POLYPUBLIE

# Traitement de la salinité sulfatée et de la toxicité associée des effluents miniers au moyen de l'électrocoagulation

Takoua Foudhaili

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

| | |
|---|---|
| **Date** | 2019 |
| **Type** | Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis<br>Thèse de doctorat/Ph.D. thesis |
| **URL de PolyPublie**<br>PolyPublie URL | https://publications.polymtl.ca/3999/ |
| **Conditions d'utilisation**<br>Terms of use | © Tous droits réservés / All rights reserved |
| **Référence**<br>Citation | Foudhaili, T. (2019). Traitement de la salinité sulfatée et de la toxicité associée des effluents miniers au moyen de l'électrocoagulation [Thèse de doctorat, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/3999/ |

**Détails de la thèse**
Thesis details

| | |
|---|---|
| **Directeurs de recherche**<br>Advisors | Carmen Mihaela Neculita, Lucie Coudert, & Olivier P. Lefebvre |
| **Programme**<br>Program | Génie minéral |

**Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal**
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal
https://publications.polymtl.ca

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Université du Québec en Abitibi Témiscamingue**

# Traitement de la salinité sulfatée et de la toxicité associée des effluents miniers au moyen de l'électrocoagulation

**TAKOUA FOUDHAILI**

Département de génies civil, géologique et des mines

Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

Génie minéral

Août 2019

©Takoua Foudhaili, 2019.

**POLYTECHNIQUE MONTRÉAL**

affiliée à l'Université de Montréal

**Université du Québec en Abitibi Témiscamingue**

Cette thèse intitulée :

# Traitement de la salinité sulfatée et de la toxicité associée des effluents miniers au moyen de l'électrocoagulation

présentée par **Takoua FOUDHAILI**

en vue de l'obtention du diplôme de *Philosophiæ Doctor*

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

Benoît **PLANTE**, président

Carmen M. **NECULITA**, membre et directeur de recherche

Lucie **COUDERT**, membre et codirecteur de recherche

Olivier P. **LEFEBVRE**, membre et codirecteur de recherche

Benoît **COURCELLES**, membre

Patrick **DROGUI**, membre externe

# DÉDICACE

*À mes parents et beaux-parents, ma tante, mes frères et beaux-frères, mes fils, mes grands-parents qui nous ont quitté assez tôt, mes amis et à tous ceux qui m'ont beaucoup supportée lors de mes études.*

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Carmen Mihaela Neculita, professeur à l'Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (UQAT), qui m'a encadrée tout au long de cette thèse et qui m'a fait partager ses brillantes intuitions. Qu'elle soit aussi remerciée pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'elle m'a prodiguée.

Je remercie également mes co-directeurs Lucie Coudert, professeur à l'UQAT et Patrick Olivier Lefebvre, professeur à l'Université Nationale de Singapour (UNS) pour leurs appuis, leurs conseils précieux et leurs contributions pour la réussite de ce projet de thèse.

Mme Tsiverihasina Rakotonimaro, doctorante de l'UQAT, a non seulement contribué avec moi dans la rédaction de mon premier article scientifique, mais elle m'a aussi prodigué de nombreux conseils pour bien poursuivre ce projet. Qu'elle en soit remerciée.

Je remercie également Gaëlle Triffault-Bouchet et Éloïse Veilleux du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) pour leur participation aux essais de toxicité ainsi que pour leurs conseils sur l'interprétation des résultats issus du troisième article.

Je remercie aussi tous les membres de l'équipe du laboratoire de l'Unité de Recherche et de Services en Technologie Minérale (URSTM) qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet, Patrick Bernèche, Alain Perreault, Joël Beauregard et plus particulièrement, Marc Paquin et Mélinda Gervais qui m'ont beaucoup soutenu et ont contribué à la réalisation d'une partie des essais, ainsi que tous les membres de l'Institut de Recherche en Mines et Environnement (IRME).

J'adresse également toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté de considérer ce travail de recherche et à tous mes enseignants pour la formation qu'ils ont eu le soin de m'apporter tout au long de mon cursus universitaire.

Enfin, je tiens à remercier mes chers parents (Jaouhara et Ali), mes beaux-parents (Basma et Zouhaier), mes frères et beaux-frères (Maher, Moez, Bilel, Mohamed, Haithem et Souhaiel) et ma tante Batta qui m'ont beaucoup supporté lors de ce parcours. Un remerciement spécial à mon mari Houssem et à mes fils Ilyane et Iyed qui m'ont comblé d'amour et m'ont fourni un environnement propice. Grâce à vous tous, je savoure cet agréable fruit de quatre ans de travail.

# AVANT-PROPOS

Dans le cadre des travaux de recherche réalisés durant cette thèse, plusieurs publications dans des revues avec comité de lecture ainsi que des présentations dans des conférences et symposiums ont été réalisées. L'ensemble de ces réalisations est détaillé ci-dessous.

**Revues avec comité de lecture**

Foudhaili, T., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Coudert, L., Lefebvre, O. (2019a) Comparative efficiency of microbial fuel cells and electrocoagulation for the treatment of iron-rich acid mine drainage. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 7(3): 103149.

Foudhaili, T., Neculita, C.M., Coudert, L., Lefebvre, O. (2019b) Sulfate removal from mine drainage by electrocoagulation as a stand-alone treatment or polishing step. *Minerals Engineering* (En évaluation).

Foudhaili, T., Jaidi, R., Neculita, C.M., Rosa, E., Triffault-Bouchet, G., Veilleux, É., Coudert, L., Lefebvre, O. (2019c) Effect of the electrocoagulation process on the toxicity of gold mine drainage: A comparative assessment of *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Science of the Total Environment* (En corrections).

**Conférences et présentations**

Foudhaili, T., Rakotonimaro, T.V., Babi, K., Coudert, L., Lefebvre, O., Neculita, C.M. (2018) Comparative efficiency of electrocoagulation and microbial fuel cells for the treatment of iron-rich contaminated acid mine drainage. *Water Congress* (*6th International Congress on Water Management in Mining & 2nd International Congress on Water in Industrial Processes*), Santiago, Chile, 9-11 mai 2018.

**Affiches**

Foudhaili, T., Hédouin, B., Neculita, C.M., Coudert, L., Lefebvre, O. (2018a) Efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement du drainage minier acide ferrifère. *Congrès Québec Mines et Énergie*, Québec, QC, Canada, 19-22 novembre 2018.

Foudhaili, T., Rakotonimaro, T.V., Babi, K., Neculita, C.M., Coudert, L., Lefebvre, O. (2018b) Traitement de la salinité et de la toxicité du drainage minier acide ferrifère via des procédés (bio)-électrochimiques. *6ième Symposium sur l'Environnement et les Mines*, Rouyn-Noranda, QC, Canada, 17-20 juin 2018.

Foudhaili, T., Lefebvre, O., Neculita, C.M. (2017) Traitement de la salinité et de la toxicité par des procédés électrochimiques. *6ième Forum Planèt'ERE*, Rouyn-Noranda, QC, Canada, 20-23 juin 2017.

# RÉSUMÉ

Les procédés bio-électrochimiques (e.g. électrocoagulation et pile à combustible microbienne (PCM)) représentent des alternatives prometteuses par rapport aux procédés conventionnels, pour le traitement des eaux usées en général et du drainage minier (DM) en particulier. Depuis plusieurs années, ces technologies visent de plus en plus à l'enlèvement des métaux (e.g. Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Al, Ni) et des sulfates. Néanmoins, leur applicabilité pour le traitement du DM fortement contaminé dépend fortement de la qualité de l'effluent à traiter, des objectifs d'enlèvement des métaux et des sulfates et des conditions opératoires utilisées. Selon la qualité du DM, les mécanismes d'enlèvement des sulfates, un des contaminants majeurs communs au DM, peuvent différer. En effet, pour le drainage minier acide (DMA), l'enlèvement peut s'effectuer soit par précipitation avec les cations présents dans la solution (e.g. ions métalliques) grâce à des forces électrostatiques, soit par coagulation, générée par la formation du coagulant dans la solution suite à la dissolution anodique. Pour un drainage minier neutre (DMN) ou drainage minier alcalin, les sulfates peuvent être adsorbés sur les hydroxydes métalliques amorphes néoformés, dépendamment de la charge de leurs surfaces. Quant aux métaux, ils sont enlevés par précipitation sous formes d'hydroxydes métalliques suite aux réactions d'oxydo-réduction qui se produisent de part et d'autre de l'anode et de la cathode. Un mécanisme de co-précipitation peut également être complémentaire à la précipitation pour assurer un meilleur enlèvement des métaux.

Dans le cadre de ce projet, une évaluation approfondie de la performance de l'électrocoagulation pour le traitement du DM fortement contaminé en fer/et ou en sulfates ainsi que la toxicité associée à la salinité a été réalisé. Dans ce contexte, les principaux objectifs de la thèse sont les suivants : (1) la comparaison de l'efficacité de la PCM et de l'électrocoagulation pour le traitement des effluents miniers synthétiques fortement contaminés en fer; (2) l'évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation, identifiée comme procédé le plus performant, pour le traitement de la salinité sulfatée présente dans des effluents miniers synthétiques et réels de qualités variables; et (3) l'évaluation comparative de la toxicité de la salinité sulfatée contenue dans les DM fortement contaminés avant et après traitement par électrocoagulation sur deux espèces aquatiques, soit *Daphnia magna* (*D. magna*) et *Daphnia pulex* (*D. pulex*). Afin d'atteindre ces objectifs, l'approche

méthodologique utilisée consistait à effectuer des essais de laboratoire (en mode batch), sans écoulement, en faisant varier plusieurs paramètres opératoires, puis à réaliser des essais de toxicité dans le laboratoire du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) pour évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter la toxicité.

Dans la première partie du projet, des essais en mode batch ont été réalisés afin d'évaluer comparativement la performance de la PCM et de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer (500 mg/L). Ces essais visaient à évaluer l'efficacité des deux procédés à neutraliser l'acidité et à enlever le fer ainsi qu'à estimer leur coût d'opération afin de sélectionner le procédé le plus performant pour les essais à venir. Dans ce contexte, des essais réalisés sur la PCM ont été comparés avec les essais de l'électrocoagulation qui ont été effectués dans un réacteur batch avec un volume de travail de 250 mL contenant un DMA synthétique (pH = 2,5 et [Fe] = 500 mg/L). Une évaluation de l'influence du matériau des électrodes (fer et aluminium), ainsi que du temps de réaction (15, 30, 45, 60 et 90 min) et de l'intensité de courant (100, 200, 300, 400 et 500 mA) sur l'efficacité d'enlèvement du fer par électrocoagulation a été effectuée. Les résultats ont montré que les deux technologies ont permis de neutraliser l'acidité et d'enlever > 99% du fer et ainsi de produire un effluent traité conforme aux exigences canadiennes en matière de rejets (pH 6,0-9,5; < 3 mg/L Fe). L'électrocoagulation dans ses conditions optimales (électrodes de Fe, 400 mA et 60 min) s'est avérée plus performante que la PCM en termes de temps de réaction (minutes vs. jours) et de coûts d'opération (0,58 vs 2 731 $/m$^3$).

Pour la suite du projet, des essais d'électrocoagulation ont été poursuivis pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer et en sulfates (pH = 2 ; [Fe] = 500 mg/L et [$SO_4^{2-}$] = 1 280 mg/L). Ces essais ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires que les essais précédents (mode batch avec un volume de travail de 0,25 L) afin d'évaluer l'influence des paramètres suivants: le matériau des électrodes (fer vs aluminium), la densité de courant (3,8-20 mA/cm$^2$) et le temps de réaction (15-90 min). L'objectif était d'évaluer l'influence de la présence des ions sulfates dans le DM sur l'efficacité de l'électrocoagulation. Ainsi, une mise à l'échelle (volume de travail de 3,3 L) a été effectuée afin d'évaluer l'effet d'autres paramètres de fonctionnement comme le nombre des électrodes (2-10) et la distance inter-électrodes (0,5-4 cm) sur l'efficacité du traitement. Tous ces essais ont été effectués avec ajout de sel (NaCl : 13 à 182 g/L) afin de s'opposer à la résistance de la solution et ainsi de pouvoir ajuster la densité de courant désirée en fonction du voltage. Les

résultats ont permis de montrer que l''utilisation de deux électrodes de Fe, séparées de 0,5 cm, respectent les normes canadiennes des rejets en termes de pH (pH 6,0-9,5). En effet, un pH final de 8,3 a été obtenu avec les électrodes de fer, quand seulement un pH de 4,3 a été atteint avec les électrodes d'aluminium. Quant à l'enlèvement des sulfates et du fer, les efficacités ont été similaires (96% et 100% avec des électrodes de fer, et 82% et 100% avec des électrodes d'aluminium pour l'enlèvement des sulfates et du fer, respectivement). Néanmoins, il est à noter que le temps de réaction avec les électrodes de fer était plus long (420 vs 120 min). Ces résultats ont servi aux expériences suivantes pour le traitement de différentes qualités de DM fortement contaminés pour une éventuelle évaluation de l'efficacité du système à traiter la salinité sulfatée et la toxicité qui lui est associée.

La troisième partie du projet a été consacrée à l'évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation seule ou comme un système de polissage au traitement chimique pour le traitement de la salinité sulfatée à partir de DMA synthétique et DMN réel: E1 (pH = 6,9; [Fe] = 0,04 mg/L et $[SO_4^{2-}]$ = 1 280 mg/L) et E2 (pH = 7,5; [Fe] = 0,07 mg/L et $[SO_4^{2-}]$ = 2 870 mg/L). Les méthodes de traitement chimiques utilisées pour le traitement de DMA sont la chaux hydratée $Ca(OH)_2$ et la boue haute densité (BHD) préparée au laboratoire. Les expériences ont été effectuées dans une cellule d'électrocoagulation avec un volume de travail de 1,5 L en utilisant les meilleures conditions opératoires sélectionnées à partir des essais précédents (2 électrodes de fer, densité de courant de 20 $mA/cm^2$ et distance inter-électrodes de 0,5 cm) et ce, sans ajout de sel. Les résultats ont montré que l'enlèvement des sulfates présents dans du DMA synthétique de différentes qualités par électrocoagulation seulement était meilleur à des concentrations plus faibles (10% pour E1:1 280 mg/L vs 0% pour E2: 2 130 mg/L après 15 minutes de traitement). Les résultats ont été validés sur les effluents réels. En effet, une faible efficacité d'enlèvement des sulfates de 8 et 6% après 30 min de traitement par électrocoagulation a été obtenue pour E1 et E2, respectivement. Les résultats ont également montré que l'efficacité d'enlèvement des sulfates s'améliorait en utilisant l'électrocoagulation comme système de polissage, lors du traitement du DMA. De plus, la BHD s'est avérée la meilleure alternative de traitement, avec une meilleure efficacité (44,8% d'enlèvement de $SO_4^{2-}$ contre 16,6% avec un traitement par $Ca(OH)_2$). L'utilisation de boues provenant de sites réels serait à privilégier pour plusieurs raisons, à savoir : (1) une meilleure gestion des boues industrielles proprement dites par réutilisation, (2) un gain d'enlèvement dû

essentiellement à sa composition riche en éléments (ex. matériaux neutralisants) et (3) un gain en termes de réduction des coûts d'exploitation supplémentaires liés à l'utilisation de produits chimiques ajoutés.

La dernière partie de cette thèse a été dédiée à l'évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de la toxicité associée à la salinité sulfatée des effluents réels (E1 et E2) préalablement utilisés. Les essais ont été effectués en utilisant deux organismes aquatiques appartenant à la famille des daphnies (*D. magna* et *D. pulex*) et qui représentent les deux espèces les plus communément utilisées dans les essais de toxicité. L'évaluation comparative de la sensibilité de ces deux espèces au DMN avant et après traitement a été effectuée via des tests de toxicité aigüe (mortalité et immobilité) en utilisant cinq eaux de dilutions différentes (une eau synthétique de laboratoire et 4 eaux de surface des sites 1, 2, 3 et 4 provenant de différentes lithologies). Les résultats ont montré qu'une seule eau de surface (site 4) était toxique pour *D. pulex* (> 35% de mortalité et d'immobilité) alors que toutes les eaux de dilution étaient non toxiques pour *D. magna*. L'effluent E2, initialement plus contaminé que E1 ($[SO_4^{2-}]$ = 2 870 vs 1 280 mg/L), a montré un effluent final plus toxique que l'effluent initial, en particulier pour *D. pulex* (64% vs 31% d'immobilité et 41% vs 19% de mortalité, pour E2 non traité et traité, respectivement). La cause de cette toxicité reste inconnue. L'absence de toxicité de l'effluent E1 après traitement n'a été démontrée qu'avec de l'eau de dilution du site 1 pour *D. pulex*. Finalement, tous les tests de toxicité effectués dans cette étude ont montré que *D. pulex* est plus sensible que *D. magna* envers le même DMN fortement contaminé en sulfates (traité ou non traité), ainsi que pour les eaux de dilution.

Le présent projet contribue à approfondir les connaissances sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement du DM synthétique et réel contaminé en fer et/ou en sulfates. De plus, l'évaluation de la toxicité associée à la salinité sulfatée sur deux espèces de daphnies a permis de statuer sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement du DM. Enfin, les connaissances acquises et l'approche méthodologique de cette étude pourraient permettre leur application sur d'autres qualités plus complexes de DM et sous d'autres conditions opératoires.

**Mots clés:** drainage minier, électrocoagulation, traitement chimique, salinité sulfatée, *Daphnia magna*, *Daphnia pulex*.

