862.
- American Society for Testing and Materials (ASTM). (1995). Standard test method for pH of soils. In *Annual book of ASTM standards*. (Vol. 04.08, Section D4972-95a, pp. 27–28). West Conshohocken, PA: ASTM.
- ASTM. (2008). Standard test method for determination of total solids in biomass E 1756-08.
- Amrhein, C., Gholam, H. H., Kim, T. S., Mosher, P. A., Gagajena, R. C., Amanios, T., & Torre, L. (1996). Synthesis and Properties of Zeolites from Coal Fly Ash. *Environmental Science & Technology*, 30(3), 735-742.
- An, H. K., Park, B. Y., & Kim, D. S. (2001). Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Water Research*, 35(15), 3551-3556.
- Anson, L., Klavins, M., & Viksna, A. (2013). Arsenic removal using natural biomaterial-based sorbents. *Environmental Geochemistry and Health*, 35(5), 633-642.
- Argun, M. E., Dursun, S., Ozdemir, C., & Karatas, M. (2007). Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 77-85.
- Aubertin, M., Chapuis, R. P., Aachib, M., Bussière, B., Ricard, J. F. & Tremblay, L. (1995). Évaluation en laboratoires de barrières sèches construite à partir de résidus miniers, Rapport NEDEM 2.22.2a, École Polytechnique de Montréal (C.D.T.).
- Aubertin, M., & Bussière, B. (2000). Extrait de la proposition Programme des professeurs – chercheurs industriels du CRSNG, Chaire Industrielle CRSNG Polytechnique – UQAT en Environnement et gestion des rejets miniers.
- Aubertin, M., Bussière, B., & Bernier L. (2002). Environnement et gestion des rejets miniers [Manuel sur cédérom], Presses Internationales Polytechnique.

- Aubertin, M., Bussière, B., & Zagury, G.J. (2011). La gestion des rejets miniers au Québec, L'État du Québec 2011.
- Beesley, L., Moreno-Jimenez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson B., & Sizmur, T. (2011). A review of 'biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, 159(12), 3269-3282.
- Berggaut, V., & Singer, A. (1996). High capacity cation exchanger by hydrothermal zeolitization of coal fly ash. *Applied Clay Science*, 10(5), 369-378.
- Beverkog, B., & Puigdomenech, I. (1997). Revised Pourbaix Diagrams for Zinc at 25 - 300°C. *Corrosion Science*, 39(1), 107 – 114.
- Bilodeau, A., & Malhotra, V. M. (2000). High-volume fly ash system: concrete solution for sustainable development. *Materials Journal*, 97(1), 41-48.
- Bosso, S.T., & Enzweiler, J. (2002). Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite. *Water Research*, 36(19), 4795-4800.
- Bulut, Y., & Tez, Z. (2007). Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 160-166.
- Bussière, B., Aubertin, M., Zagury, G. J., Potvin, R., & Benzaazoua, M. (2005). Principaux défis et pistes de solution pour la restauration des aires d'entreposage de rejets miniers abandonnés. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines, Rouyn-Noranda, Canadian Institute of Mining, Metallurgy, and Petroleum, [sur CD Rom].
- Can, M. Y., Kaya, Y., & Algur, O. F. (2006). Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresources Technology*, 97(14), 1761-1765.
- Castro, G. R., Alcantara, I. L., Roldan, P. S., Bozano, D. F., Padilha, P. M., Florentino A. O., & Rocha, J. C. (2004). Synthesis, characterization and determination of the metal ions adsorption capacity of cellulose modified with p-aminobenzoic groups. *Materials Research*, 7(2), 329-334.
- Cempel, M., & Nikel, G. (2006). Nickel : A review of its sources and environmental toxicology. *Polish Journal of Environmental Studies*, 15(3), 375-382.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec et Ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'alimentation du Québec (2003). *Détermination de la matière organique par incinération : méthode de perte au feu (PAF)*. MA. 1010-PAF 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 9p.

- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F. S., & Dempsey, B. A. (2007). Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Research*, 41(9), 1851-1858.
- Cho H., Oh, D., & Kim, K. (2005). A study of removal characteristics of heavy metals from aqueous solutions by fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3), 187-195.
- Choi J., Lee, J. Y., & Yang, J.-S. (2009). Biosorption of heavy metals and uranium by starfish and *Pseudomonas putida*. *Journal of Hazardous Materials*, 161(1), 157-162.
- Coombs, D. S. (1997). Recommended nomenclature for zeolite minerals: report of the subcommittee on zeolites of the international mineralogical association, commission on new minerals and mineral names. *The Canadian Mineralogist*, 35, 1571-1606.
- Cundy, C. S., & Cox, P. A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time. *Chemical Review*, 103(3), 663-701.
- Currao, A. (2003). Understanding Framework Types, PPT, p.65.
<http://www.groups.dcb.unibe.ch/groups/calzaferri/neu/Framework.html>
- Da Fonseca, M. G., de Oliveira, M. M., & Arakaki, L. N. H. (2006). Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solutions by a clay mineral. *Journal of Hazardous Materials*, 137(1), 288–292.
- Davis, M. E., & Lobo, R. F. (1992). Zeolite and Molecular Sieve Synthesis. *Chemistry of Materials*, 4(4), 756 – 768.
- Demir A., Günay, A., & Debik, E. (2002). Ammonium removal from aqueous solutions by ion-exchange using packed bed natural zeolite. *Water SA*, 28(3), 329-336.
- Denkhaus, E., & Salnikow, K. (2002). Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology / Hematology*, 42, 35-56.
- Derkowski A., Franus, W., Beran, E., & Czimerova, A. (2006). Properties and potential applications of zeolitic materials produced from fly ash using simple method of synthesis. *Powder Technology*, 166(1), 47-54.
- Dimitrova, S. V., & Mehandgiev, D. R. (1998). Lead removal from aqueous solutions by granulated blast-furnace slag. *Water Resources*, 32(11), 3289-3292.
- Duffy, A., Walker, G. M., & Allen, S. J. (2006). Investigations on the adsorption of acidic gases using activated dolomite. *Chemical Engineering Journal*, 117(3), 239-244.
- Duruibe, J. O., Ogwuegbu, M. O. C., & Ekwurugwu, J. N. (2007). Heavy metal pollution and human biotoxic effects. *International Journal of Physical Sciences*, 2(5), 112-118.

- Gaballah, I., & Kilbertus, G. (1998). Recovery of heavy metal ions through decontamination of synthetic solutions and industrial effluents using modified barks. *Journal of Geochemical Exploration*, 62(1-3), 241-286.
- Garcia-Mendieta, A., Solache-Rios, M., & Olguin, M. T. (2009). Evaluation of the sorption properties of a Mexican clinoptilolite-rich tuff for iron, manganese and iron-manganese systems. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3), 489-495.
- Genty, T. (2009). *Peut-on traiter efficacement le drainage neutre contaminé à l'aide de techniques utilisant la sorption comme principal mécanisme de traitement?* (Rapport, Sciences de l'environnement, UQAT, Rouyn-Noranda, QC, Canada).
- Genty, T. (2012). *Comportement hydro-bio-géo-chimique des systèmes passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer.* (Thèse de doctorat, Sciences Appliquées, UQAT, Rouyn-Noranda, QC, Canada).
- Ghanizadeh, Gh., Ehrampoush, M. H., & Ghaneian, M. T. (2010). Application of iron impregnated activated carbon for removal of arsenic from water. *Iran. Journal of Environmental Health Science Engineering*, 7(2), 145-156.
- Goldani, E., Moro, C. C., & Maia, S. M. (2013). A Study Employing Different Clays for Fe and Mn Removal in the Treatment of Acid Mine Drainage. *Water, Air & Soil Pollution*, 224:1401.
- Goldhaber, S. B. (2003). Trace element risk assessment: essentiality vs. toxicity. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 38(2), 232-242.
- Guilarte, T. R. (2010). Manganese and Parkinson's Disease : A Critical Review and New Findings, *Environmental Health Perspectives*, 118, 1071-1080.
- Gupta, B. S., Curran, M., Hasan, S., & Ghosh, T. K. (2009). Adsorption characteristics of Cu and Ni on Irish peat moss. *Journal of Environmental Management*, 90(2), 954-960.
- Hasany, S. M., & Chaudhary, M. H. (1996). Sorption potential of Haro river sand for the removal of antimony from acidic aqueous solutions. *Applied Radiation and Isotopes*, 47(4), 467-471.
- Ho, Y. S., & Mc Kay, G. (1998). A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Institution of Chemical Engineers*, 76 B, 332 – 340.
- Ho, Y. S., Ng, J. C. Y., & Mc Kay, G. (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents : review. *Separation and Purification Methods*, 29(2), 189-232.