# ABSTRACT

Bio-electrochemical processes (e.g. electrocoagulation and microbial fuel cells (MFCs)) represent promising alternatives to conventional processes, for wastewater treatment in general and mine drainage (MD) in particular. They expanded for several years for the removal of metals (Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Al, Ni) and sulfates. However, their applicability for the treatment of highly contaminated MD depends strongly on the quality of the effluent to be treated, the metal and sulfate removal objectives as well as the operating conditions used. Depending on the quality of MD, the mechanisms for removing sulfates, one of the major contaminants common to MD, may differ. Indeed, for acid mine drainage (AMD), removal can be carried out either by precipitation with the cations present in the solution (e.g. metal ions) using electrostatic forces, or by coagulation, following the formation of the coagulant in the solution following anodic dissolution. For neutral mine drainage (NMD) or alkaline mine drainage, sulfates can be adsorbed on neoformed amorphous metal hydroxides, depending on the charge of their surfaces. Metals are removed by precipitation in the form of metal hydroxides because of oxidation-reduction reactions occurring on both sides of the anode and cathode. A co-precipitation mechanism can also be complementary to precipitation to ensure better metal removal.

As part of this project, an in-depth evaluation of the performance of electrocoagulation for the treatment of MD highly contaminated with iron and/or sulfates and the toxicity associated with salinity was carried out. In this context, the main objectives of the thesis are the following: (1) the comparison of the effectiveness of MFC and electrocoagulation for the treatment of synthetic mine effluents highly contaminated with iron; (2) the evaluation of the effectiveness of electrocoagulation, for the treatment of sulfated salinity present in synthetic and real mine effluents of variable qualities; and (3) the comparative evaluation of the toxicity of sulfated salinity contained in highly contaminated MD before and after electrocoagulation treatment on two aquatic species (*Daphnia magna* and *Daphnia pulex*). To achieve these objectives, the methodological approach used was to perform laboratory tests (in batch mode), without flow, by varying several operating parameters and then to perform toxicity tests in the laboratory of the Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ) to evaluate the effectiveness of electrocoagulation in treating toxicity.

In the first part of the project, batch tests were carried out to evaluate the comparative performance of MFC and electrocoagulation for the treatment of iron-rich AMD (500 mg/L). The purpose of these tests was to evaluate the efficiency of the two processes in neutralizing acidity and removing iron as well as to estimate their operating costs to select the most efficient process for future tests. In this context, MFC tests were compared with electrocoagulation tests performed in a batch reactor with a working volume of 0.25 L containing a synthetic AMD (pH = 2.5 and [Fe] = 500 mg/L). An evaluation of the influence of the electrode material (iron and aluminium the reaction time (15, 30, 45, 60 and 90 min) as well as the current intensity (100, 200, 300, 400 and 500 mA) on the removal efficiency of iron by electrocoagulation was performed. The results showed that both technologies neutralized acidity and removed >99% of the iron, producing a treated effluent that met Canadian discharge requirements (pH 6.0-9.5; < 3 mg/L Fe). Electrocoagulation under optimal conditions (Fe electrodes, 400 mA and 60 min) proved to be more efficient than MFC in terms of reaction time (minutes vs. days) and operating costs (0.58 vs. $2731/m^3$).

Subsequently, electrocoagulation tests were continued for the treatment of AMD highly contaminated with iron and sulfates (pH = 2; [Fe] = 500 mg/L and $[SO_4^{2-}]$ = 1 280 mg/L). These tests were performed under the same operating conditions as the previous tests, including electrode material (iron vs. aluminum), current densities (3.8-20 $mA/cm^2$) and reaction time (15-90 min) following small-scale batch tests (0.25 L of working volume). The objective was to evaluate the influence of the presence of sulfate ions in MD on the efficiency of electrocoagulation. Thus, a scaling-up (3.3 L of working volume) was performed to evaluate the effect of other operating parameters such as the number of electrodes (2-10) and the inter-electrode distance (0.5-4 cm) on the treatment efficiency. All these tests were carried out with the addition of salt to counter the resistance of the solution and to adjust the desired current density according to the voltage. The results showed that the use of two Fe electrodes, separated by 0.5 cm, meets Canadian discharge standards for pH (pH 6.0-9.5). Indeed, a final pH of 8.3 was obtained with iron electrodes, when only a pH of 4.3 was reached with aluminum electrodes. As for the removal, efficiencies have been similar (96% and 100% with iron electrodes, and 82% and 100% with aluminium electrodes for the removal of sulfates and iron, respectively). Nevertheless, it should be noted that the reaction time with iron electrodes was longer (420 vs 120 min). These results were used in the following

experiments to treat different qualities of highly contaminated MD for a possible evaluation of system efficiency in treating sulfated salinity and associated toxicity.

The third part of the project was devoted to evaluate the efficiency of electrocoagulation as a stand-alone process or as a polishing system for chemical treatment of sulfated salinity contained in synthetic and/or real MD: E1 (pH= 6.9; [Fe] = 0.04 mg/L and $[SO_4^{2-}]$ = 1 280 mg/L) and E2 (pH= 7.5; [Fe] = 0.07 mg/L and $[SO_4^{2-}]$= 2 870 mg/L). The chemical treatment methods used are hydrated lime $Ca(OH)_2$, and high density sludge (HDS). The experiments were performed in an electrocoagulation cell with a working volume of 1.5 L using the best operating conditions selected from the previous tests (2 iron electrodes, current density of 20 $mA/cm^2$ and inter-electrode distance of 0.5 cm) and without adding salt. The results showed that the removal of sulfates by electrocoagulation alone for 15 minutes from synthetic AMD was better at lower concentrations (10% for 1 280 mg/L vs. 0% for 2 130 mg/L). The results were validated by the real effluents. Indeed, a low sulfate removal efficiency of 8% and 6% after 30 min of electrocoagulation treatment was obtained for E1 and E2, respectively. The results also showed that the removal efficiency of sulfates was improved by using electrocoagulation as a polishing system during the treatment of AMD. In addition, the HDS proved to be the best treatment alternative (44.8% of sulfate removal compared to 16.6% with $Ca(OH)_2$ treatment). If HDS is produced industrially, the choice will be based on several reasons, including: (1) better management of industrial sludge itself through reuse, (2) a removal gain due mainly to its variable and element rich composition (e. g. neutralizing material) and (3) a gain in reducing the additional operating costs associated with the use of added chemicals.

The last part of this thesis presents the evaluation of the efficiency of electrocoagulation for the treatment of toxicity associated with sulfated salinity of real effluents (E1 and E2) previously used. The tests were conducted using two aquatic organisms belonging to the daphnia family (*Daphnia magna (D. magna)* and *Daphnia pulex (D. pulex)*), which are the two most commonly used species in toxicity tests. The comparative evaluation of the sensitivity of these two species to NMD before and after treatment was carried out using acute (mortality) and sublethal (immobility) toxicity tests using five different dilution waters (one synthetic from the CEAEQ laboratory and 4 surface waters from site 1, 2, 3 and 4 from different lithologies). The results showed that only one surface water (site 4) was toxic for *D. pulex* (>35% mortality and immobility) while all dilution waters were

nontoxic for *D. magna*. The E2 effluent, initially more contaminated than E1 ($[SO_4^{2-}]$ = 2 870 vs. 1 280 mg/L), showed a more toxic final effluent than the initial effluent, particularly for *D. pulex* (64% vs. 31% immobility and 41% vs. 19% mortality, for untreated and treated E2, respectively). The cause of this toxicity is still unknown. The absence of toxicity of the E1 effluent after treatment was demonstrated only with dilution water from Site 1 for *D. pulex*. Finally, all toxicological tests performed in this study showed that *D. pulex* is more sensitive than *D. magna* to the same NMD highly contaminated with sulfates (treated or untreated), as well as for dilution waters.

This project contributes to improve the knowledge about the efficiency of electrocoagulation in treating synthetic and real MD that are highly contaminated with iron and/or sulfates. In addition, the evaluation of the toxicity associated with sulfated salinity on two daphnia species enabled to determine the efficiency of electrocoagulation for the treatment of MD. Finally, the knowledge acquired, and the methodological approach of this study could allow their application to other more complex qualities of MD and under other operating conditions.

**Keywords:** mine drainage, electrocoagulation, chemical treatment, sulfated salinity, *Daphnia magna*, *Daphnia pulex*.

# TABLE DES MATIÈRES

DÉDICACE ..... III

REMERCIEMENTS ..... IV

AVANT-PROPOS ..... V

RÉSUMÉ ..... VII

ABSTRACT ..... XI

TABLE DES MATIÈRES ..... XV

LISTE DES TABLEAUX ..... XX

LISTE DES FIGURES ..... XXII

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS ..... XXV

LISTE DES ANNEXES ..... XXVII

1.1 Mise en contexte ..... 1

1.2 Originalité ..... 2

1.3 Hypothèses ..... 2

1.4 Objectifs ..... 3

1.5 Contenu de la thèse ..... 3

CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE ..... 6

2.1 Problématique du drainage minier (DM) ..... 6

2.2 DM salin fortement contaminé ..... 7

2.2.1 Génération du DM salin ..... 7

2.2.2 Traitement du DM ..... 9

2.2.3 Précipitation chimique ..... 13

2.2.4 Procédés bio-électrochimiques ..... 14

2.3 Pile à combustible microbienne ..... 16

2.3.1 Principe et design ..... 17
2.3.2 Paramètres ..... 18
2.4 Électrocoagulation ..... 22
2.4.1 Principe ..... 23
2.4.2 Design ..... 24
2.4.3 Exemple de traitement des DM fortement contaminés ..... 26
2.4.4 Paramètres influençant l'efficacité de l'électrocoagulation ..... 28
2.4.5 Électrocoagulation vs précipitation chimique ..... 35
2.5 Toxicité ..... 38
2.5.1 Généralités ..... 38
2.5.2 Législation et choix des organismes ..... 38
2.5.3 Exemples de toxicité de DMA avant et/ou après traitement ..... 40
2.5.4 Causes de la toxicité ..... 41
2.5.5 Toxicité résiduelle ..... 44
2.5.6 Les daphnies: choix et sensibilité ..... 45
CHAPITRE 3 : DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE ..... 51
CHAPITRE 4 : ARTICLE 1 : COMPARATIVE EFFICIENCY OF MICROBIAL FUEL CELLS AND ELECTROCOAGULATION FOR THE TREATMENT OF IRON-RICH ACID MINE DRAINAGE ..... 59
4.1 Résumé ..... 59
4.2 Abstract ..... 60
4.3 Introduction ..... 61
4.4 Materials and methods ..... 66
4.4.1 Batch testing set-up and operating conditions ..... 66

4.4.2 Sampling and physicochemical analysis ..... 71
4.4.3 Data processing ..... 71
4.4.4 Mineralogical characterization ..... 72
4.4.5 Preliminary techno-economic evaluation ..... 73
4.5 Results and discussion ..... 74
4.5.1 Microbial fuel cells ..... 74
4.5.2 Electrocoagulation ..... 78
4.5.3 Preliminary techno-economic comparison of Microbial Fuel Cells vs Electrocoagulation ..... 83
4.6 Conclusion ..... 86
CHAPITRE 5 : EFFICACITÉ DE L'ÉLECTROCOAGULATION POUR LE TRAITEMENT DES DRAINAGES MINIERS RICHES EN FER ET EN SULFATES ..... 93
5.1 Préambule ..... 93
5.2 Matériels et méthodes ..... 95
5.2.1 Montage et conditions opératoires ..... 95
5.2.2 Échantillonnage et analyse physico-chimique ..... 99
5.3 Résultats et discussion ..... 99
5.3.1 Optimisation des paramètres opératoires à l'échelle laboratoire ..... 100
5.3.2 Mise à l'échelle ..... 102
5.4 Salinité résiduelle ..... 106
5.5 Conclusion partielle ..... 107
CHAPITRE 6 : ARTICLE 2 : SULFATE REMOVAL FROM MINE DRAINAGE BY ELECTROCOAGULATION AS A STAND-ALONE TREATMENT OR POLISHING STEP 108
6.1 Résumé ..... 108

6.2 Abstract ..... 109

6.3 Introduction ..... 110

6.4 Materials and methods ..... 114

6.4.1 Mine drainage characterization ..... 114

6.4.2 Experimental setup ..... 114

6.4.3 Analytical methods ..... 115

6.5 Results and discussion ..... 115

6.5.1 Evaluation of EC as a stand-alone treatment for sulfate removal ..... 115

6.5.2 Evaluation of EC as a polishing treatment for sulfate removal from highly concentrated water in combination with a chemical precipitation pretreatment ..... 118

6.6 Conclusion ..... 119

CHAPITRE 7 : ARTICLE 3 : EFFECT OF THE ELECTROCOAGULATION PROCESS ON THE TOXICITY OF GOLD MINE EFFLUENTS: A COMPARATIVE ASSESSMENT OF DAPHNIA MAGNA AND DAPHNIA PULEX ..... 124

7.1 Résumé ..... 124

7.2 Abstract ..... 125

7.3 Introduction ..... 126

7.4 Materials and methods ..... 127

7.4.1 Mine effluents characterization before and after the EC process ..... 127

7.4.2 Selection of sites for natural water sampling ..... 128

7.4.3 Toxicity tests ..... 128

7.5 Results and discussion ..... 130

7.5.1 Characterization of mine effluents and natural water used for toxicity testing ..... 130

7.5.2 Immobility and mortality evolution of (un-)treated effluents on two daphnia ..... 131

7.5.3 Dilution water qualities and the EC process's effects on toxicity of real mine effluents 135

7.6 Conclusion ..... 138

CHAPITRE 8 : DISCUSSION GÉNÉRALE ..... 144

8.1 Choix des procédés bio-électrochimiques étudiés ..... 145

8.2 Choix de la qualité du DM à traiter ..... 147

8.3 Effet des conditions opératoires sur l'efficacité du traitement par électrocoagulation 148

8.3.1 Effet du matériau des électrodes ..... 148

8.3.2 Effet de la configuration du réacteur d'électrocoagulation ..... 149

8.3.3 Effet du nombre d'électrodes ..... 149

8.3.4 Effet de la distance inter-électrodes ..... 150

8.3.5 Effet de la densité de courant ..... 150

8.3.6 Effet de temps de réaction ..... 150

8.4 Enlèvement du fer et des sulfates par électrocoagulation ..... 151

8.5 Effet de la concentration sur le traitement des effluents miniers par électrocoagulation 152

8.6 Effet de la combinaison de l'électrocoagulation à un système de prétraitement chimique 152

8.7 Évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter la toxicité associée à la salinité sulfatée via les organismes *D. magna* et *D. pulex* ..... 154

CHAPITRE 9 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS ..... 157

9.1 Recommandations ..... 159

RÉFÉRENCES ..... 161

ANNEXE ..... 179

# LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.1 Mécanismes d'enlèvement des métaux/ métalloïdes et des sulfates contenus dans le DM .....9

Tableau 2.2 Exemples de procédés passifs, actifs et émergents pour le traitement des DM contaminés en métaux et /ou en sulfates .....11

Tableau 2.3 Exemples de domaines d'application des procédés électrochimiques .....16

Tableau 2.4 Exemples de traitement du DMA fortement contaminé par la PCM .....21

Tableau 2.5 Exemples de traitement des métaux et des sulfates par le procédé d'électrocoagulation .....27

Tableau 2.6 Comparaison entre l'électrocoagulation et la précipitation chimique pour le traitement des eaux fortement contaminées .....36

Tableau 2.7 Essais de toxicité selon les normes canadiennes (Directive 019, 2012; REMMMD, 2019).....39

Tableau 2.8 Exemples de toxicité aigüe avant et après traitement actif et passif de DMA .....47

Tableau 2.9 Exemple de l'effet de la toxicité générée sur *D. magna* et *D. pulex* .....50

Table 4.1 Selected references on the use of MFCs for metal removal and/or energy recovery from wastewater and/or AMD .....62

Table 4.2 Selected references on the use of EC for metal removal from synthetic or real AMD.67

Table 4.3 Physicochemical characteristics of the anaerobic sludge and wastewater.....68

Table 4.4 Operating conditions and efficiency of the control (open-circuit) and experimental (closed-circuit) MFCs treating Fe-rich AMD at different acetate concentrations .....75

Table 4.5 Estimation of total costs of consumables including chemical products and membrane replacement for Microbial Fuel Cells.....85

Table 4.6 Estimation of operating costs of Electrocoagulation including electricity consumption costs and electrodes replacement costs .....86

Tableau 5.1 Conditions opératoires des essais réalisés à l'échelle laboratoire pendant le traitement de DMA synthétique par le procédé d'électrocoagulation ..... 97

Table 6.1 Examples of EC alone or combined to a pre-treatment step for sulfate salinity treatment from contaminated MD ..... 112

Table 6.2 Physicochemical characteristics of MD tested ..... 114

Table 6.3 Effect of current density (mA/cm$^2$) on EC efficiency for sulfate removal from MD. . 116

Table 7.1 Physicochemical characterization of saline NMD before and after treatment by EC (2 Fe-electrodes at 20 mA/cm$^2$ for 30 min) ..... 130

Table 7.2 Acute and sublethal toxicity for untreated and treated E1 and E2 on *D. magna* and *D. pulex* using reconstituted tap water ..... 134

# LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 Design simplifié du procédé BHD (Aubé et Lee, 2015).....14

Figure 2.2 Schéma d'un procédé conventionnel d'une pile à combustible microbienne (tiré de Pant et al., 2010).....18

Figure 2.3 Schéma d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation (adapté de Mollah et al., 2004).....24

Figure 2.4 Les différents modes de configuration dans une cellule d'électrocoagulation : a/mode monopolaire parallèle (MP-P) ; b/mode monopolaire série (MP-S) et c/ mode bipolaire série (BP-S) (adapté de Irki et al., 2018) .....26

Figure 3.1 Étapes et méthodologie du travail de recherche .....53

Figure 4.1 Typical reactions involved in (a) two chamber MFC with bioanode and aerated cathode (Lefebvre et al., 2008) and (b) EC cell (adapted from Akbal and Camci, 2011).....63

Figure 4.2 Laboratory scale of two-chamber MFCs (a- anaerobic chamber; b- AEM sandwiched between 2 chambers; c- cathodic chamber): (1) Control cell, and (2) Experimental cell.....68

Figure 4.3 Graphite electrodes used in the MFC process .....68

Figure 4.4 Laboratory scale setup for electrocoagulation cell .....69

Figure 4.5 Electrical performance of MFC used for Fe-rich AMD treatment: (a) Polarization curves; (b) Power curves .....76

Figure 4.6 SEM-EDS images and mineralogical characterization by XRD of (a) AEM before the experiments; (b) AEM after E1−E3; (c) AEM after E4 .....77

Figure 4.7 Influence of reaction time on: (a) pH, (b) ORP, (c) temperature, and (d) Fe removal, during the treatment of Fe-rich AMD (500 mg/L Fe) using Fe-electrodes, at 6 V and different current intensities (100; 200; 300; 400 and 500 mA).....78

Figure 4.8 Influence of time and current intensity on pH, ORP, temperature and Fe removal using AMD (500 mg/L Fe) and Al-electrodes at 6 V .....80

Figure 4.9 Effect of electrode material (Fe vs Al) on pH and Fe removal efficiency (%) from Fe-rich AMD (500 mg/L Fe), at 400 mA and $t_{EC}$ of 60 and 90 min .....81

Figure 4.10 SEM-EDS images of precipitated on the Fe (a) and Al-electrodes (b) .....82

Figure 4.11 Mineralogical characterization by XRD of formed precipitated after EC treatment.83

Figure 4.12 Comparative performance of the optimal conditions defined for MFC vs EC in pH increase and Fe removal (%) from Fe-rich AMD (500 mg/L Fe): $C_1$ (200 mA, 45 min), $C_2$ (400 mA, 60 min), $C_3$ (1000 mg/L acetate, 589 h).....84

Figure 5.1 Suite des essais de laboratoire et leurs objectifs respectifs dans les deux cellules d'électrocoagulation .....95

Figure 5.2 Cellule d'électrocoagulation de laboratoire .....98

Figure 5.3 Évolution du pH, de l'enlèvement du Fe et du $SO_4^{2-}$ lors du traitement du DMA synthétique (500 mg/L Fe et 1 280 mg/L $SO_4^{2-}$) par électrocoagulation en utilisant des électrodes de fer (a, c et e) et d'aluminium (b, d et f) en fonction de l'intensité de courant (100-500 mA) et du temps (0-90 min) à 6 V .....100

Figure 5.4 Effet du matériau d'électrode sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA synthétique (500 mg/L Fe, 1 280 mg/L $SO_4^{2-}$) avec 4 électrodes séparées de 4 cm (a et b : électrodes de fer, I = 2,09 A, U = 6 V - c et d : électrodes d'aluminium, I = 1,67 A, U = 53 V) .....103

Figure 5.5 Effet de la distance inter-électrodes sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA synthétique (500 mg Fe/L et 1 280 mg /L $SO_4^{2-}$, électrode de Fe, I = 2,09 A, U = 6 V).....104

Figure 5.6 Effet du nombre d'électrodes sur l'efficacité d'électrocoagulation (pH, enlèvement du Fe et du $SO_4^{2-}$) pour le traitement du DMA synthétique (500 mg Fe/L et 1,28 g $SO_4^{2-}$/L, I = 2,09 A, U = 6 V, 7 h, $d_{inter\text{-}électrodes}$ = 0,5 cm).....106

Figure 6.1 a) Comparative evolution of sulfate removal over time for two synthetic MDs with initial concentrations of 1.3 and 4.9 g/L during EC treatment. b) Comparison between synthetic and real MDs at different sulfate concentrations and pH after 30 min of EC treatment. .....117

Figure 6.2 Comparative evolution of sulfate removal using EC and chemical precipitation as stand-alone and combined methods ..... 118

Figure 7.1 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E1 with *D. magna* (a and b) and *D. pulex* (c and d) using reconstituted hard water ..... 132

Figure 7.2 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E2 with *D. magna* (a and b) and *D. pulex* (c and d) using reconstituted hard water ..... 133

Figure 7.3 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E1 with *D. pulex* using surface dilution waters (a and b: S#1; c and d: S#2) ..... 136

Figure 7.4 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E1 with *D. pulex* using surface dilution waters (a and b: S#3; c and d: S#4) ..... 137

# LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

| | |
|---|---|
| BRP | Barrière réactive perméable |
| BP-S | Bipolaire série |
| *C. dubia* | *Ceriodaphnia dubia* |
| $CE_{50}$ | Concentration effective médiane/ |
| $CL_{50}$ | Concentration létale médiane |
| *D. longispina* | *Daphnia longispina* |
| *D. magna* | *Daphnia magna* |
| *D. pulex* | *Daphnia pulex* |
| DM/MD | Drainage minier/Mine drainage |
| DMA/AMD | Drainage minier acide/Acid mine drainage |
| DMN/NMD | Drainage minier neutre /Neutral mine drainage |
| EDTA | Éthylène diamine tétra-acétique |
| *M. macrocopa* | *Moina macrocopa* |
| MOD | Matière organique dissoute |
| MON | Matière organique naturelle |
| MP-P | Monopolaire parallèle |
| MP-S | Monopolaire série |
| *P. promelas* | *Pimephales promelas* |
| PCM/MFC | Pile à combustible microbienne/Microbial fuel cell |
| PCM-BRP | Pile à combustible microbienne- Barrière réactive perméable |
| PCM-ORF | Pile à combustible microbienne-Procédé d'oxydo-réduction du fer |

| | |
|---|---|
| REMMMD | Règlement sur les effluents de mines des métaux et des mines de diamants |
| SDT | Solides dissous totaux |
| TRH | Temps de résidence hydraulique |
| vs | Versus |

# LISTE DES ANNEXES

Annexe A Protocole montage d'une pile a combustible microbienne .....179

Annexe B Montage d'un essai batch d'électrocoagulation .....195

# INTRODUCTION

## 1.1 Mise en contexte

Beaucoup d'efforts de recherche ont été investis dans le développement de méthodes efficaces de contrôle du drainage minier (DM), problème environnemental majeur de l'industrie minière. La génération de DM est liée à l'instabilité chimique des minéraux sulfureux présents dans les résidus d'extraction, en présence d'air et d'eau, qui peut entraîner la production d'acide sulfurique et la libération de métaux et/ou de métalloïdes potentiellement toxiques. Les DM peuvent être classifiés selon leur pH, à savoir : le drainage minier acide (DMA – pH < 6), le drainage minier neutre (DMN – 6 < pH < 9,5) et le drainage minier basique ou alcalin (pH > 9,5) (Nordstrom et al., 2015). Un DM est considéré salin si la concentration en solides dissous totaux (SDT) dépasse 10 000 mg/L (Nordstrom et al., 2015). Les principaux ions responsables d'une salinité élevée sont $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ et $HCO_3^-$ (Van Dam et al., 2014). La salinité, soit naturelle, soit provenant des activités anthropiques lors de l'exploitation des minerais ou lors du processus de traitement, peut gravement affecter les espèces aquatiques. En effet, elle peut causer du stress lié à l'augmentation de la pression osmotique sur leurs cellules et entraîner des changements radicaux, parfois irréversibles, dans leurs structures (Gonçalves et al., 2007). Quant aux métaux, une fois mis en solution, ils peuvent être ingérés en fortes doses par les espèces aquatiques, pouvant causer plusieurs effets toxiques voire la mort (Cui et al., 2018). De plus, certains métaux comme le fer peuvent s'oxyder en provoquant un milieu pauvre en oxygène et par conséquent, toxique pour la vie aquatique (Neculita et al., 2008). En outre, la respiration des poissons peut être affectée suite à la disposition des nanoparticules (précipités d'hydroxydes) sous forme de boues sur leurs branchies (Doudoroff et Katz, 1953; Sykora et al., 1972).

En 2013, l'Abitibi-Témiscamingue était la troisième région en importance au Québec pour l'investissement minier, elle représentait alors 26,2% des investissements québécois (Bulletin statistique de l'Abitibi-Témiscamingue, 2014). Dans cette région, le DM est caractérisé par des pH acides à neutres ainsi que de fortes concentrations en métaux/métalloïdes (spécialement en fer) et en sulfates.

Plusieurs technologies actives et passives sont actuellement utilisées pour le traitement du DM. Nonobstant l'avancement technologique qu'elles ont pu atteindre, ces technologies présentent plusieurs limites, surtout pour le traitement de la forte contamination, à savoir : i) des coûts de traitement élevés, ii) l'ajout de produits chimiques entraînant une augmentation de la salinité résiduelle ainsi que la production de quantités de boues très importantes difficiles à gérer (Oncel et al., 2013). La recherche s'oriente de plus en plus vers des technologies prometteuses telles que les procédés bio-électrochimiques (ex. électrocoagulation, pile à combustible microbienne - PCM), surtout dans les pays où le coût de l'électricité est concurrentiel par rapport à d'autres matériaux. Contrairement aux technologies conventionnelles, les procédés électrochimiques ont l'avantage de ne pas rajouter de salinité résiduelle dans l'effluent traité et de produire des boues moins volumineuses et relativement plus faciles à gérer. Il sera donc judicieux d'évaluer leurs efficacités pour le traitement du DM fortement contaminé en métaux et/ou sulfates et de la toxicité associée. Une étude technico-économique ainsi qu'une évaluation de la toxicité résiduelle seront réalisées. Ce projet vise à encourager l'émergence de nouvelles technologies qui respectent plus l'environnement.

## 1.2 Originalité

L'électrocoagulation, qui est largement utilisée pour le traitement des eaux usées et d'autres types de matrices contaminées, est en même temps peu étudiée pour le traitement du DM, surtout lorsqu'il s'agit de fortes contaminations en métaux et/ou en sulfates. L'évaluation de la toxicité des effluents issus du traitement du DM par cette technologie est également peu répertoriée. Ce projet vise à évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation pour pallier au problème de DM fortement contaminé en fer et/ou en sulfates, à diminuer la salinité résiduelle de l'effluent traité et à statuer sur sa toxicité via des bio-essais sur deux types de daphnie (*Daphnia magna* et *Daphnia pulex*).

## 1.3 Hypothèses

Les hypothèses de recherche de la présente étude sont les suivantes:

1- L'électrocoagulation peut traiter des fortes contaminations en fer et/ou en sulfates avec des coûts plus modérés que la PCM.

2- Les sulfates sont mieux enlevés par électrocoagulation à pH acides qu'à pH neutres via les mécanismes de coagulation et précipitation.
3- L'électrocoagulation utilisée comme système de polissage pour le traitement des DMN améliore l'enlèvement des sulfates par adsorption sur les précipités métalliques néoformés.
4- *D. magna* et *D. pulex* sont sensibles à la salinité contenue dans les effluents miniers.

## 1.4 Objectifs

Dans ce contexte, l'objectif principal de ce projet de doctorat est d'évaluer la performance (e.g. efficacité et coûts d'opération) de l'électrocoagulation pour le traitement de DM fortement contaminé en fer et/ou en sulfates à l'échelle du laboratoire. En termes d'efficacité, il s'agit de l'augmentation du pH de l'eau contaminée (s'il s'agit d'un DMA), de l'enlèvement des métaux et/ou des sulfates, et du traitement de la toxicité aquatique.

Les objectifs spécifiques de ce projet sont les suivants :

1- Comparer les efficacités de l'électrocoagulation vs de la PCM pour le traitement des effluents miniers synthétiques fortement contaminés;

2- Réaliser une étude technico-économique (préliminaire), à l'échelle du laboratoire des deux procédés pour le traitement des DM fortement contaminés

3- Évaluer l'efficacité du procédé le plus performant pour le traitement de la salinité sulfatée contenue dans des effluents miniers synthétiques et réels de qualités variables;

4- Déterminer la toxicité de l'effluent avant et après traitement par le même procédé sur deux organismes aquatiques et en déduire son efficacité.

## 1.5 Contenu de la thèse

Afin de répondre aux objectifs fixés dans le cadre de cette étude, la thèse est composée de 7 chapitres. Le présent chapitre, introductif, présente le contexte général et la problématique liée au traitement du DM par des procédés conventionnels. Cette première partie présente également l'originalité du projet ainsi que les hypothèses de recherche et les objectifs (général et spécifiques).

La thèse s'enchaîne par un deuxième chapitre qui consiste en une revue critique de la littérature récente et pertinente, subdivisée en cinq parties. La première sous-partie présente un bref aperçu

sur la problématique du DM. La deuxième sous-partie évoque sa génération et son traitement. La troisième et la quatrième sous-partie présentent l'efficacité du procédé PCM et celui de l'électrocoagulation pour le traitement des contaminants (e.g. acidité, fer, sulfates) présents dans des DM générés dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Quant à la cinquième et dernière sous-partie, elle est consacrée à l'étude comparative de la toxicité aquatique relative à la contamination minière avant et après traitement par électrocoagulation.

Le chapitre 3 présente la démarche méthodologique adoptée pour répondre aux objectifs de l'étude. Le chapitre 4 répond au premier objectif du travail et présente une étude comparative de l'efficacité de l'électrocoagulation vs la PCM pour le traitement du DMA fortement contaminé en fer (DMA ferrifère). Elle a été réalisée à l'aide d'essais en mode batch et comprend:

- L'évaluation de l'efficacité des deux procédés pour le traitement du fer et de l'acidité à partir d'un DMA synthétique fortement contaminé;
- La réalisation d'une étude technico-économique préliminaire des deux procédés à petite échelle avec une extrapolation potentielle à grande échelle à des fins de comparaison des performances (e.g. efficacité à traiter le DMA fortement contaminé, faisabilité technique, coûts d'opération) de ces technologies et de sélection du procédé le plus satisfaisant.

Ce chapitre a été présenté sous forme d'un article scientifique publié dans la revue *Journal of Environmental Chemical Engineering* (2019).

Le chapitre 5 présente les essais d'optimisation effectués avec le procédé d'électrocoagulation et qui visent à déterminer les paramètres opératoires optimaux pour le traitement des DM fortement contaminés en fer et en sulfates, avec ajout de sel.

Le chapitre 6 traite le second objectif de la thèse, et discute précisément des volets suivants:

- Le traitement de la salinité sulfatée contenue dans différents effluents miniers (synthétiques et réels) par le procédé préalablement sélectionné, soit l'électrocoagulation;
- L'évaluation de 1'efficacité du traitement du système dans une seule étape ou comme un post-traitement (polissage).

Ce chapitre a été présenté sous forme d'un article scientifique soumis pour publication potentielle dans la revue *Minerals Engineering* (2019).

Le chapitre 7 est lié au troisième objectif de la thèse, visant l'évaluation de la toxicité aigüe et sublétale des effluents miniers bruts et traités sur deux organismes aquatiques (*Daphnia magna* et *Daphnia pulex*). Ce chapitre est présenté sous forme d'un article scientifique soumis pour publication potentielle dans la revue *Science of the Total Environment* (2019).

Le chapitre 8 consiste en une discussion générale des différents volets abordés dans ce travail de recherche.

Le chapitre 9 et le dernier chapitre est consacré aux conclusions ressorties de la présente étude ainsi qu'aux principales recommandations pour les travaux de recherche à venir.

Enfin, des informations supplémentaires sont fournies dans les différentes annexes.

# CHAPITRE 2 : REVUE DE LITTÉRATURE

## 2.1 Problématique du drainage minier (DM)

L'industrie minière est le secteur économique qui regroupe les activités de prospection et d'exploitation des mines, représentant ainsi une source importante de revenus (directs et indirects), ainsi qu'une potentielle source de pollution de l'eau, de l'air, des sols et des écosystèmes environnants. En raison des impacts environnementaux liés à l'exploitation des ressources minérales, la législation est devenue de plus en plus sévère, ce qui se traduit par la mise en place de règlements contrôlant, entre autres, la qualité des eaux pouvant être rejetées dans l'environnement.

Dans le monde, le drainage minier (DM) est devenu le problème majeur de cette industrie à cause de ses effets néfastes sur l'environnement. En effet, la génération du DM peut s'échelonner sur plusieurs centaines d'années et son impact sur l'environnement peut s'étendre sur des dizaines de kilomètres en aval des mines (Macías et al., 2017; Moodley et al., 2018). Il peut se produire lors de l'opération de la mine ou après sa fermeture. En 2017, le Canada était considéré parmi les cinq plus grands pays miniers dans le monde entier (Association Minière du Canada, 2017), raison pour laquelle le gouvernement canadien et l'industrie minière doivent concerter leurs efforts pour lutter contre les éventuelles contaminations qui en résultent.

Dans ce contexte, différentes méthodes de traitement actives et passives ont été développées mais chacune d'entre elles présente plusieurs limites, surtout lorsqu'il s'agit d'un effluent fortement contaminé. Les méthodes actives sont connues pour la production de grandes quantités de boues difficilement traitables, un coût de traitement élevé, ainsi que l'ajout d'une salinité résiduelle dans l'effluent traité (Ndlovu, 2017; Oncel et al., 2013), tandis que les méthodes passives font preuve d'une faible efficacité et nécessitent un contrôle continu (Rakotonimaro et al., 2017).