- Hui, K. S., Chao, C. Y. H., & Kot, S.C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 127(1-3), 89-101.
- Iyer, R. S., & Scott, J. A. (2001). Power station fly ash – a review of value-added utilization outside of the construction industry. *Resources, Conservation and Recycling*, 31(3), 217–228.
- Jeon, B-H., Dempsey, B. A., Burgos, W. D., & Royer, R. A. (2003). Sorption kinetics of Fe (II), Zn (II), Co (II), Ni (II), Cd (II) and Fe (II) / Me (II) onto hematite. *Water Research*, 37, 4135–4142.
- Jeon, B-H., Dempsey, B. A., Burgos, W. D., Royer, R. A., & Roden, E. E. (2004). Modeling the sorption kinetics of divalent metal ions to hematite. *Water Research*, 38, 2499–2504.
- Jha, V. K., Kamashima, Y., Nakajima, A., Okada, K., & Mac Kenzie K. J. D. (2006). Effect of grinding and heating on Ni²⁺ uptake properties of waste paper sludge. *Journal of Environmental Management*, 80(4), 363-371.
- Jha, V. K., Matsuda, M., & Miyake, M. (2008). Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺. *Journal of Hazardous Materials*, 160(1), 148-153.
- Johnson, D. B., & Hallberg, K. B. (2005). Acid mine drainage remediation options: a review. *Science of the Total Environment*, 338, 3-14.
- Kaya, A., & Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 125(1-3), 183-189.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C. R., & Perry, R. (1994). Natural zeolite utilisation in pollution control: A Review of Applications to Metals' Effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 59(2), 121-126.
- Kocaoba, S. (2007). Comparison of Amberlite IR 120 and dolomite's performances for removal of heavy metals. *Journal of Hazardous Materials*, 147(1-2), 488-496.
- Kundu, S., Kavalakaat, S. S., Pal, A., Ghosh, S. K., Mandal M., & Pal, T. (2004). Removal of arsenic using hardened paste of Portland cement, batch adsorption and column study. *Water Research*, 38(17), 3780-3790.
- Lin, C. F., & Hsi, H. C. (1995). Resource recovery of waste fly ash: synthesis of zeolite-like materials. *Environmental Science & Technology*, 29(4), 1109-1117.

- Li, C., & Champagne, P. (2009). Fixed-bed column study for the removal of cadmium (II) and nickel (II) ions from aqueous solutions using peat and mollusk shells. *Journal of Hazardous Materials*, 171(1-3), 872-878.
- Madhava Rao, M., Kumar Reddy, D. H. K., Venkateswarlu, P., & Seshaiyah, K. (2009). Removal of mercury from aqueous solution using activated carbon prepared from agricultural by-product / waste. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 634-643.
- Madrid, Y., Barrio-Cordoba, M. E., & Cámara, C. (1998). Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial waters. *Analyst*, 123(7), 1593-1598.
- Malkoc, E., & Nuhoglu, Y. (2006). Removal of Ni (II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 328-336.
- Malkoc, E. (2006). Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*. *Journal of Hazardous Materials*, 137(2), 899-908.
- Mathialagan, T., & Viraraghavan, T. (2002). Adsorption of Cadmium from aqueous solutions by perlite. *Journal of Hazardous Materials*, 94(3), 291-303.
- Matsuda, H. (1987). Preparation and utilisation of esterified woods bearing carboxyl groups. *Wood Science and Technology*, 21(1), 75-88.
- Medvidovic, N. V., Peric, J., & Trgo, M. (2006). Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite – clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 49(3), 237-244.
- Meunier, N., Laroulandie, J., Blais, J. F., & Tyagi, R. D. (2003). Cocoa shells for heavy metal removal from acidic solutions. *Bioresource Technology*, 90(3), 255-263.
- Miyake, M., Tamura, C., & Matsuda, M. (2002). Resource recovery of waste incineration fly ash: synthesis of zeolites A and P. *Journal of the American Ceramic Society*, 85(7), 1873-75.
- Motsi, T., Rowson, N. A., & Simmons, M. J. H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal Mineral Processing*, 92(1-2), 42–48.
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussière, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate – reducing bacteria: critical review and research needs. *Journal of Environmental Quality*, 36(1), 1-16.

- Neculita, C.M. (2008). *Traitement biologique passif du drainage minier acide : sources de carbone, mécanismes d'enlèvement des métaux et écotoxicité*. Thèse de doctorat, Génie minéral, École Polytechnique de Montréal, QC, Canada.
- Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Meeren, P. V., & Verstraete, W. (2003). Removal of PCBs from wastewater using fly ash. *Chemosphere*, 53(6), 655-665.
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C., & O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from modification of cellulose: A review. *Bioresource Technology*, 99(15), 6709-6724.
- Ojha, K., Pradhan, N. C., & Samanta, A. N. (2004). Zeolite from fly ash: synthesis and characterization. *Bulletin of Material Science*, 27(6), 555-564.
- Oudjehani, K. & Zagury, G. J. (1999). Protocole expérimental pour la détermination de la Capacité d'Échange Cationique (CEC), Chaire industrielle CRSNG en assainissement et gestion des sites, Département de génie chimique, École Polytechnique de Montréal.
- Pandey, P. K., Choubey, S., Verma, Y., Pandey, M., & Chaudrashekhar, K. (2009). Biosorptive removal of arsenic from drinking water. *Bioresource Technology*, 100(2), 634-637.
- Payne, K. B., & Abdel-Fattah, T. M. (2005). Adsorption of arsenate and arsenite by iron-treated activated carbon and zeolites: effects of pH, temperature, and ionic strength. *Journal of Environmental Science and Health*, 40(4), 723-749.
- Pérez Silva, R. M., Rodríguez, A. A., Gómez Montes De Oca, J. M., & Moreno, D. C. (2009). Biosorption of chromium, copper, manganese and zinc by *Pseudomonas aeruginosa* AT18 isolated from a site contaminated with petroleum. *Bioresource Technology*, 100(4), 1533-1538.
- Pehlivan, E., Özkan, A. M., Dinç, S., & Parlayici, Ş. (2009). Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder. *Journal of Hazardous Materials*, 167(1-3), 1044-1049.
- Peters, R. W., Ku, Y., & Bhattacharyya, D. (1985). Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters, AICHE Symposium Series, *Separation of Heavy Metals*, 243(81), 165-203.
- Potgieter, J. H., Potgieter-Vermaak, S. S., & Kalibantonga, P. D. (2006). Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*, 19(5), 463-470.
- Potvin, R. (2009). *Évaluation à différents échelles de la performance de systèmes de traitement passif pour des effluents fortement contaminés par le drainage minier acide*. Thèse de doctorat, Sciences de l'environnement, UQAT, Rouyn-Noranda, QC, Canada.