Ceci fait des techniques bio-électrochimiques des méthodes prometteuses permettant de traiter efficacement le DM fortement contaminé. Parmi les procédés bio-électrochimiques, la PCM et l'électrocoagulation présentent plusieurs avantages, à savoir, le faible coût de l'électricité dans certains pays, comme le Canada, les exigences limitées ou inexistantes en matière de produits

chimiques, l'efficacité pour le traitement des DM fortement contaminés et la production de boues moins volumineuses faciles à gérer (Bejan et Bunce, 2015).

Dans cette optique, cette revue de littérature va se focaliser essentiellement sur les techniques d'électrocoagulation et PCM afin d'évaluer leurs efficacités dans le traitement d'un DM fortement contaminé en fer/et ou en sulfates, tout en mettant l'accent sur leurs limites et les solutions prévisibles pour les éviter. Le choix a été porté sur ces méthodes du fait qu'elles ont abouti globalement à de très bons résultats de traitement (enlèvement des métaux et des sulfates > 98%) (Nariyan et al., 2018; Oncel et al., 2013; Orescanin et Kollar, 2012; Radić et al., 2014).

## 2.2 DM salin fortement contaminé

Le Québec est considéré comme la province la plus exploitante de mines métalliques au monde entier (Association Minière du Canada, 2017). Dans le contexte géologique québécois, les minéraux les plus fréquemment rencontrés sont les sulfures de fer, plus particulièrement la pyrite ($FeS_2$) et la pyrrhotite (FeS). Le DM provient de l'oxydation naturelle (chimique, électrochimique et/ou biologique) des minéraux sulfurés retrouvés dans les rejets miniers. Il en résulte ainsi des concentrations variables en métaux/métalloïdes et en sulfates et des pH pouvant être acides (DMA), neutres (DMN) ou alcalins. Lorsque la concentration des SDT dépasse 10 000 mg/L, nous parlons de DM salin avec un pH allant d'acide à alcalin (2-1 0) (Nordstrom et al., 2015).

### 2.2.1 Génération du DM salin

En général, la formation du DMA a lieu suite à la présence de trois éléments essentiels : les sulfures, l'eau et l'oxygène. Une fois que ces trois constituants sont mis en contact, une série de réactions d'oxydation chimique et biochimique se déclenche, provoquant la libération de cations bivalents, d'oxyanions comme les $SO_4^{2-}$ et de protons $H^+$ (Dold et Fontboté, 2001). L'absence ou la disponibilité en quantités insuffisantes d'agents neutralisants (ex. carbonates, oxydes, hydroxydes et silicates) dans le gisement laisse les réactions d'oxydation prédominer, provoquant ainsi une acidité accentuée et des concentrations en métaux et en sulfates très importantes. Le DMA se caractérise surtout par un pH < 6, de fortes concentrations en métaux et métalloïdes (e.g. Cu, Zn, As, Cd, Pb > 100 mg/L) ainsi que des teneurs en sulfates pouvant atteindre plus de 10 000 mg/L (Nariyan et al., 2018; Nordstrom, 2015). Dans des cas extrêmes, le pH peut atteindre des valeurs

négatives (Nordstrom, 2000; Sarmiento et al., 2018). Parmi les ions métalliques, le fer (Fe) est l'élément présent en de plus fortes concentrations, de l'ordre de 100 à 4 000 mg/L en raison de la présence de pyrite, le minéral de soufre le plus abondant, et de pyrrhotite dans les rejets miniers (Gunsinger et al., 2006). Outre que les métaux, la salinité des eaux minières présente un problème environnemental potentiel. En effet, elle représente la mesure combinée des concentrations en ions majeurs présents dans l'eau, à savoir $Na^+$, $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$, $K^+$, $Cl^-$, $SO_4^{2-}$ et $HCO_3^-$ (Van Dam et al., 2014). Elle peut être engendrée naturellement suite à l'oxydation des sulfures et la dissolution des composés solubles, ou suite à l'activité anthropique (e.g. ajout des produits chimiques lors du processus de traitement et/ou de recirculation de l'eau après traitement ou l'ajout de sels comme des agents de déglaçage, tels que $CaCl_2$). La salinité provient aussi du pompage d'eau saline notamment l'eau de mer dans les mines situées en régions côtières (Kaushal et al., 2005; Nordstrom et al., 2015).

Lorsqu'on parle d'un DMA fortement contaminé, les valeurs associées aux concentrations en métaux et en sulfates deviennent beaucoup plus importantes (parfois plus que 5 fois plus élevées) et le pH peut s'associer à des valeurs plus faibles voire des valeurs négatives (Nordstrom et al., 2015; Sarmiento et al., 2018). Un DMA fortement contaminé en fer (concentration > 500 mg/L) et en sulfates est connue sous le nom de DMA ferrifère. Dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, il y a plusieurs sites miniers qui sont caractérisés par la génération de DMA ferrifère: Lorraine (pH = 4,3, Fe = 1 799 mg/L, $SO_4^{2-}$ = 4 700 mg/L), Manitou (pH = 5,7, Fe > 100-4 600 mg/L, $SO_4^{2-}$ = 13 500 mg/L), et Aldermac (pH = 2-5, Fe = 5 466 mg/L, $SO_4^{2-}$ = 9 947 mg/L) (Ethier, 2018; Genty, 2012; Genty et al., 2016; Maqsoud et al., 2015).

Quant au DMN, il se produit suite à l'oxydation des minéraux sulfureux non générateurs d'acide (e.g. galène (PbS), sphalérite (ZnS), chalcopyrite ($CuFeS_2$)), ou des minéraux sulfureux générateurs d'acide en présence de quantités suffisantes d'agents neutralisants, ou encore suite au traitement du DMA (Stantec, 1994). Le DMN est caractérisé par un pH neutre (6 < pH < 9), des concentrations en métaux/métalloïdes supérieures aux normes de rejets et la forte contamination se traduit essentiellement par des fortes concentrations en SDT, qui peuvent dépasser les 16 000 mg/L (Feng et al., 2014). Les $SO_4^{2-}$ sont les ions les plus fréquemment trouvés en fortes teneurs (Fernando et al., 2018; Nariyan et al., 2018).

Depuis que le DM présente un problème majeur commun aux industries minières dans le monde entier, l'intervention humaine est donc nécessaire pour le traiter afin d'éviter les impacts environnementaux sur les écosystèmes environnants (Skousen et al., 2019).

### 2.2.2 Traitement du DM

Le traitement du DM consiste essentiellement à traiter l'acidité (cas du DMA) et à l'enlèvement des métaux/métalloïdes et des sulfates. Les mécanismes d'enlèvement sont présentés dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1 Mécanismes d'enlèvement des métaux/ métalloïdes et des sulfates contenus dans le DM

| **Processus** | **Mécanismes d'enlèvement** | **Références** |
|---|---|---|
| Métaux | | |
| ○ Redox<br>○ Acide/base<br>○ Transfert de masse<br>○ Précipitation/ dissolution | ○ Précipitation sous forme de :<br>• Oxydes/hydroxydes<br>• Carbonates<br>• Sulfures<br>○ Co-précipitation<br>○ Adsorption | Bejan et Bunce (2015)<br>Rakotonimaro et al. (2017) |
| Sulfates | | |
| ○ Redox<br>○ Précipitation/ dissolution | ○ Précipitation sous forme de :<br>• Gypse ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)<br>• Ettringite ($Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O$)<br>• Schwertmannite ($Fe_8O_8(OH)_6(SO_4).nH_2O$) | Mamelkina et al. (2017)<br>Rakotonimaro et al. (2017) |

Il existe plusieurs procédés conventionnels et émergents pour le traitement passif et actif du DM fortement contaminé en métaux et/ ou en sulfates. Le Tableau 2.2 recense quelques exemples de ces procédés ainsi que leurs avantages et limites. Les procédés passifs sont généralement caractérisés par leur simplicité d'installation et leurs coûts d'opération modérés. Néanmoins, ils présentent plusieurs inconvénients tels que la perte de perméabilité et d'efficacité pour donner suite au colmatage du système de traitement et sa passivation (e.g. substrat alcalin dispersé) ou encore à cause du temps de séjour long ainsi que la faible efficacité d'enlèvement des contaminants (e.g.

marais épurateurs). De plus, le plus grand inconvénient relatif aux systèmes passifs c'est qu'ils sont seulement adaptés aux sites abandonnés, ce qui empêche leur utilisation dans le traitement des DM pour les mines en activité.

Quant aux procédés actifs (e.g. précipitation chimique, BHD), ils sont très largement utilisés dans le traitement de différentes qualités de DM (DMA et DMN, faiblement ou fortement contaminés) et caractérisés par leurs efficacités élevées (enlèvement des métaux et sulfates > 90%) (Ndlovu, 2017; Oncel et al., 2013). Néanmoins, ils nécessitent beaucoup de contrôle et d'entretien, produisent de grandes quantités de boues peu denses et difficiles à gérer et requièrent des coûts élevés (Ndlovu, 2017; Oncel et al., 2013). De plus, pour le traitement des sulfates, ces procédés sont considérés comme palliatifs car ils ne peuvent pas enlever les sulfates au-dessous de la limite de solubilité de gypse [2,23 g/L dans l'eau pure, en conditions normales (0 °C et 1 atm)] (Robertson et Rohrs, 1995), ce qui limite leurs utilisations pour le traitement de ce contaminant. Plusieurs technologies sont disponibles pour le traitement d'effluents industriels contenant des métaux, incluant les eaux minières. À titre d'exemple, il y a les procédés d'adsorption, les procédés d'échange ionique et les technologies membranaires. Ces procédés peuvent traiter les métaux et/ou les sulfates contenus dans le DM. Néanmoins, elles présentent plusieurs inconvénients. En effet, l'adsorption est surtout adaptée pour les faibles concentrations à cause de la capacité d'adsorption limitée des matériaux utilisés (Motsi et al., 2007).

Tableau 2.2 Exemples de procédés passifs, actifs et émergents pour le traitement des DM contaminés en métaux et /ou en sulfates

| Procédé de traitement | Avantages | Inconvénients | Références |
|---|---|---|---|
| Procédés de traitement passif | | | |
| Substrat alcalin dispersé | Simplicité d'installation et d'opération<br>Adaptabilité pour des sites abandonnés<br>Coûts modérés | Colmatage et passivation (perte de réactivité, de perméabilité et d'efficacité) | Rakotonimaro et al. (2017) |
| Marais épurateurs | Nécessite peu d'entretien<br>Aucun produit chimique n'est impliqué<br>Respect de l'environnement | Temps de séjour long<br>Faible vitesse de réaction<br>Faible efficacité d'enlèvement | Skousen et al. (2016) |
| Procédés de traitement actif | | | |
| Précipitation chimique | Métaux sous forme d'hydroxydes, carbonates, sulfates<br>Contrôle efficace du pH<br>Bonne efficacité de traitement | Passivation et nécessité d'entretien<br>La limite de solubilité en gypse est un facteur limitant<br>Production de grandes quantités de boues<br>Coûts élevés | Oncel et al. (2013) |
| Boues haute densité (BHD) | Efficacité élevée de traitement<br>Très largement utilisée | Installation très coûteuse<br>Génération de grandes quantités de boues peu denses et difficiles à gérer<br>Nécessite de l'entretien | Ndlovu (2017) |
| Adsorption | Disponibilité et faible coût du matériau | Pour de faibles concentrations<br>Compétition entre les métaux et la matière organique dissoute | Motsi et al. (2009) |
| Échange ionique | Possibilité de sélectivité<br>Coût faible<br>Régénérable | Peu résistant au choc<br>Possibilité de compétition entre les espèces ioniques | Westholm et al. (2014) |
| Procédés membranaires | Perméat de haute pureté | Coût élevé<br>Sensibilité au pH<br>Vieillissement des membranes et colmatage | Zhong et al. (2007) |

Tableau 2.2 Exemples de procédés passifs, actifs et émergents pour le traitement des DM contaminés en métaux et /ou en sulfates (suite)

| Procédé de traitement | Avantages | Inconvénients | Références |
|---|---|---|---|
| Procédés émergents | | | |
| Électrocoagulation | Efficacité d'enlèvement élevée<br>Faible quantité de boues produites<br>Plus économique que la précipitation chimique (à coût faible d'électricité) | Passivation de l'anode<br>Prétraitement parfois nécessaire | Oncel et al. (2013); Mamelkina et al. (2019) |
| Pile à combustible microbienne | Ajout de produits chimiques limité<br>Bonne efficacité de traitement de la forte contamination<br>Production de boues peu volumineuses | Colmatage des membranes au fil du temps<br>Connaissances limitées quant à leurs performances à grande échelle | Bejan et Bunce (2015); Wang et Ren (2014) |

Les technologies d'échange d'ions et membranaires peuvent être utilisées pour la production rapide d'eau propre, mais leurs contraintes dans le traitement des eaux minières sont principalement liées aux coûts élevés, à la sensibilité du pH, à l'encrassement des membranes et à la gestion des saumures (Jadhav et al., 2018).

D'où l'orientation de la recherche de plus en plus vers les procédés émergents, tels que les procédés bio-électrochimiques (e.g. PCM et électrocoagulation) (Tableau 2.2). Ces technologies présentent l'avantage de traiter efficacement les eaux minières (enlèvement des métaux et des sulfates > 95%) et de produire moins de quantités de boues qui sont faciles à gérer. Ils sont également plus économiques que les procédés conventionnels (e.g. précipitation chimique), surtout pour les pays à coût faible d'électricité et nécessitent peu ou pas d'ajout de produits chimiques (Oncel et al., 2013; Bejan et Bunce, 2015).

Dans ce qui suit, nous nous intéressons essentiellement aux procédés de précipitation chimique, à savoir la PCM et l'électrocoagulation, qui feront l'objet de notre étude.

### 2.2.3 Précipitation chimique

La précipitation chimique est un procédé qui est très utilisé pour le traitement des effluents miniers (Oncel et al., 2013). Elle est caractérisée par une bonne efficacité de traitement (> 99% d'enlèvement des métaux) mais nécessite l'ajustement de pH pour l'enlèvement simultané de plusieurs contaminants, ajoute de la salinité résiduelle (en raison des produits chimiques utilisés), ne permet pas un enlèvement des sulfates au-delà de la limite de solubilité du gypse, en plus d'être coûteuse (Oncel et al., 2013; Robertson et Rohrs, 1995). De ce fait, il n'est ni pratique, ni économique d'envisager ce traitement comme une mesure de contrôle à long terme pour les effluents miniers (Murdock et al., 1994). Les procédés BHD sont considérés comme des alternatives par rapport aux procédés conventionnels. En effet, les BHD font appel à la précipitation chimique et à la recirculation des boues pour améliorer la formation et la croissance des particules solides (Coulton et al., 2004; Aubé et Lee, 2015). Le design le plus simple d'un tel procédé comporte un réservoir de mélange de la boue recyclée et de la chaux, un réacteur comportant le DMA à traiter et un clarificateur (Figure 2.1). En effet, au lieu de mettre la chaux en contact directement avec le DMA, ce procédé met d'abord en contact les boues recyclées avec la chaux pour neutralisation. Pour ce faire, les boues du fond du clarificateur sont pompées vers un réservoir

de mélange de chaux/boue où suffisamment de chaux est introduite pour neutraliser le DMA jusqu'au pH désiré. Cela force le contact entre les solides et favorise la coagulation des particules de chaux sur les précipités recyclés. Ce mélange déborde ensuite vers le réacteur à chaux où le pH est contrôlé et les réactions de précipitation sont terminées. L'aération est souvent ajoutée à ce réacteur pour oxyder le fer ferreux en fer ferrique et former l'hydroxyde le plus stable (Aubé et Lee, 2015).

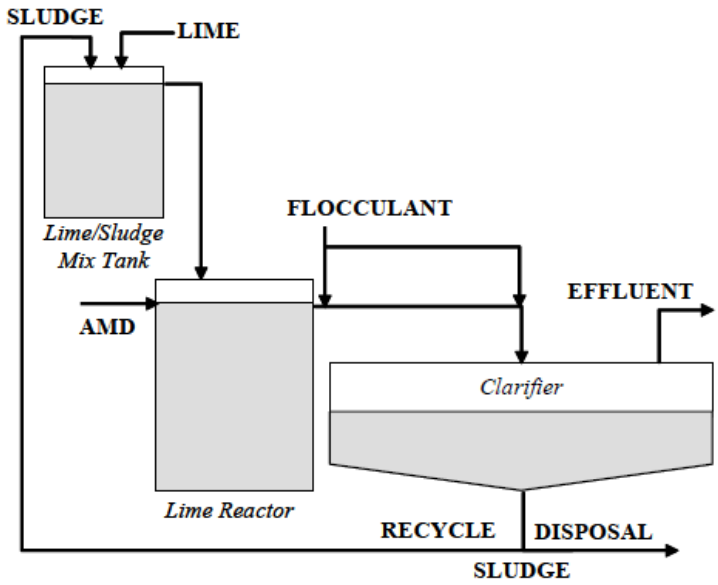



Figure 2.1 Design simplifié du procédé BHD (Aubé et Lee, 2015)

La BHD a été utilisée depuis 40 ans sur les sites miniers du monde entier pour le traitement de l'acidité et l'enlèvement des métaux (Aubé et Lee, 2015). Un tel procédé est connu en raison de son efficacité d'enlèvement pour les métaux (Ndlovu, 2017). Par ailleurs, il génère une quantité importante de boues dont la gestion pourrait être problématique. Pour le traitement des sulfates, l'efficacité de ce procédé dépend de la limite de solubilité du gypse (2,23 g/L) qui correspond à une concentration en sulfates de 1 250 mg/L. Si l'objectif du traitement porte sur l'enlèvement de ce contaminant, il est recommandé de combiné le procédé BHD à un traitement de polissage.

### 2.2.4 Procédés bio-électrochimiques

Les technologies bio-électrochimiques ont pris de l'ampleur depuis plusieurs années grâce à leur simplicité d'automatisation et leur robustesse, ainsi que par leurs faibles besoins en énergie et leur

maintenance relativement réduite (Bejan et Bunce, 2015; Da Silva Ribeiro et al, 2019; Lefebvre et al., 2012; Mamelkina et al., 2017). Cependant, leur faisabilité pour le traitement des eaux minières dépend fortement : i) de la chimie de l'eau, ii) de l'enlèvement des métaux et des sulfates, iii) des objectifs de récupération, iv) des conditions opératoires et paramètres influençant la performance des systèmes et finalement, iv) des contraintes spécifiques au site telles que l'allocation de l'espace et la disponibilité des sources de carbone pour les micro-organismes (Aziz et al., 2016; Holt et al., 2005; Pandey et al., 2016). Les procédés bio-électrochimiques s'avèrent très prometteurs pour la récupération des métaux et l'enlèvement des sulfates qui pourraient éventuellement trouver plus d'applications dans le traitement des eaux minières, seuls ou combinés avec d'autres procédés (Bejan et Bunce, 2015; Nariyan et al., 2018; Oncel et al., 2013). Ces procédés sont essentiellement basés sur l'électrochimie qui permet d'étudier les réactions qui ont lieu à l'interface de deux systèmes conducteurs (électronique : électrodes et ionique : solutions) lors du transfert de charge composé d'un ou de plusieurs électrons. Ils décrivent ainsi les phénomènes chimiques couplés à des échanges d'énergie électrique. Ces échanges s'accompagnent de modifications des états d'oxydation des matériaux (oxydation ou réduction) et donc, de leur nature physico-chimique (USEPA, 1974). L'ensemble des réactions élémentaires peut ainsi atteindre un haut niveau de complexité. L'électrochimie permet de mieux appréhender les phénomènes d'oxydo-réduction. Les techniques de traitement faisant appel à cette discipline (électrocoagulation, électrolyse, électrodialyse, extraction électrolytique, etc.) se sont développées en grand nombre depuis plusieurs années pour le traitement de différents rejets industriels (Tableau 2.3).

Les techniques bio-électrochimiques utilisées pour le traitement du DMA sont considérées comme de très bonnes alternatives par rapport aux technologies conventionnelles telles que la précipitation chimique pour l'enlèvement des métaux et des sulfates (Oncel et al., 2013). En effet, elles sont plus tolérantes aussi bien au changement de pH, qu'à la présence de solides en suspension et/ou de composés organiques (Acheampong et al., 2010). Elles ont également l'avantage de produire une boue plus facile à assécher et moins volumineuse (Da Silva Ribeiro et al., 2019). Elles permettent de co-précipiter la plupart des métaux/métalloïdes toxiques contenus dans le DMA et de réduire la toxicité liée à la présence de ces éléments (Carreño et al., 2018). De plus, certains procédés permettent de produire des produits secondaires ayant une valeur commerciale et pouvant même

être réutilisés au sein du même procédé (ex. acide sulfurique), évitant ainsi le coût de l'ajout d'un produit chimique (Bejan et Bunce, 2015).

Tableau 2.3 Exemples de domaines d'application des procédés électrochimiques

| **Domaine d'utilisation des procédés bio-électrochimiques** | **Références** |
|---|---|
| Traitement des eaux usées | Liu et al. (2004) |
| Production de désinfectants | Von Rheinbaben et Werner (2014) |
| Clarification des eaux destinées à la consommation | Stuart (1946) |
| Production d'une eau potable à partir des eaux de surfaces | Holden (1956) |
| Enlèvement des phosphates | Zhang et al. (2013) |
| Désinfection des eaux usées | Huang et al. (2016) |
| Traitement des effluents d'agroalimentaire | Azwar et al. (2014) |
| Décontamination des eaux issues des industries de textiles | Zheng et al. (2012) |
| Traitement des métaux | Al Aji et al. (2012) |
| Production du dihydrogène gazeux | Picard (2000) |
| Déshuilage et dégraissage des restaurants | Chen et al. (2000) |

Dans la suite de cette revue, la discussion portera essentiellement sur le traitement bio-électrochimique des métaux et/ou des sulfates présents dans les effluents miniers (synthétiques et/ou réels) via la PCM et l'électrocoagulation. En effet, la PCM a fait l'objet de certains travaux réalisés à l'IRME-UQAT et qui ont porté sur le traitement du DMA fortement contaminé en fer (> 500 mg/L). Ce procédé bio-électrochimique fera l'objet d'une comparaison avec les résultats du procédé électrochimique, à savoir l'électrocoagulation en termes d'efficacité d'enlèvement des métaux et de neutralisation de l'acidité du DMA fortement contaminé.

## 2.3 Pile à combustible microbienne

La PCM est considérée comme une technologie prometteuse pour le traitement des déchets et la production d'énergie. Les PCM ont été évaluées au cours de ces dernières années pour leur efficacité à enlever les métaux contenus dans le DMA ou dans les eaux usées en raison de leur performance, leur capacité à produire de l'électricité et la production de boues plus stables par rapport aux autres procédés de traitement aérobie conventionnels (Cheng et al., 2007; Kim et al., 2007; Mathuriya et Yakhmi, 2014; Wu et al., 2016; You et Han, 2016).

### 2.3.1 Principe et design

La PCM représente une méthode bio-électrochimique dont le principe repose sur des réactions d'oxydo-réduction ainsi que sur l'activité des micro-organismes « électro-actifs» comme catalyseurs. Il s'agit d'un échange électronique entre les électrodes composantes de la pile et les micro-organismes, produisant du courant électrique (Logan et al., 2007).

Les bactéries sont qualifiées d'exo-électrogènes car elles sont capables de transférer des électrons hors de leurs cellules (Oh et al., 2009). Le système est jugé comme demi-biologique puisque seul le compartiment de l'anode contient les micro-organismes tandis que la cathode est abiotique (Huang et Angelidaki, 2008). Très souvent une membrane échangeuse de protons est utilisée pour séparer l'anolyte du catholyte et pour servir de barrière à toute autre substance que les protons (Rabaey et al., 2006).

Le compartiment anodique contient les bactéries qui jouent le rôle d'oxydant du carburant (électrodonneur) et génèrent ainsi des électrons et des protons. Les électrons seront collectés et transférés vers le compartiment cathodique à travers le circuit externe qui relie les électrodes, tandis que les protons migrent à travers le séparateur. Ils seront captés par l'accepteur final, typiquement l'oxygène, entraînant la formation d'eau et l'augmentation du pH (Biffinger et Ringeisen, 2008).

Les réactions globales aux électrodes (Éq. 2.1 et Éq. 2.2) peuvent être représentées d'une manière générale par les équations suivantes :

Anode :

$$\text{Matière organique} \xrightarrow{\text{Bacteries}} CO_2 + H^+ + e^- \qquad (2.1)$$

Cathode :

$$O_2 + H^+ + e^- \xrightarrow{\text{Pt ou autre catalyseur}} H_2O \qquad (2.2)$$

La PCM est constituée de deux électrodes (anode et cathode) immergées dans la même cellule ou séparées l'une de l'autre, chacune dans un compartiment, par une membrane qui peut être échangeuse anionique, cationique ou les deux (Figure 2.2).

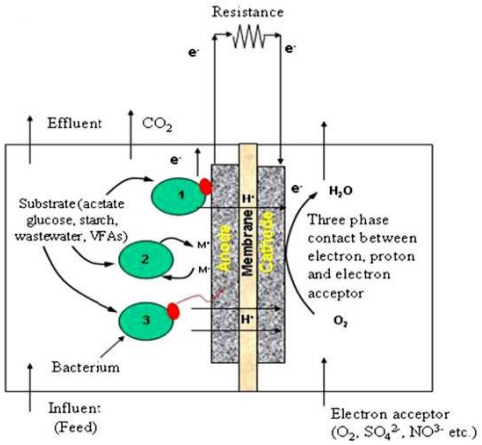



Figure 2.2 Schéma d'un procédé conventionnel d'une pile à combustible microbienne (tiré de Pant et al., 2010)

### 2.3.2 Paramètres

Les performances des PCM dépendent fortement des conditions de fonctionnement pendant le traitement, à savoir le type d'électrolyte et de micro-organismes, le matériau des électrodes, le temps de fonctionnement ou temps de résidence hydraulique (TRH), la configuration des cellules, etc. (Cheng et al., 2007; Huang et al., 2016; Pandey et al., 2016). Certaines études ont confirmé que les PCM peuvent être utilisées pour l'enlèvement des métaux par des réactions de réduction à la cathode, en particulier pour les ions ayant un potentiel de réduction positif tels que $Cu^{2+}$, $Fe^{3+}$, $Hg^{2+}$ et $Ag^{+}$ (Lu et al., 2015; Tao et al., 2011). En effet, elles ont été utilisées pour l'enlèvement du $Cu^{2+}$ présent dans des eaux usées fortement contaminées où les concentrations variaient de 800 à 2 000 mg/L en utilisant des électrodes en carbone, en graphite, en titane ou en cuivre (Rodenas Motos et al., 2015; Tao et al., 2011; Ter Heijne et al., 2011). Le graphite, en tant que matériau à base de carbone non corrosif, a été largement utilisé comme cathode grâce à son efficacité pour la réduction (Wu et al., 2016). Le Tableau 2.4 recense certains travaux qui ont traité le DMA fortement contaminé en fer par la PCM et qui ont montré des efficacités prometteuses en fonction des conditions opératoires utilisées. En effet, plus de 80% du Fe a été enlevé à partir d'une concentration initiale en $Fe^{3+}$ de 1 000 mg/L et un pH initial de 1,6 en utilisant des électrodes de titane revêtues d'oxydes de platine et d'iridium (Ter Heijne et al., 2011). Le traitement a été réalisé dans des conditions aérobies pendant 37 jours, en utilisant de l'acétate de sodium comme source de

carbone avec une concentration de 1 680 mg/L. L'énergie produite était de 2 000 mW/m$^2$. Cette étude a montré que l'enlèvement d'autres ions métallique divalents, soit le $Cu^{2+}$ est beaucoup plus facile que le $Fe^{3+}$, pour les mêmes concentrations initiales (1 000 mg/L) en utilisant la même source de carbone (acétate de sodium à une concentration de 1 680 mg/L). En effet, une meilleure efficacité d'enlèvement (> 99%) pendant un TRH plus court (7 et 8 jours dans des conditions anaérobies et aérobies, respectivement). Néanmoins, l'énergie produite ne dépassait pas 800 mW/m$^2$. Il est donc à noter que les ions ferriques demandent un TRH plus long mais permettent de produire une énergie plus importante que les ions $Cu^{2+}$. Ceci a été confirmé dans les travaux de Luo et al. (2014), où ils ont montré que l'enlèvement de 500 mg/L de $Fe^{3+}$ à un pH de 2,85 en utilisant l'acétate de sodium comme source de carbone a montré un enlèvement de 97% en moins de 6 jours en conditions anaérobiques. Cependant, l'enlèvement de $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$ ayant des concentrations de 589 et 530 mg/L, respectivement, a été plus rapide (1,75 et 2,6 jours, pour le $Cu^{2+}$ et $Ni^{2+}$, respectivement) (Luo et al., 2014). Certains auteurs ont évalué l'influence de la concentration en acétate de sodium sur l'enlèvement des métaux et ont montré que pour une concentration de 100 à 12 800 mg/L de substrat, l'enlèvement du Fe peut varier de 64 à > 99% (Lefebvre et al., 2012). Pour une autre source de carbone (bichromate de sodium), l'enlèvement du fer était total (100%) à partir des concentrations variant de 50 à 1 000 mg/L et des pH allant de 4 à 7,5 (Cheng et al., 2011). Pour conclure, malgré les bonnes efficacités de traitement qu'elle permet d'atteindre, certaines études ont montré que pour un DMA ferrifère, l'efficacité des PCM pour l'enlèvement du Fe est moins importante que pour d'autres métaux en raison des effets inhibiteurs de l'acidité ainsi que la toxicité du DMA pour les communautés bactériennes anaérobies engendrée par le fer ( Lefebvre et al., 2012; Ter Heijne et al., 2011). Néanmoins, son efficacité pour la production d'énergie a été confirmée (Oh et al., 2009).

Cette technologie a pu également faire preuve de sa capacité de générer de nouveaux produits à valeur commerciale. Certaines études ont montré que le traitement d'un effluent ayant une concentration initiale de fer allant jusqu'à 1 000 mg/L à une densité de courant de 0,04-0,12 mA/cm$^2$ avec la PCM, a permis de produire des nanoparticules sphériques d'oxyde de fer dont les diamètres peuvent varier de 120 à 700 nm et qui peuvent se transformer en goethite (α-FeOOH) après séchage pour servir de pigments pour d'autres applications (Cheng et al., 2011). Cette

technologie permet d'une manière simple et concise de générer un produit ayant une valeur commerciale.

Les PCM ont été utilisées seules ou combinées à d'autres technologies pour améliorer l'efficacité d'enlèvement des métaux. La combinaison des technologies a été utilisée pour étudier et profiter de l'effet de synergie et de la complémentarité qu'elles peuvent offrir. Certains travaux ont couplé la PCM à d'autres techniques et ce, dans le but d'augmenter la performance et d'atteindre d'autres objectifs de traitement. L'exemple du couplage de la PCM au processus d'oxydo-réduction du fer (PCM-ORF), qui présente un processus permettant la récupération du soufre élémentaire suite à l'oxydation des sulfures par l'intermédiaire des ions ferriques et la production de l'électricité, peut être cité (Zhai et al., 2012). Ce couplage a permis d'atteindre une efficacité d'enlèvement du sulfure de 99,9%, ainsi qu'une efficacité de récupération du soufre de 78,6 ± 8,3% (Zhai et al., 2012).

Tableau 2.4 Exemples de traitement du DMA fortement contaminé par la PCM

| **Caractéristiques du DMA (mg/L)** | **PCM / Conditions opératoires** | | | | | | **Effluent final** | | | **Références** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **Configuration** | **Type d'électrode** | **Source de carbone** | **Conditions** | **TRH (jr)** | **Densité du courant ($A/m^2$)** | **pH** | **Efficacité d'enlèvement (%)** | **Énergie produite ($mW/m^2$)** | |
| **$Cu^{2+}$: 1 000 pH : 3** | Deux compartiments + Membrane bipolaire (Fumasep FBM) | Cathode : Feuille de graphite Anode : Graphite Collecteur : Oxyde de métal revêtu de titane | Acétate de sodium (1 680 mg/L) + nutriments + vitamines | Anaérobie | 7 | 1,7 | - | 99,8 | 430 | Ter Heijne et al. (2011) |
| | | | | Aérobie | 8 | 3,2 | - | 99,9 | 800 | |
| **$Fe^{3+}$ : 1 000 pH: 1,6** | Deux compartiments + Membrane bipolaire (Fumasep FBM) | Cathode / Anode: Titane revêtu de Pt et de Ir | Acétate de sodium (1 680 mg/L) + nutriments + vitamines | Aérobie | 37 | 4,2 | - | >80 | 2 000 | Ter Heijne et al. (2011) |
| **$Fe^{3+}$ :50-1 000 pH: 4-7.5** | Deux compartiments + Membrane bipolaire (Fumasep FBM) | Cathode: graphite + catalyseur de Platine Anode: Graphite | Bicarbonate de sodium (0,007M) | Anaérobie | - | 0.64 | 6.3 | 100 | 290 | Cheng et al. (2011) |
| **$Fe^{3+}$: 500 pH: 2,4** | Deux compartiments + Pont salin | Cathode / Anode/ Collecteur: Graphite | Acétate de sodium (100-12 800 mg/L) + nutriments + vitamines | Aérobie (Cathode) – Anaérobie (Anode) | 1-11 | - | 2,4-4,2 | 10-44 | 8 600 | Lefebvre et al. (2012) |
| | Deux compartiments + Membrane échangeuse de protons (Nafion 117) | | | | 2-12 | - | 2,8-9,4 | 62->99 | | |
| **$Cu^{2+}$: 589 pH : 2,85** | Deux compartiments + Membrane bipolaire (Fumasep FBM) | Cathode: Platine revêtu de carbone Anode: Graphite thermiquement traité | Acétate de sodium + nutriments + vitamines | Anaérobie | 1,75 | 4,2-4, 4 | 7 | 99,2 | n.i | Luo et al. (2014) |
| **$Ni^{2+}$:530 pH: 2,85** | | | | | 2,6 | | | 97 | n.i | |
| **$Fe^{2+}$: 500 pH: 2,85** | | | | | 5,9 | | | 97 | n.i | |

n.i :non indiquée

D’autres auteurs ont couplé la PCM sans membrane à la barrière réactive perméable (BRP), reposant sur le principe de la rétention de la contamination et le passage de l’eau propre à travers, pour le traitement d’un DMA (pH: 4) fortement contaminé en métaux et en sulfates (Hai et al., 2016). Les résultats ont montré que pour un TRH total de 48 h, le système PCM-BRP a permis d’atteindre une efficacité d’enlèvement du $Cu^{2+}$, du $Pb^{2+}$, du $Zn^{2+}$ et du $Fe^{2+}$ de l’ordre de 99,9%, de 99,5%, de 99,6% et de 99,1%, respectivement. Quant aux sulfates, des enlèvements de 51,2%, de 39,8% et de 33,1% ont été obtenus dans les effluents ayant des concentrations initiales de 1 000 mg/L, 2 000 mg/L et 3 000 mg/L, respectivement. Les résultats ont montré que le système PCM-BRP possède une capacité potentielle pour le traitement du DMA fortement contaminé.