- Seal, R. R., & Foley, K. N. (2002). Progress on geoenvironmental models for selected mineral deposit types. Publications of US Geological Survey, Report 02-195.
- Schiewer, S., & Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, 99(6), 1896-1903.
- Qiu, W., & Zheng, Y. (2009). Removal of lead, copper, nickel, cobalt and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*, 145(3), 483-488.
- Querol, X., Umana, J. C., Plana, F., Alastuey, A., Lopez-Soler, A., Medinaceli, A., Valero, A., Domingo, M. J., & Garcia-Rojo, E. (1999). *Synthesis of zeolites from fly ash in a pilot plant scale. Examples of potential environmental applications*. International Ash Utilisation Symposium, Center for Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper #12.
- Querol, X., Moreno, N., Umana, J. C., Alastuey, A., Hernandez, E., Lopez-Soler, A., & Plana, F. (2008). Synthesis of zeolites from coal fly ash: an overview. *International Journal of Coal Geology*, 50(1-4), 413-423.
- Rios, C. A., Williams, C. D., & Roberts, C. L. (2008). Removal of heavy metals from acid mine drainage (AMD) using coal fly ash, natural clinker and synthetic zeolites. *Journal of Hazardous Materials*, 156(1-3), 23-35.
- Ruggieri, F., Marin, V., Gimeno, D., Fernandez-Turiel, J. L., Garcia-Valles M., & Gutierrez, L. (2008). Application of zeolitic volcanic rocks for arsenic removal of water. *Engineering Geology*, 101(3-4), 245-250.
- Saliba, R., Gauthier, H., Gauthier, R., & Petit-Ramel, M. (2000). Adsorption of copper (II) and chromium (III) ions onto amidoximated cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 75(2), 1624-1631.
- Shah, B. A., Patel, H. D., & Shah, A. V. (2011). Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of basic dye from aqueous solutions by zeolite synthesized from bagasse fly ash. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 30(4), 549-557.
- Schiewer, S., & Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: Equilibrium and kinetics. *Bioresource Technology*, 99(6), 1896-1903.
- Shin, E. W., & Rowell, R. M. (2005). Cadmium ion sorption onto lignocellulosic biosorbent modified by sulfonation: the origin of sorption capacity improvement. *Chemosphere*, 60(8), 1054-1061.

Stantec Consulting Ltd. (2004). Priority assessment of metal leaching in neutral drainage. Draft report submitted to MEND Initiative, CANMET, Ref. 631–22996.

Staszczuk, P., Stefaniak, E., Bilinski, B., Szymanski, E., Dobrowolski, R., & Jajaweera, S. A. A. (1997). Investigations on the adsorption properties and porosity of natural and thermally treated dolomite samples. *Powder Technology*, 92(3), 253-257.

Stylianou, M. A., Hadjiconstantinou, M. P., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., & Loizidou, M. D. (2007). Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 575-581.

Takeo, N. (2005). *Atlas of Eh-pH diagrams*, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology.

Tsukamoto, T. K., Killion, H. A., & Miller, G. C. (2004). Column experiments for microbiological treatment of acid mine drainage: low-temperature, low-pH and matrix investigations. *Water Research*, 38(6), 1405-1418.

Tyler, J. H., Squillace, M. K., O'Sullivan, A. D., & Stone, J. J. (2014). Life cycle assessment analysis of active and passive acid mine drainage treatment technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 86, 160–167.

Ucun, H., Aksakal, O., & Yildiz, E. (2009). Copper (II) and zinc (II) biosorption on *Pinus sylvestris*. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2-3), 1040-1045.

Vadapalli, V. R. K., Gitari, M. W., Petrik, L. F., Etchebers, O., & Ellendt, A. Integrated acid mine drainage management using fly ash. *Journal of Environmental Science and Health*, 47(1), 60-69.