Les PCM ne sont pas encore commercialisées, mais certains designs pourraient s’avérer prometteurs pour le traitement de la forte contamination. Malgré les recherches intensives effectuées sur cette approche, aucune n’a pu prouver son efficacité pour une utilisation à grande échelle avec des eaux réelles (Bejan et Bunce, 2015; Ter Heijne et al., 2011). L'énergie produite par ces systèmes est considérée comme limitée, principalement par la résistance interne (ohmique) élevée (Ahn et Logan, 2010). Des améliorations dans la configuration du système et une meilleure exploration des conditions opératoires et des capacités des communautés bactériennes sont cruciales avant de passer à des applications à plus grande échelle de cette approche de traitement des eaux contaminées.

## 2.4 Électrocoagulation

L’utilisation de l’électrocoagulation a pris de l’ampleur depuis plusieurs années pour le traitement de divers contaminants contenus dans les eaux usées provenant de différentes industries (Elabbas et al., 2016; Emamjomeh et Sivakumar, 2009; Lekhlif et al., 2014). Son utilisation pour l'enlèvement des métaux (Fe, Cu, Zn, Pb, Cr, Al, Ni) et des sulfates a été largement rapportée, alors que son efficacité pour le traitement du DMA ou d'un lixiviat acide de sol de qualité similaire a également été prouvée (Drogui et al., 2011; Lu et al., 2017; Meunier et al., 2009; Orescanin et Kollar, 2012). Néanmoins, sa faisabilité pour le traitement des eaux minières dépend fortement de la qualité de l’effluent à traiter, des objectifs d'enlèvement des métaux et des sulfates et des conditions opératoires utilisées (Aziz et al., 2016; Chen, 2004; Hakizimana et al., 2016; Kamaraj et Vasudevan, 2015; You et Han, 2016).

### 2.4.1 Principe

L'électrocoagulation rassemble à la fois l'électrochimie et la coagulation/décantation. Il s'agit d'un procédé électrochimique complexe qui met à profit de nombreux phénomènes physiques et chimiques pour traiter les polluants présents dans l'eau contaminée. Ce procédé s'opère à l'aide d'un minimum de deux électrodes (anodes et cathodes), lesquelles sont plongées dans la solution à traiter et entre lesquelles un courant électrique est appliqué (Figure 2.3).

Contrairement au processus de coagulation classique, qui libère en solution des ions métalliques par ajout externe de sels métalliques, les anodes implantées dans la cellule d'électrocoagulation, généralement des anodes de fer ou d'aluminium, s'oxydent en libérant des cations métalliques in situ par « électro dissolution anodique » (Elabbas et al., 2016; Hakizimana et al., 2016; Holt et al., 2005; Oncel et al., 2013) (Éq. 2.3 et 2.4). La cathode, quant à elle, subit une réduction, produisant des ions $OH^-$ susceptibles de neutraliser l'acidité et de précipiter les métaux sous forme d'hydroxydes (Éq. 2.5 ou Éq. 2.6).

Anode : $Fe\ (S) \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ (2.3)

$$Al\ (S) \rightarrow Al^{3+} + 3e^- \quad (2.4)$$

Cathode: $H^+ + 1e^- \rightarrow 1/2\ H_2$ (2.5)

$$H_2O + 1e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + \ OH^- \quad (2.6)$$

Par l'action de divers mécanismes physico-chimiques qui s'enclenchent, il y a déstabilisation des espèces polluantes et leur enlèvement subséquent de l'effluent sous la forme de flocs, agrégats et précipités. Pour le traitement des effluents miniers, les réactions d'oxydo-réduction qui se produisent de part et d'autre de l'anode et de la cathode permettent la précipitation des métaux en solution sous formes d'hydroxydes métalliques. Un mécanisme de co-précipitation peut également être complémentaire à la précipitation pour un meilleur enlèvement des métaux (Oncel et al., 2013). Quant aux sulfates, les mécanismes d'enlèvement dépendent essentiellement de la qualité du DM à traiter. En effet, pour un DMA, l'enlèvement des sulfates s'effectue soit par coagulation, suite à la formation des coagulants dans la solution suite à la dissolution anodique, soit par précipitation avec les cations présents dans la solution (e.g. ions métalliques) grâce aux forces électrostatiques.

Pour un effluent neutre à alcalin, les sulfates peuvent être adsorbés sur les hydroxydes métalliques amorphes néoformés, dépendamment de la charge de leur surface et de leur $pH_{PZC}$ (Del Àngel et al., 2014; Mamelkina et al., 2017).

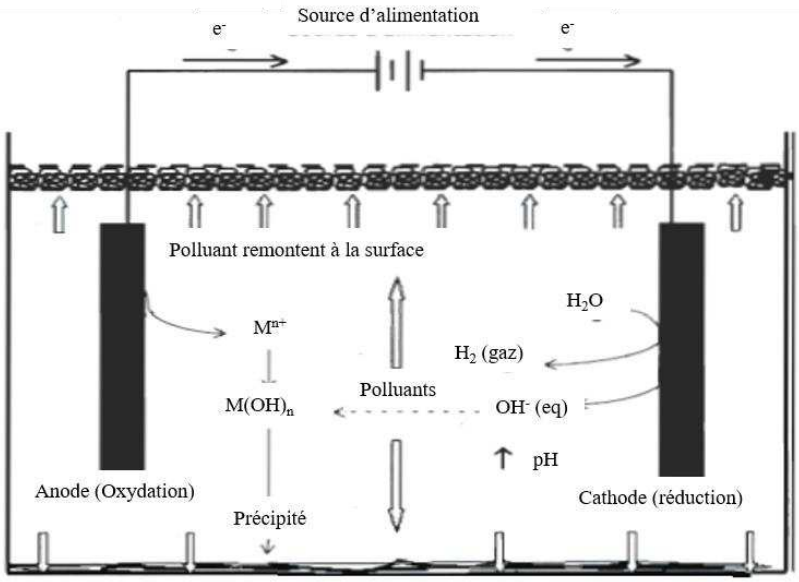



Figure 2.3 Schéma d'un procédé conventionnel d'électrocoagulation (adapté de Mollah et al., 2004)

Les équations (Éq. 2.7 à Eq. 2.8) présentent quelques exemples d'hydroxydes d'aluminium capables d'adsorber les sulfates suite à la dissolution des anodes sacrificielles.

$$Al^{3+} + H_2\ O \rightarrow AlOH^{2+} + H^+ \quad (2.7)$$

$$AlOH^{2+} + H_2\ O \rightarrow Al(OH)_2{}^{+} + H^+ \quad (2.8)$$

## 2.4.2 Design

L'électrocoagulation possède un certain design qui permet d'assurer son bon fonctionnement. Les principales composantes de cette technique sont les électrodes qui seront connectées à une source d'électricité pour assurer les réactions d'oxydo-réduction. Un système d'électrocoagulation simple

est constitué d'une cellule électrolytique avec une anode et une cathode. Le nombre d'électrodes peut varier selon les conditions de l'expérience et les modes de circulation (Asselin et al., 2008; Emamjomeh et Sivakumar, 2009; Kobya et Demirbas, 2015; Nariyan et al., 2018; Picard, 2000).

Le traitement peut être effectué suivant plusieurs modes de fonctionnement, à savoir:

- Le système batch qui consiste en un système discontinu, dans lequel l'effluent traité est évacué à la fin du traitement. Ce système est généralement conçu pour les unités industrielles ayant à traiter une forte charge polluante avec un faible volume.
- Le système continu qui consiste à faire circuler un débit constant de l'effluent à traiter dans le réacteur.
- Le système continu avec recirculation, utilisé généralement pour des volumes d'effluent importants et qui permet d'améliorer l'efficacité du traitement.

Deux modes de connexion électrique peuvent exister (Figure 2.4) (Irki et al, 2018; Park et al., 2015):

- Mode monopolaire (MP): ce mode nécessite deux anodes et deux cathodes, dont deux externes (de charges opposées) sont connectées à l'alimentation électrique et deux internes qui sont connectées entre elles avec deux modes différents, soit i) en parallèle (MP-P) (Figure 2.4a) ou ii) en série (MP-S) (Figure 2.4b).
- Mode bipolaire (BP): ce mode nécessite seulement une connexion externe entre l'anode et la cathode, électrodes monopolaires, via la source d'alimentation électrique et la présence de deux autres électrodes bipolaires non connectées, et on le désigne par un mode bipolaire série (BP-S) (Figure 2.4c).

D'après le mode de connexion, le raccordement en série nécessite une tension plus grande que le raccordement en parallèle, vu que les résistances s'additionnent (Kobya et Demirbas, 2015). Tout dépendamment du type de générateur, il est possible de travailler avec un mode ou un autre. En effet, un générateur permettant la détection d'un courant élevé avec une tension faible permet de travailler avec un mode parallèle et inversement.

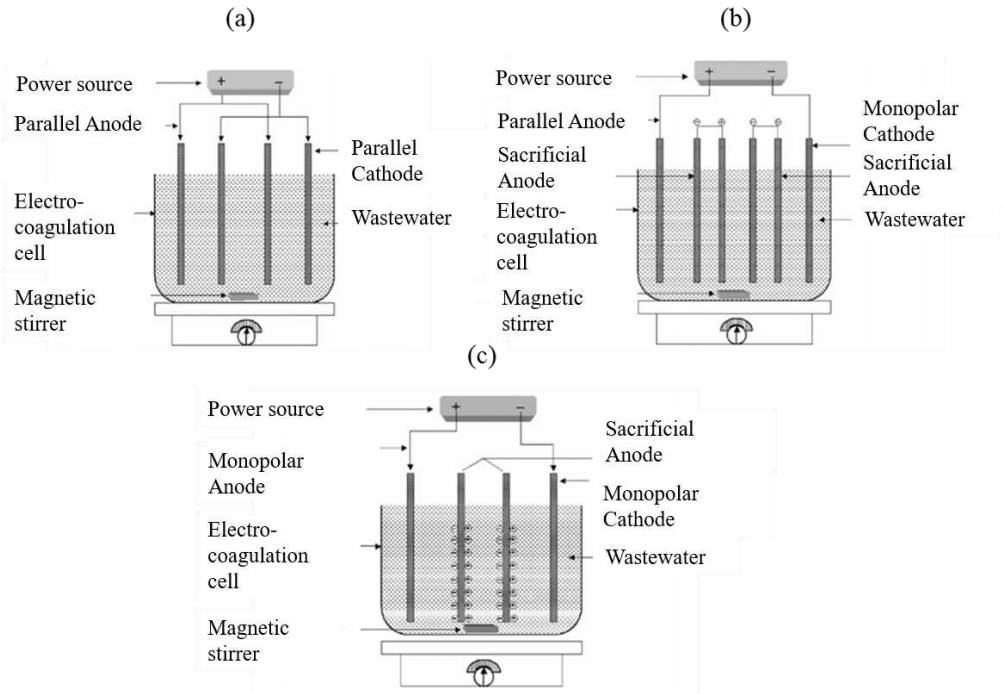



Figure 2.4 Les différents modes de configuration dans une cellule d'électrocoagulation : a/mode monopolaire parallèle (MP-P) ; b/mode monopolaire série (MP-S) et c/ mode bipolaire série (BP-S) (adapté de Irki et al., 2018)

Le mode BP-S est plus avantageux par rapport aux deux autres modes, en raison de la simplicité de sa configuration, et de sa caractérisation par de faibles potentiels, ainsi que des coûts d'opération et des frais d'entretien peu élevés (Nariyan et al., 2017).

### 2.4.3 Exemple de traitement des DM fortement contaminés

Plusieurs études ont été effectuées pour le traitement des métaux et des sulfates à partir des effluents miniers ou d'autres effluents industriels (Tableau 2.5). Néanmoins, très peu d'études ont été répertoriées pour le traitement du DM fortement contaminé en fer et/ou en sulfates par électrocoagulation utilisée seule ou combinée avec d'autres types de traitement (Oncel et al., 2013; Orescanin et Kollar, 2012; Radić et al., 2014). L'efficacité du système à enlever > 99,9% du fer présent dans un DMA ferrifère issu d'une mine de charbon (pH = 2,5; Fe = 740 mg/L et $SO_4^{2-}$ = 2 650 mg/L) a été prouvée en utilisant des électrodes de fer pendant 40 min, à 50 mA/cm$^2$ et 3,8 V. Le pH final était de 6,96 (Oncel et al., 2013). L'enlèvement de sulfates n'a pas été mentionné.

Tableau 2.5 Exemples de traitement des métaux et des sulfates par le procédé d'électrocoagulation

| Type d'effluent | Métaux à traiter (concentrations en mg/L) | Échelle/ Mode | Configuration | Nature d'électrode | Densité du courant ($mA/cm^2$) | Voltage (V) | pH (i) initial ou (a) ajusté | Temps de réaction / Débit | Distance inter-électrode (cm) | Efficacité (%) | Références |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Eaux usées pour placage de métaux | Cr: 167, Cu : 17, Ni: 26 | - | Monopolaire | Fe - Al | 10 | - | 3 (i) | 20 min | 1 | 100 | Akbal et Camcı (2011) |
| Eaux usées synthétiques | Cu, Ni, Zn, Mn: 250 | Batch | Monopolaire | Fe | 25 | - | - | - | 0,3 | > 96 | Al Aji et al. (2012) |
| Eux usées de l'industrie automobile | Zn: 40 | - | Monopolaire | Fe | 6 | - | 3,8 (i) | 15 min | - | 97,8 | Kobya et al. (2010) |
| | | - | Monopolaire | Al | 6 | - | 3,8 (i) | 25 min | - | 96,7 | |
| Lixiviats acides du sol (réels) | Pb: 200-1 950, Zn et Cu : 100 | Batch | - | Acier | 3 | - | 2-2,9 (i) | 90 min | - | > 99 | Meunier et al. (2009) |
| Eaux usées synthétiques | Cr(VI) : 10 | Continu | Monopolaire | Fe - Al | 10 | - | 6-8 (a) | 100 $cm^3/s$ | 0,4 | 97 | Gao et al. (2005) |
| Eaux usées issues de la fabrication des canettes | Al: 125<br>Zn:81 | Batch | Monopolaire | Al | 2 | 3,87 | 3,1 (i) | 40 min | - | 99,4<br>99,3 | Kobya et Demirbas (2015) |
| Eaux usées de tannerie | Cr: 1 691 | Continu | Monopolaire | Fe<br>Al | 14 | - | 7 (a)<br>6 (a) | 125 min | - | 100 | Deghles et Kurt (2016) |
| Eaux usées de tannerie | Cr(III): 7 000 | Batch | Monopolaire | Alliage Al | 40 | 2-3 | 3.8 (i) | 180 min | 2 | 99,7<br>99 | Elabbas et al. (2016) |
| DMN issu d'une mine abandonnée | $SO_4^{2-}$: 4 292 | Continu | Monopolaire | Al | 2/4/6 | - | 8,1 (i) | 7.41 $cm^3/s$ | - | 58 | Carreño et al. (2018) |
| DMA réel | $SO_4^{2-}$: 13 000 | Batch | Monopolaire | Fe | 70 | - | 2,7 (i) | 120 min | 0,5 | 28,9 | Nariyan et al. (2017) |
| DMA réel | Fe: 226<br>Al: 34<br>Cu: 25<br>Zn: 18 | - | Monopolaire | Graphite/ Titane | 12 | - | 2.4 (i) | - | - | 99,4<br>89,9<br>54,3<br>70,3 | Park et al. (2015) |
| DMA réel | $SO_4^{2-}$: 1 600 | Batch | Bipolaire | Fe | 25 | - | 2.7 (i) | 240 min | 0,5 | 25 | Nariyan et al. (2018) |

Une autre étude a été réalisée sur un DMA ferrifère provenant d'une mine en Finlande (pH = 2,68; Fe = 770 mg/L et $SO_4^{2-}$ = 13 000 mg/L). Les résultats ont montré un enlèvement du Fe et des sulfates > 74% et > 40%, respectivement, en utilisant des électrodes en aluminium à 70 mA/cm$^2$ après 80 min de traitement. Des électrodes de fer ont également été utilisées dans l'étude, mais seule l'efficacité de l'enlèvement des sulfates a été fournie (> 28%) pour les mêmes conditions opératoires (Nariyan et al., 2017). Il est à noter que les conditions opératoires (configuration, matériau des électrodes, densité de courant ainsi que le temps de réaction, etc.) peuvent influencer fortement l'efficacité de l'électrocoagulation pour l'enlèvement des métaux et/ou des sulfates (Carreño et al. 2018; Nariyan et al., 2017; Nariyan et al., 2018; Park et al., 2015).

## 2.4.4 Paramètres influençant l'efficacité de l'électrocoagulation

Quel que soit le type de système utilisé, plusieurs paramètres peuvent influencer l'efficacité du traitement, à savoir: i) la qualité de l'effluent (concentration en métaux et en sulfates, pH), ii) la nature des électrodes, iii) la distance inter-électrodes, iv) l'intensité du courant, v) le voltage, vi) le temps de la réaction, ainsi que vii) l'ajout de sel et viii) la température.