Vijayaraghavan, K., Jegan, J., Palanivelu, K., & Velan, M. (2004). Removal of nickel (II) ions from aqueous solution using crab shell particles in a packed bed up-flow column. *Journal of Hazardous Materials*, 113(1-3), 223-230.

Villaescusa, I., Fiol, N., Martínez, M., Miralles, N., Poch, J., & Serarols, J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research*, 38(4), 992-1002.

Walker, G. M., Hanna, J-A., & Allen, S. J. (2005). Treatment of hazardous shipyard wastewater using dolomitic sorbents. *Water Research*, 39(11), 2422-2428.

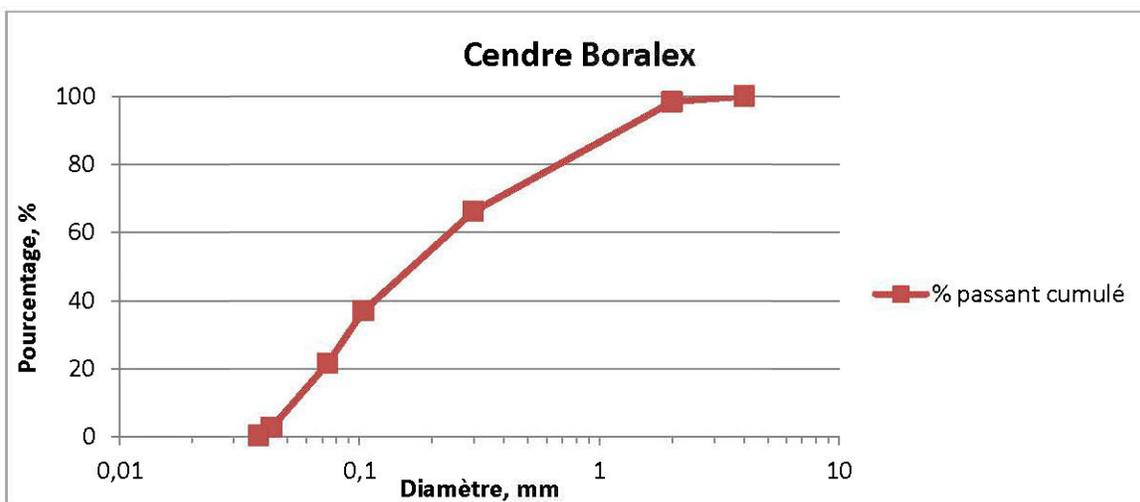
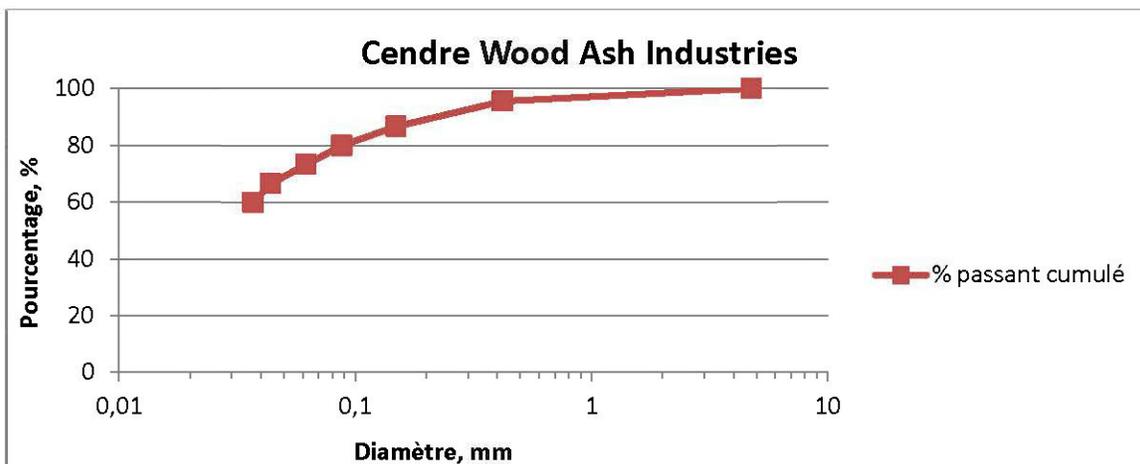
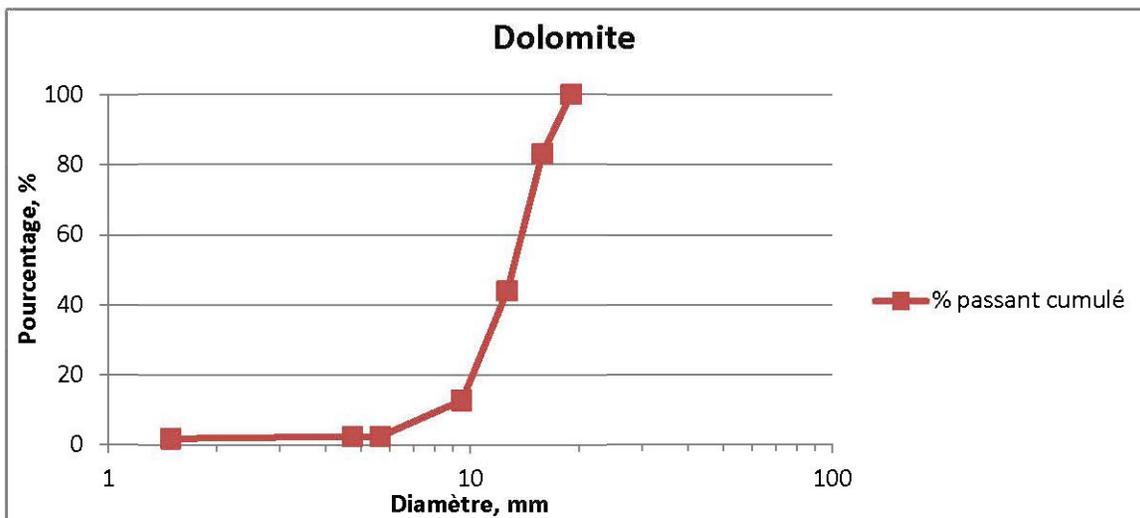
Wang, Y-H., Lin, S-H., & Juang, R-S. (2003). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using various low-cost adsorbents. *Journal of Hazardous Materials*, 102(2-3), 291-302.