### 2.4.4.1 Effet de la nature des effluents

Comme tout autre procédé de traitement, la nature de l'effluent à traiter représente un paramètre essentiel qu'il faut prendre en considération afin de mieux juger l'efficacité du traitement par électrocoagulation. En effet, la nature de la pollution (eaux usées, DM, émulsions, etc.), sa concentration (faiblement ou fortement contaminée) et le pH initial (acide, neutre ou basique) peuvent fortement influencer l'efficacité du traitement.

Certaines études ont présenté la nécessité d'ajuster le pH initial vers des valeurs proches de la neutralité afin de pouvoir améliorer l'efficacité du traitement par le procédé d'électrocoagulation (Aziz et al., 2016; Chen, 2004; Hakizimana et al., 2016; Kamaraj et Vasudevan, 2015; You et Han, 2016).

Pendant l'électrocoagulation, une diminution de pH est souvent remarquée lorsque l'effluent est basique, tandis que l'inverse est également observé lorsque l'effluent est acide (Chen, 2004). Cette variation de la valeur de pH initial de l'effluent électrolysé dépend fortement de la cinétique de la production des ions hydroxyles ($OH^-$) ou de protons ($H^+$). En effet, les réactions de réduction de

l'eau encourues à la cathode donnent lieu à la formation des ions ($OH^-$), responsables de la hausse de pH des solutions initialement acides comme le DMA. Cette augmentation favorise la précipitation des hydroxydes métalliques [$Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_3$], qui eux-mêmes contribuent à la production des protons ($H^+$). Ceci est accompagné par des réactions d'oxydation de l'eau en oxygène, ce qui entraîne une diminution du pH (Chen, 2004). De plus, l'augmentation du pH a pour effet de diminuer le potentiel de la cellule électrolytique et par conséquent la densité du courant, tandis que sa baisse engendre un effet contraire (Bejan et Bunce, 2015).

#### 2.4.4.2 Effet de la nature des électrodes

Le deuxième paramètre à être considéré dans le procédé d'électrocoagulation est celui de la nature des électrodes. En effet, le matériau constituant ces derniers peut influencer l'efficacité du procédé car il permet de déterminer la nature du cation introduit en solution (Elabbas et al., 2016; Kobya et Demirbas, 2015; Park et al., 2015). L'incidence du matériau de l'électrode a été largement étudié et il a été montré que plusieurs matériaux (acier, cuivre, zinc, alliages d'aluminium, bronze, etc.) donnent de bonnes efficacités (> 90%) (Balmer et Foulds, 1986; Bejan et Bunce, 2015). Les plus communes des électrodes utilisées sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité, des valences élevées des cations qu'elles produisent et de leur efficacité (Barışçı et Turkay, 2016; Deghles et Kurt, 2016; Picard, 2000). Certains auteurs ont comparé la performance des électrodes de fer et d'aluminium dans le procédé d'électrocoagulation et ont montré que celle-ci dépend fortement des autres conditions opératoires utilisées, à savoir la nature et la concentration initiale du polluant, la vitesse d'agitation et l'intensité de courant utilisée (Do et Chen, 1994). Ces deux types d'électrodes ont montré une meilleure efficacité (> 98%) par rapport à beaucoup d'autres matériaux comme l'acier et ceci revient essentiellement à la formation in situ de complexes d'hydroxydes métalliques d'aluminium ou de fer par hydrolyse des ions (Radic et al., 2014). En effet, l'électrocoagulation utilisant des anodes de fer ou d'aluminium a été utilisé pour traiter un DMA (pH: 2,63; métaux lourds jusqu'à 610 mg/L et sulfates jusqu'à 12 g/L) issu d'une mine de cuivre (Bor-Drivelj-Cerovo) en Serbie (Orescanin et al., 2012; Radic et al., 2014). Les résultats ont montré un enlèvement de 99% des métaux lourds et de 70% des sulfates (Orescanin et al., 2012; Radic et al., 2014).

La durée de vie des électrodes est aussi un point crucial que tout utilisateur du procédé d'électrocoagulation doit prendre en considération dans le choix du matériau des électrodes. Celle-ci peut être estimée grâce à la loi de Faraday (Éq. 2.9) qui permet de calculer la masse de métal anodique dissous dans la solution.

$$m = (Q * M)/(F * Z) \quad (2.9)$$

*où m est la masse (g) de la substance libérée à l'électrode, Q est la charge électrique totale (C) passée à travers la substance (calculée par Éq. 2.10), F est la constante de Faraday (96 485 C/mol), M est la masse molaire de la substance (g/mol) et Z est la valence des espèces ioniques.*

$$Q = I * t \quad (2.10)$$

*où Q est la charge électrique totale (C), I est l'intensité (A) et t est le temps de réaction (s).*

#### 2.4.4.3 Effet de la distance inter-électrodes

Un autre paramètre à considérer dans la mise en place des réacteurs d'électrocoagulation est la distance inter-électrodes. Les études sur l'effet de ce paramètre ont montré que plus la distance séparant l'anode et la cathode est faible, plus l'efficacité du traitement est élevée (Kamaraj et Vasudevan, 2015; Jo et al., 2016). Dans la littérature, une gamme de distance inter-électrodes comprise entre 0,5 et 15 cm a été utilisée (Jo et al., 2016; Mamelkina et al., 2017; Nariyan et al., 2018). Ce paramètre peut également affecter la puissance électrique d'entrée du processus (Éq. 2.11) étant donné que la chute ohmique est directement proportionnelle à la résistance électrique (Éq. 2.12) (Hakizimana et al., 2016; Mameri et al., 1998; Vasudevan et al., 2013). En effet, toute diminution de la distance inter-électrodes induit une diminution de la puissance électrique initiale.

$$P=U*I= RI^2 \quad (2.11)$$

*Où P: puissance électrique (W), U: tension (V), I: intensité du courant (A), RI: résistance de la solution (Ohm x A) ou encore appelée la chute ohmique, qui dépend de la conductivité de la solution (K), de la surface active de l'électrode (S), ainsi que de la distance inter-électrodes (d) (Éq. 2.8).*

$$RI = \frac{d}{K*S}\ I \qquad (2.12)$$

Le traitement d'un effluent synthétique contenant initialement une concentration de sulfates de 96 mg/L en utilisant trois distances inter-électrodes (5, 10 et 15 cm) a montré que plus la distance est courte, plus l'efficacité d'enlèvement est meilleure. En effet, près de 60, 70 et 73% d'enlèvement des sulfates ont été obtenus avec des électrodes de fer et 27, 29 et 50% avec les électrodes d'aluminium pour des distances de 15, 10 et 5 cm, respectivement (Jo et al., 2016).

#### 2.4.4.4 Effet de la densité du courant

Il a été montré dans plusieurs études que l'efficacité du procédé d'électrocoagulation est fortement influencée par la densité de courant, qui ne détermine pas seulement la quantité de coagulant généré in situ, mais aussi la quantité de bulles de gaz produites (Aoudjehane et al., 2010; Aziz et al., 2016; Hakizimana et al., 2016; Kamaraj et Vasudevan, 2015). Ceci peut aussi s'expliquer par le fait que la quantité d'ions métalliques générée par la dissolution de l'anode augmente avec la densité de courant [loi de Faraday (Éq. 2.9)] et par conséquent, génère une quantité plus élevée de précipités d'hydroxydes capables de co-précipiter les autres métaux/métalloïdes et sulfates présents dans le DM. La gamme de densité de courant utilisée dans la littérature varie entre 2 et 70 mA/cm$^2$ selon la qualité de l'effluent à traiter et d'autres paramètres opératoires (configuration, voltage, surface des électrodes, etc.) (Carreño et al., 2018; Nariyan et al., 2017; Nariyan et al., 2018; Oncel et al., 2013, Orescanin et Kollar, 2012, Radić et al., 2014). En effet, le traitement d'un DMA réel issu d'une mine de cuivre et de zinc caractérisé par un pH de 2,7 et une concentration initiale de Fe de 770 mg/L a permis un enlèvement du fer de 43% après 120 min à 10 mA/cm$^2$ versus 70% au bout de 40 min à 70 mA/cm$^2$ (Nariyan et al., 2017).

La densité de courant peut également augmenter le pH de la solution au cours du processus d'électrocoagulation jusqu'à un pH neutre à basique selon la valeur de l'intensité de courant appliquée. Ceci est dû généralement à la formation d'ions hydroxydes à la cathode provenant de la réaction de réduction (Éq. 2.5 et Éq. 2.6) (Hakizimana et al., 2016). Ces ions sont aussi responsables de l'augmentation de la conductivité électrique finale de la solution qui accompagne toute augmentation de l'intensité de courant. Néanmoins, d'autres auteurs ont montré l'inverse (Hakizimana et al., 2016). En effet, dans ces études, une augmentation de l'intensité du courant a été accompagnée par une diminution de pH et ceci a été expliqué par : i) la précipitation des

carbonates ($CaCO_3$ et $MgCO_3$) qui consomment les hydroxy-anions; ii) la dissociation de l'acide hypochlorique, formé à partir de l'hydrolyse du dichlore $Cl_2$, en ion hydrogène menant ainsi à une diminution du pH (Hakizimana et al., 2016).

#### 2.4.4.5 Effet du voltage

Le voltage, qui est un paramètre crucial dans le procédé d'électrocoagulation, représente la différence de potentiel appliquée entre les électrodes. Il résulte de trois composantes principales (Éq. 2.13) :

$$U = U_0 + \sum \eta + RI \qquad (2.13)$$

où

*$U_0$ : potentiel thermodynamique, première composante essentielle et qui represente le potentiel d'équilibre du couple rédox; $\sum \eta$ : surtentions d'électrodes, qui dépendent fortement de la nature des électrodes et de la solution; RI: la chute ohmique.*

L'augmentation du voltage peut entrainer une augmentation de la résistance électrique et nécessite, par conséqence, un ajout de sel pour pouvoir ajuster le courant en fonction du voltage. Ceci a pour conséquence de générer une salinité résiduelle additionnelle et rajouter la toxicité potentielle à l'effluent à traiter.

#### 2.4.4.6 Effet du temps d'électrocoagulation

Le temps de réaction joue un rôle prépondérant et a un effet important sur l'efficacité du traitement par électrocoagulation. Ce paramètre dépend de plusieurs autres facteurs, à savoir la qualité de l'effluent (concentrations en contaminants), la densité de courant, la configuration (y compris le nombre d'électrodes), la distance inter-électrodes, etc. (Jo et al., 2016; Nariyan et al., 2017; Nariyan et al., 2018). En effet, une durée de traitement de 30 min était suffisante pour enlever 50 et 70% des sulfates présents avec des électrodes d'aluminium et de fer connectées en configuration monopolaire, respectivement à partir d'une solution contenant initialement 96 mg/L et une densité de courant de 18 mA/cm$^2$ (Jo et al., 2016). Par contre, en utilisant la même configuration et la même densité de courant, seulement 40% d'une concentration initiale de 2,7 g/L de sulfates a été

enlevé avec des électrodes de fer au bout de 180 min. De manière générale, la durée utilisée dans la littérature présente une variation de quelques minutes (5 min) à quelques heures (5 heures) (Jo et al., 2016; Mamelkina et al., 2019; Radić et al., 2014). Il a été montré que plus le temps de réaction augmente, plus le traitement est efficace (Oncel et al., 2013). En effet, l'enlèvement du fer à partir d'un DMA réel issu d'une mine de charbon et caractérisé par un pH de 2,5 et une concentration initiale de fer de 743 mg/L a montré que 5 minutes de traitement permettent d'enlever seulement 6% tandis que 40 minutes permettent d'enlever > 99% du fer dans les mêmes conditions opératoires (quatre électrodes de fer et densité de courant de 50mA/cm$^2$). D'autres études ont montré qu'une meilleure efficacité du procédé d'électrocoagulation peut être obtenue par une diminution du temps de réaction et une augmentation de la densité de courant (Nariyan et al., 2017).

#### 2.4.4.7 Effet d'ajout d'un sel

Les ajouts de sels dans les réacteurs d'électrocoagulation semblent être nécessaires car ils permettent d'augmenter la conductivité de la solution. Ceci permet de s'opposer à la résistance de l'électrolyte ayant lieu pour donner suite à la consommation des espèces ioniques, ce qui engendre des difficultés de réglage de l'intensité de courant en fonction du voltage suivant la loi d'Ohm (Éq. 2.14) (Barışçı et Turkay, 2015).

$$U = R*I \qquad (2.14)$$

*où U : tension (V); R : résistance de l'électrolyte (Ω) et I : intensité du courant (A).*

L'augmentation de la concentration en sel inorganique diminue la tension dans la cellule à une densité de courant constante et réduit la consommation d'énergie dans les cellules électrolytiques (Nandi et Patel, 2017). Néanmoins, ils sont responsables d'une toxicité additionnelle, de la création de sous-produits indésirables et de polluants comme par exemple les chlorures résultants de l'ajout du chlorure de sodium, (NaCl), le sel le plus utilisé dans la littérature (Brahmi et al., 2016; Chen, 2004; Nandi et Patel, 2017). En effet, il a été montré que le NaCl est le sel le plus efficace pour augmenter la conductivité de la solution dans le procédé d'électrocoagulation (Huang et al., 2007). Son choix repose sur le fait que les ions chlorures permettent une réduction significative des effets néfastes d'autres ions (ex. $HCO_3^-$). Ces ions parasites sont susceptibles de causer la passivation de l'électrode par la création d'une couche isolante sur sa surface active, ce qui entraîne une augmentation de la résistance de la cellule d'électrocoagulation (Chen, 2004; Lin et Chang 2000).

Il est néanmoins judicieux de mentionner qu'une forte concentration en sel ajouté peut avoir comme limite d'augmenter la consommation des électrodes en raison de sa corrosion (Calvo et al. 2003).

#### 2.4.4.8 Effet de la température

La température joue un rôle non négligeable, du fait de son impact à la fois sur le pH et la solubilité des espèces (Sahu et al., 2014). Elle permet de modifier le comportement des espèces ioniques contenues dans le réacteur de l'électrocoagulation. Certains auteurs ont montré que toute variation de la température affecte la perte de masse à la cathode et/ou la dissolution de l'anode (Picard, 2000; Sahu et al., 2014). En effet, à basse température, la dissolution de l'anode se produit à un taux plus faible (Sahu et al., 2014). Il a également été suggéré que lorsque la température est trop élevée, il y a un rétrécissement des pores des hydroxydes métalliques formés, ce qui provoque la formation de flocs qui sont plus denses et susceptibles de se déposer à la surface de l'électrode (Chen, 2004). De plus, il a été montré qu'une augmentation de la température peut améliorer l'efficacité du traitement par électrocoagulation, tout en augmentant la dissolution anodique et en favorisant l'enlèvement des contaminants par coagulation/précipitation (Chen, 2004). La température a également pour effet une augmentation des cinétiques de dissolution anodique et, par conséquence, des cinétiques de traitement (Sahu et al., 2014).

#### 2.4.4.9 Effet d'autres paramètres

D'autres facteurs secondaires peuvent affecter l'efficacité du procédé d'électrocoagulation telle que la vitesse d'agitation dans le réacteur (Hakizimana et al., 2016) et l'état de la surface des électrodes (lisse ou rugueuse). Ce dernier peut effectivement affecter la surtension de transfert ou d'activation, facteur essentiel pour déterminer la performance de l'électrode et qui correspond en effet au travail nécessaire pour extraire (ou fixer) les électrons de la surface des électrodes (Sun et al., 2018 b). De plus, certains travaux ont discuté de l'effet du nombre d'électrodes inclus dans le système de traitement (You et Han, 2016) et de l'effet de l'agitation durant le procédé d'électrocoagulation (Hakizimana et al., 2016). En effet, il a été montré que l'augmentation du nombre d'électrodes de 2 à 4 entraîne la libération des ions de fer dans la solution à traiter, augmentant ainsi l'efficacité du système de traitement (You et Han, 2016). Pour le traitement des composés organiques par électrocoagulation, il a été montré qu'une augmentation de la vitesse

d'agitation de 45 à 90 tr/min entraîne une légère augmentation de l'efficacité d'enlèvement du carbone organique dissous à partir d'eau de mer de 36,0% à 41,0% et de 57,0% à 61,8% pour une durée de traitement de 10 et 40 min, respectivement (Hakizimana et al., 2016).

### 2.4.5 Électrocoagulation vs précipitation chimique

Afin de mettre plus l'accent sur la performance de l'électrocoagulation, certaines études ont essayé de la comparer à des procédés conventionnels. Un lixiviat acide extrait du sol de qualité similaire à un DMA riche en métaux (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, et Zn) et à pH : 1,9 a été traité à l'échelle du laboratoire par électrocoagulation et précipitation chimique en utilisant comme agents neutralisants l'hydroxyde de sodium NaOH et la chaux $Ca(OH)_2$ (Meunier et al., 2006). Une autre étude portant sur le traitement d'un DMA issu d'une mine de charbon en Turquie, riche en métaux et caractérisé par un pH de 2,5, a fait l'objet d'une comparaison entre l'électrocoagulation et la précipitation chimique utilisant seulement du NaOH comme agent neutralisant (Oncel et al., 2013). La différence entre les deux procédés a été soulignée dans les deux travaux en termes d'efficacité d'enlèvement des métaux, de neutralisation du pH, des coûts d'opération, et de la quantité de boues générées (Tableau 2.6). Les résultats obtenus par les deux études ont montré que bien que le pH final obtenu lors de la précipitation chimique (> 8) soit plus élevé que celui avec électrocoagulation (> 6,7), ils respectent tous les deux les normes canadiennes de rejets (6 < pH < 9) (Directive 019, 2012; REMMMD, 2019). Par contre, l'électrocoagulation présente une meilleure performance par rapport à la précipitation chimique, en termes d'efficacités d'enlèvement des métaux (>89,4% vs >75,4%) ainsi que de coûts d'opération (deux fois moins élevés) (Meunier et al., 2006; Oncel et al., 2013) (Tableau 2.6). Ces résultats on mit l'accent sur l'efficacité de l'électrocoagulation par rapport à la méthode conventionnelle de précipitation, ainsi que sur son aspect économique. De plus, l'électrocoagulation n'exige aucune correction de pH initial, et ce sont les processus d'oxydo-réduction qui ont lieu de part et d'autre des électrodes, qui permettent la neutralisation de l'acidité pour atteindre des valeurs de pH respectant les normes de rejets à la fin de l'opération.