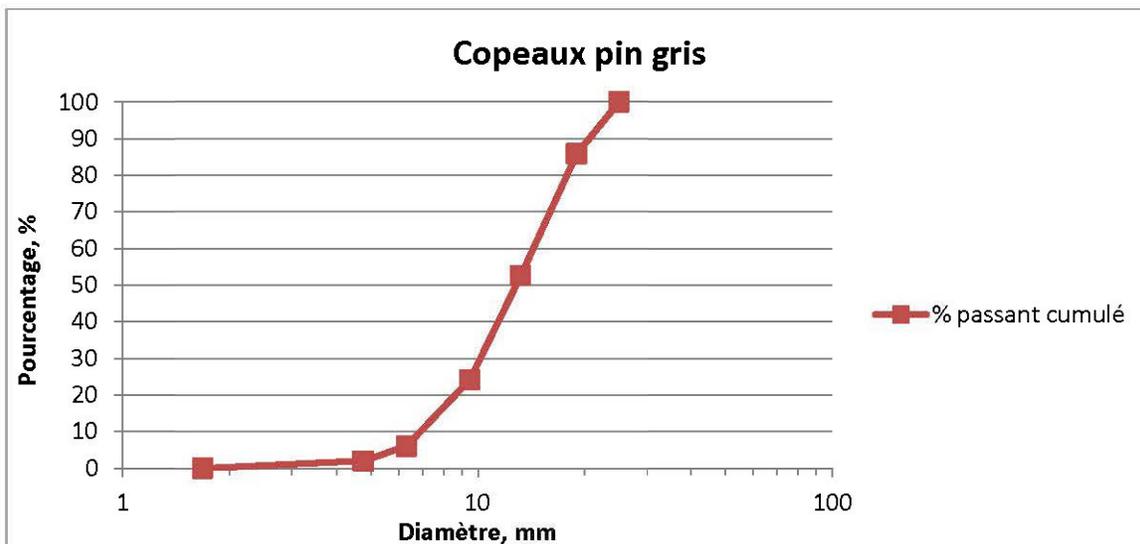
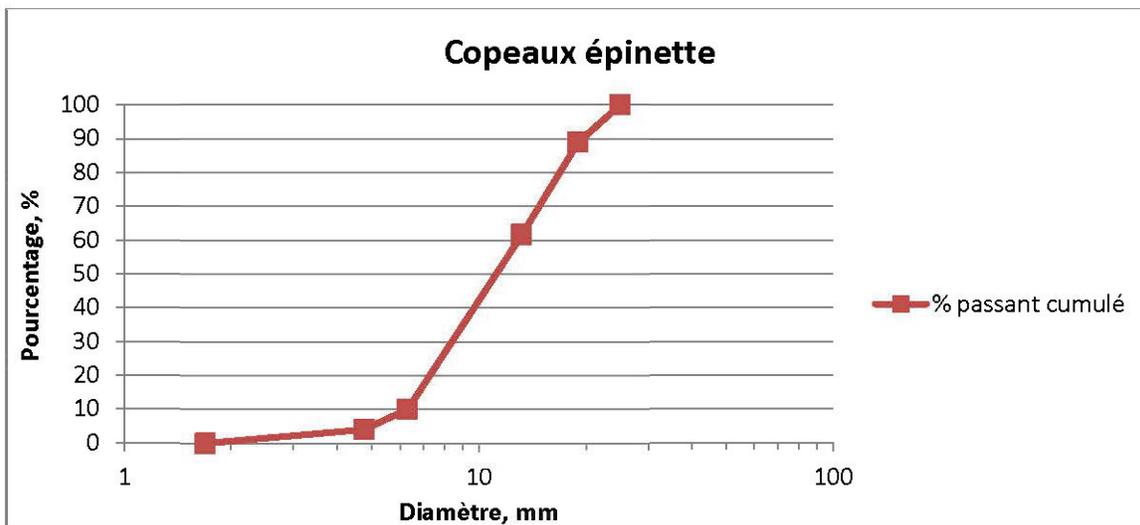
- Wang, C., Li, J., Wang, L., & Sun, X. (2009). Evaluation of zeolites synthesised from fly ash as a potential adsorbent for wastewater containing heavy metals. *Journal of Environmental Sciences*, 21(1), 127–136.
- Warchoń, J., & Petrus, R. (2006). Modeling of heavy metal removal dynamics in clinoptilolite packed beds. *Microporous and Mesoporous Materials*, 93(1-3), 29-39.
- Weiss B. (2011). Lead, Manganese, and Methylmercury as Risk Factors for Neurobehavioral Impairment in Advanced Age. *International Journal of Alzheimer's Disease*, ID-607543, 11p.
- Yan, G., & Viraraghavan, T. (2003). Heavy-metal removal from aqueous solution by fungus *Mucor rouxii*. *Water Research*, 37(18), 4486-4496.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., & Dorris, K. L. (2000). The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of copper. *Journal of Hazardous Materials*, 80(1-3), 33-42.
- Yu, B., Zhang, Y., Shukla, A., Shukla, S. S., & Dorris, K. L. (2001). The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorption – removal of lead and comparison of its adsorption with copper. *Journal of Hazardous Materials*, 84(1), 83-94.
- Zhang, Q. L., Lin, Y. C., Chen, X., & Gao, N. Y. (2007). A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *Journal of Hazardous Materials*, 148(3), 671-678.
- Zhou, Y.-F., & Haynes, R. J. (2012). A comparison of organic wastes as bioadsorbents of heavy metal cations in aqueous solutions and their capacity for desorption and regeneration. *Environmental Earth Sciences*, 66(4), 1137-1148.

ANNEXE A – POROSITÉ ET DENSITÉ DES MATÉRIAUX

Matériau non-modifié	Porosité, %	Densité, g/cm ³	Matériau modifié	Porosité, %	Densité, g/cm ³
Dolomite	0,44	2,54	Dolomite calcinée	0,56	2,41
Cendre Wood Ash Industries	0,68	1,42	Cendre Wood Ash Ind. modifiée	0,65	1,94
Cendre Boralex	0,64	1,21	Cendre Boralex modifiée	0,63	1,88
Sciure pin gris, broyé	0,86	0,20	Sciure pin gris sulfonée	0,86	0,20
Sciure épinette, broyé	0,88	0,22	Sciure épinette sulfonée	0,88	0,22
Résine Dowex C-211	0,34	1,15			

ANNEXE B – GRANULOMÉTRIE DES MATÉRIAUX





ANNEXE C – RÉSULTAT DE L'ANALYSE XRF POUR LA DOLOMITE

10/24/2012 10:44:11 PM

PANalytical

Quantification of sample DOLOMITE

R.M.S.:	0.001
Result status:	
Sum:	26.1 %
Sample type:	Pressed powder
Initial sample weight (g):	2.190
Weight after pressing (g):	10.394
Correction applied for medium:	No
Correction applied for film:	No
Results database:	scan semi-quant
Results database in:	c:\panalytical\superq\usadata

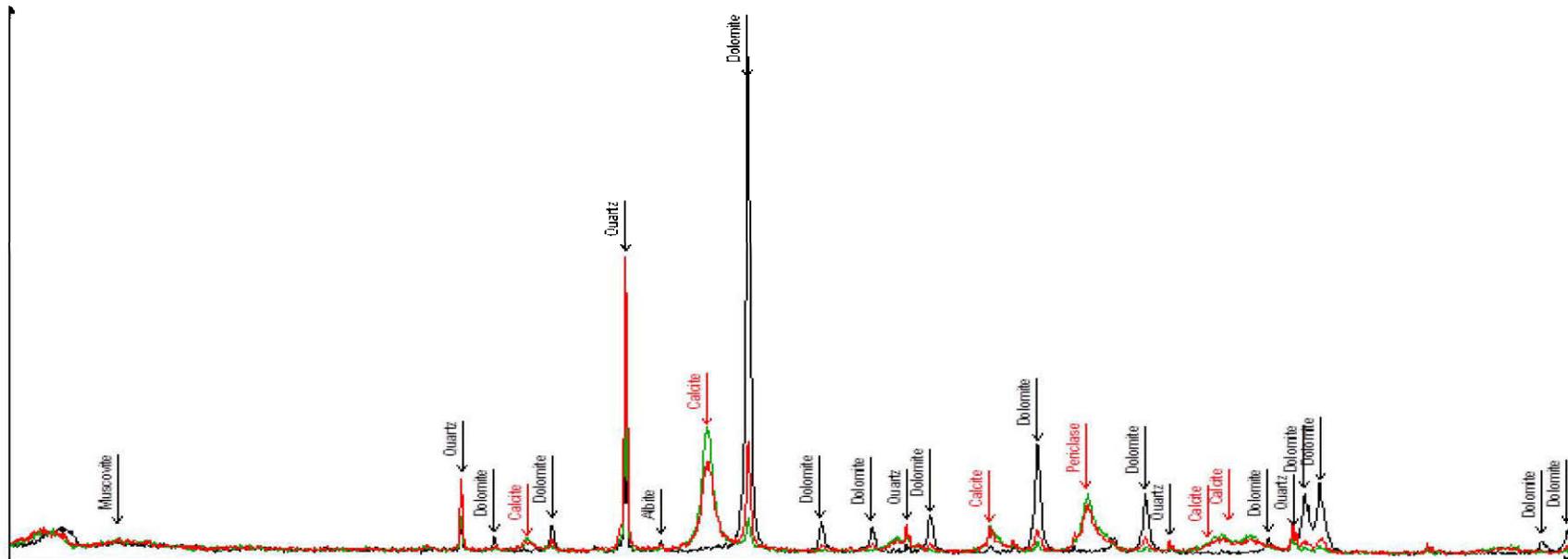
Analyte	Calibration status	Compound formula	Concentration	Unit	Calculation method	Status
Mg	Calibrated	Mg	3.532	%	Calculate	BgC;
Al	Calibrated	Al	0.458	%	Calculate	BgC;
Si	Calibrated	Si	3.137	%	Calculate	BgC;
P	Calibrated	P	0.004	%	Calculate	BgC;
S	Calibrated	S	0.005	%	Calculate	BgC;
Cl	Calibrated	Cl	0.098	%	Calculate	BgC;
K	Calibrated	K	0.311	%	Calculate	BgC;
Ca	Calibrated	Ca	17.590	%	Calculate	BgC;
Ti	Calibrated	Ti	0.026	%	Calculate	BgC;
Mn	Calibrated	Mn	0.001	%	Calculate	BgC;
Fe	Calibrated	Fe	0.772	%	Calculate	BgC;
Ni	Calibrated	Ni	0.013	%	Calculate	BgC;
Zn	Calibrated	Zn	0.011	%	Calculate	BgC;
Sr	Calibrated	Sr	0.013	%	Calculate	BgC;

ANNEXE D – DIFFRACTOGRAMME COMPARATIVE AVANT ET APRÈS LES ESSAIS DE CALCINATION

Dolomite initiale

Dolomite mi-calcinée à 700°C pendant 4 heures

Dolomite mi-calcinée à 750°C pendant 1 heure



**ANNEXE E – RÉSULTAT DE L'ANALYSE XRF
POUR LES RÉSIDUS DE BOIS**

Élément chimique	Pin Gris % élément chimique	Épinette % élément chimique
Al	0,01	SLD
Ba	0,0005	0,0009
Ca	0,08	0,10
Cr	0,0001	0,0001
Cu	SLD	0,0007
Fe	0,002	0,001
Mg	0,01	0,01
Mn	0,007	0,007
Mo	0,0003	SLD
Ni	0,0001	0,003
S	0,01	0,007
Sn	0,12	0,08
Ti	0,0002	0,0003
Zn	0,0002	0,0004

Le pourcentage massique des éléments : As, Ce, Cl, K, Na, P, Pb, Rb, Si, Sr et Zr dans les échantillons analysés se trouvent sous la limite de détection de l'appareil.

**ANNEXE F – CEC DES RÉSIDUS DE BOIS AVANT ET APRÈS UN
TRAITEMENT DE MODIFICATION**

Matériau	CEC méq/100g matériau sec
Pin Gris (copeaux)	63
Pin Gris broyé, traité avec sol. 0,5 mol/L HCl	87
Pin Gris broyé, traité avec sol. 2,0 mol/L HCl	84
Pin Gris broyé, traité avec sol. 5,0 mol/L HCl	88
Pin Gris broyé, sulfoné	109
Pin Gris broyé, sulfoné à pH=3	135
Épinette (copeaux)	65
Épinette broyé, traité avec sol. 0,5 mol/L HCl	96
Épinette broyé, traité avec sol. 2,0 mol/L HCl	102
Épinette broyé, traité avec sol. 5,0 mol/L HCl	92
Épinette broyé, sulfoné	114
Épinette broyé, sulfoné à pH = 3	143