Le procédé d'électrocoagulation représente une alternative intéressante par rapport aux procédés classiques pour l'enlèvement des métaux et des sulfates et/ou la correction du pH, et par conséquent pour permettre de résoudre le problème de DM fortement contaminé (e.g. Fe, $SO_4^{2-}$).

Tableau 2.6 Comparaison entre l'électrocoagulation et la précipitation chimique pour le traitement des eaux fortement contaminées

| **Études** | **Résultats** | **Électrocoagulation** | | | **Précipitation chimique** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | **NaOH** | | | **$Ca(OH)_2$** | | |
| Meunier et al. (2006) | Métaux à traiter | Cr, Cu, Pb, Zn | Cd | Ni | Cr, Cu, Pb, Zn | Cd | Ni | Cr, Cu, Pb, Zn | Cd | Ni |
| | Efficacité (%) | 99,8-100 | 93,9 | 89,4 | 99,3-99,4 | 75,4 | 95 | 99,8-99,9 | 60 | 96,3 |
| | pH final | 6,8 | | | 8,2 | | | 8,2 | | |
| | Coût d'opération ($/t) | 16,2 ± 1,7 | | | 33,8 ± 0,9 | | | 96 ± 2,7 | | |
| | Quantité de boues générées (kg/t) | 32,6 ± 3,8 | | | 14,1 ± 0,5 | | | 10,5 ± 0,6 | | |
| Oncel et al. (2013) | Métaux à traiter | Fe, Ca, Al, Mg, Mn, Zn, Si, Sr, B, Pb, Cr, As | | | Al, Zn, Si, Pb, Cr, As | Mg, Mn | Ca, Sr, B | | | |
| | Efficacité (%) | >99,9 | | | 99,5 | 82 | 28-38 | | | |
| | pH final | 6,7 | | | 8 | 10 | 10 | | | |
| | Coût d'opération ($/$m^3$) | 2,8 | | | 6,4 | | | | | |
| | Quantité de boues générées (kg/$m^3$) | 3,6 | | | 5,1 | | | | | |

Afin d'améliorer les performances de traitement d'effluents fortement contaminés, l'électrocoagulation a été combinée à d'autres techniques de traitement comme la filtration membranaire, l'électrodialyse, l'ozonation, la peroxy-électrocoagulation, la photo-électrocoagulation et la peroxy-photo-électrocoagulation (Kumarasinghe et al., 2009). Les résultats ont montré une meilleure efficacité pour ces combinaisons par rapport au procédé seul. En effet, la combinaison de l'électrocoagulation avec l'électrodialyse était beaucoup plus efficace pour le traitement des contaminants contenus dans les eaux usées de tannerie (51 vs 100% pour l'enlèvement d'ammoniaque et 73 vs 92% pour le carbone organique dissous, avec électrocoagulation seule et l'électrocoagulation combinée à l'électrodialyse, respectivement) (Deghles et Kurt, 2016). D'autres études ont utilisé l'électrocoagulation après un traitement par précipitation chimique de l'effluent initial afin d'améliorer l'efficacité d'enlèvement des contaminants (Orescanin et Kollar, 2012; Radić et al., 2014). Un DMA ferrifère issu d'une mine de cuivre et d'une fonderie en Serbie (pH = 2,6 et Fe = 610 mg/L) a subi un traitement avec de l'oxyde de calcium (CaO) afin de neutraliser le pH qui augmente jusqu'à 7,2, puis a été post-traité par électrocoagulation. Un enlèvement total du Fe a été obtenu après 20 min de traitement à 6 A et 15 V et en utilisant des électrodes de fer pendant 10 min suivies par des électrodes d'aluminium pendant la même durée. Les sulfates ont également été enlevés à raison de 56% après une étape de prétraitement avec la CaO et 30% avec l'électrocoagulation à partir d'une concentration initiale de 12 000 mg/L pour atteindre une teneur finale de 3 690 mg/L (Orescanin et Kollar, 2012). Un autre DMA issu de la même source avec une concentration en Fe plus élevée (> 900 mg/L) et contenant initialement 10 830 mg/L de sulfates a également été neutralisé par ajout de CaO puis post-traité par électrocoagulation à 50 A et 10 V, en utilisant des électrodes de fer pendant 5 min, suivies par des électrodes d'aluminium pendant 10 min. Les résultats ont montré plus de 99,9% et 86,4% d'enlèvement avec des concentrations résiduelles de fer et de sulfates de 0,047 et de 1 430 mg/L, respectivement (Radić et al., 2014). Bien que l'électrocoagulation ait été efficace pour enlever les métaux et/ou les sulfates, peu d'études sur son application pour traiter le DM fortement contaminé en fer et/ou en sulfates, ont été trouvées. Une évaluation technico-économique a été également réalisée. Cependant, la toxicité des effluents traités, un critère essentiel pour statuer sur sa vraie performance pour le traitement des DM, n'a pas été évaluée (Oncel et al., 2013; Radic et al., 2014). La section suivante sera dédiée à la toxicité associée aux effluents miniers.

## 2.5 Toxicité

### 2.5.1 Généralités

Suite aux renforcements des normes de rejets des effluents dans la nature, la toxicité est apparue comme un des critères que l'industrie minière doit prendre en considération avant de procéder aux rejets (Kang et al., 2011). Trois types de toxicité existent: i) toxicité aiguë: induite par l'absorption d'une dose unique et massive d'un produit toxique après un court délai d'exposition provoquant de graves troubles physiologiques voire la mort ; ii) toxicité sublétale: induite par une substance toxique avec des doses proches de celles qui provoquent la mort. Son adsorption et accumulation dans l'organisme affectent considérablement l'accomplissement des processus biologiques et iii) toxicité chronique: connue aussi par la toxicité à long terme qui résulte de l'exposition à de très faibles concentrations de substances polluantes et dont l'effet cumulatif provoque des troubles sévères ultérieurement.

Les DM fortement contaminés en métaux et en sulfates peuvent avoir des effets toxiques pour la faune et la flore y compris les microalgues, les micro-crustacés, les invertébrés, les plantes et les poissons (Ibemenuga, 2016). L'évaluation toxicologique doit être effectuée avant de procéder à la décharge dans la nature et elle commence par l'évaluation des concentrations en métaux (ex. Fe, Mn, Cu, As, Ba, Cd, Zn, Ni et Pb), en métalloïdes (ex. As), de la salinité (ex. $SO_4^{2-}$) et d'autres substances nocives (ex. cyanures). Il est à noter que les sulfates ont été identifiés comme les ions majeurs qui pourraient être indicateurs de la toxicité dans des eaux synthétiques (Van Dam et al., 2014).

### 2.5.2 Législation et choix des organismes

Dans le contexte canadien, la législation provinciale (Directive 019, 2012) exige l'évaluation de la toxicité aigüe tandis que la législation fédérale (Règlement sur les effluents de mines des métaux et de mines de diamant (REMMMD, 2019)) exige en plus l'évaluation de la toxicité sublétale. Cette dernière consiste à évaluer les effets d'inhibition de la croissance de l'algue verte (*Pseudokirchneriella capitata*) et de la macrophyte (*Lemna minor*), la reproduction de la petite puce d'eau (*Ceriodaphnia dubia*), et enfin, un test de croissance larvaire chez les poissons mené tête-de-boule (*Pimephales promelas*). Les tests de la toxicité aigüe doivent être réalisés sur les

poissons truites arc en ciel (*Oncorhynchus mykiss)* et les puces d'eau (*Daphnia magna)* (Tableau 2.7). Les compagnies minières sont également appelées à réaliser des études de suivi biologique sur les poissons et les communautés d'invertébrés benthiques (Environnement Canada, 2002).

Le choix de la plupart des organismes revient à des raisons de disponibilité, de facilité de leurs cultures à l'échelle du laboratoire, de leur sensibilité, de la rapidité de réponse et du degré de normalisation (Wieczerzak et al., 2018). Les truites arc en ciel sont considérées comme les poissons d'élevage les plus communs pour l'aquaculture dans le monde. Ce poisson est sensible à la plupart des polluants toxiques et réagit plus rapidement que les autres espèces à des composés pouvant avoir des effets néfastes sur l'environnement (Verep et al., 2016). Les puces d'eau, quant à elles, sont distribuées dans un large éventail d'habitats, et sont caractérisées par des cycles de vie relativement courts. Elles sont également sensibles aux pH inférieurs à 4 ou supérieurs à 11,5 qui les immobilisent totalement (Radić et al., 2014).

Tableau 2.7 Essais de toxicité selon les normes canadiennes (Directive 019, 2012; REMMMD, 2019)

| **Essai de toxicité** | **Nom commun** | **Nom latin** | **Norme** |
|---|---|---|---|
| **Aigue** | Poissons truite arc en ciel | *Oncorhynchus mykiss* | Directive 019 + REMMMD |
| | Puces d'eau | *Daphnia magna* | Directive 019 + REMMMD |
| **Sublétale** | Poissons mené tête de boule | *Pimephales promelas* | REMMMD |
| | Petites puces d'eaux | *Ceriodaphnia dubia* | REMMMD |
| | Algues vertes | *Pseudolirchneriella subcapitata* | REMMMD |
| | Petites lentilles d'eau | *Lemna minor* | REMMMD |

Les poissons mené tête de boule sont caractérisés par une large distribution à travers l'Amérique du Nord ainsi qu'une sensibilité aux métaux (Gauthier et al., 2006). Les petites puces d'eau sont faciles à entretenir et ne nécessitent pas beaucoup d'équipement (Kokkali et Van Delft, 2014). Les algues vertes sont considérées comme les espèces les plus sensibles dans les études toxicologiques, essentiellement pour les produits dérivés de l'ammoniac (pesticides) (Ghosh et al., 2017). Les

lentilles d'eau sont caractérisées par de petites tailles, faciles à manipuler, et une croissance sur une large gamme de pH (3-10) (Radić et al., 2014). Toutes ces caractéristiques permettent entre autre de choisir les organismes à utiliser dans les essais de toxicité en fonction du contexte de la mine (e.g. localisation, qualité des effluents).

### 2.5.3 Exemples de toxicité de DMA avant et/ou après traitement

Selon la législation en vigueur dans le pays considéré, les tests toxicologiques peuvent être variés (Chamorro et al., 2016; Kang et al., 2011; Radić et al., 2014). Un DMA issu d'une mine de fer située en Corée et caractérisé par un pH de 2,8 a été étudié pour évaluer la toxicité sur des espèces marines (*Tigriopus japonicus*) et des puces d'eaux (*Daphnia magna*). Les résultats ont montré une toxicité aigüe très accentuée pour les deux espèces (Kang et al., 2011). En effet, la concentration effective médiane $CE_{50}$ susceptible de produire un effet toxique chez 50% des espèces testées a montré $CE_{50}$ = 4,34 et $CE_{50}$ = 14,02 mg/L pour *Daphnia magna* et *Tigriopus japonicus,* respectivement (Kang et al., 2011). Un autre DMA issu d'une mine de cuivre et d'une fonderie en Serbie caractérisé par un pH de 2,6 et des concentrations en fer > 900 mg/L a subi une évaluation du potentiel toxique et génotoxique avant et après son traitement par CaO/électrocoagulation (Radić et al., 2014). Les tests ont été effectués sur quatre organismes : *Daphnia, Lemna, Comète et Allium*. Pour le DMA non traité, les résultats obtenus ont montré une toxicité très aigüe (100% d'immobilisation) pour les daphnies qui ont été exposées pendant 24 h. Après le traitement par CaO/électrocoagulation, les taux d'immobilisation se sont améliorés pour atteindre 15 et 20% après 24 h et 48 h, respectivement.

La toxicité sublétale a également été observée sur les petites lentilles d'eau où l'effet de son exposition au DMA concentré et dilué à 50% se manifestait par un blanchiment des tissus de la plante pour une durée < 24 h. Pour des DMA moins concentrés (25% et 5%), le taux de croissance des lentilles d'eau a diminué de 62% et 55%, respectivement, par rapport au témoin après une exposition de 24 h. Pour *Allium* et *Comète,* l'effet de la toxicité a été observé sur la croissance des racines et ce, même pour le plus important taux de dilution du DMA (5%).

D'autres études ont évalué la toxicité du DMA sur certaines plantes et espèces marines. Un DMA, issu d'une mine de cuivre en activité en Chine, caractérisé par un pH de 4 et de fortes concentrations en cuivre (370 mg/L) et en sulfates (2 300 mg/L) a été utilisé pour l'évaluation des effets létaux et

sublétaux. Pour ce faire, trois plantes ont été utilisées *Lactuca sativa* (laitue), *Raphanus sativus* (radis) et *Triticum aestivum* (blé) pour prédire les effets phytotoxiques causés par les métaux, pouvant inhiber ainsi la germination (Chamorro et al., 2018). Les résultats obtenus en termes de concentration létale pouvant affecter 50% des espèces testées ($CL_{50}$) ont montré que le radis ($CL_{50}$ = 17,0%) et la laitue ($CL_{50}$ = 21%) sont plus sensibles que le blé ($CL_{50}$ = 62%) à 144 h. Quant aux organismes aquatiques, une $CL_{50}$ < 1% a été obtenue avec les *Daphnia magna* (puce d'eau) et *Danio rerio* (embryons de poisson zèbre). L'ajout de l'EDTA (sels disodique de l'éthylène diamine tétra-acétique acide) comme agent chélatant permet d'éliminer l'effet toxique sur les organismes aquatiques, ce qui confirme les métaux comme principale cause de toxicité. Certains auteurs choisissent d'évaluer la toxicité selon des coefficients calculés à partir des concentrations en métaux dans des effluents pollués et non pollués (Liao et al., 2017).

### 2.5.4 Causes de la toxicité

Dans ce travail, nous nous intéressons surtout à l'évaluation de la toxicité causée par les ions métalliques tels que le fer et/ou les ions majeurs responsables de la salinité tels que les sulfates ainsi que l'acidité.

**Toxicité causée par l'acidité**

L'acidité totale représente un paramètre physico-chimique qui peut être mesuré ou calculé suivant l'Équation 2.15, en relation avec les concentrations en Fe, en Al et en Mn qui sont des espèces génératrices d'acidité retardée (Hedin, 2006):

$$\text{Acidité} = 50*\left(\frac{2\,Fe^{2+}}{56}+\frac{3\,Fe^{3+}}{56}+\frac{3\,Al^{3+}}{27}+\frac{2\,Mn^{2+}}{55}+1\,000 \times 10^{-pH}\right) \quad (2.15)$$

Dans les effluents miniers les sources de l'acidité proviennent généralement de l'oxydation directe (Éq. 2.16) ou indirecte (Éq. 2.17) des minéraux sulfureux.

$$2\,FeS_2 + 2\,H_2O + 7\,O_2 \rightarrow 2\,Fe^{2+} + 4\,SO_4^{2-} + 4\,H^+ \quad (2.16)$$

$$FeS_2 + 8\,H_2O + 14\,Fe^{3+} \rightarrow 15\,Fe^{2+} + 2\,SO_4^{2-} + 16\,H^+ \quad (2.17)$$

La réaction décrite par l'équation 2.17 permet de produire des concentrations d'ions $H^+$ plus élevées que lors de l'oxydation directe (Éq.2.16). Elle permet également d'oxyder les autres sulfures par le fer ferrique ($Fe^{3+}$) produit, et par conséquent, contribue à une acidification graduelle du milieu et permet au processus de production de DMA de s'auto-entretenir. Cette équation a lieu quand le pH est inférieur à 4. Néanmoins, lorsque ce dernier remonte à une valeur supérieure à 4, $Fe^{3+}$ réagit avec l'eau et entraîne une précipitation d'hydroxyde de fer ($Fe(OH)_3$) (Éq.2.17). Il s'agit d'une réaction d'hydrolyse et qui permet de contribuer à l'acidification du milieu (production des ions $H^+$).

$$Fe^{3+} + 3\ H_2O + \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + 3\ H^+ \qquad (2.18)$$

L'acidité peut nuire au traitement des effluents miniers et empêcher, dans certains cas, d'atteindre les objectifs de traitement souhaités (Seo et al., 2012). La majorité des espèces aquatiques ne tolèrent pas un pH acide, ce qui pourrait nuire à la vie aquatique. Afin d'évaluer l'efficacité d'une filière de traitement composée d'un système de traitement de l'alcalinité, d'un étang d'oxydation et d'un marais épurateur, certains auteurs ont choisi d'analyser la toxicité aigüe de l'effluent avant et après son traitement (Seo et al., 2012). Les résultats ont montré une toxicité résiduelle après le traitement qui a été plus importante ($CL_{50}$ = 6,5 et 6,1mg/L) que celle de l'effluent brut ($CL_{50}$ = 22,6 et 17,7 mg/L) sur la *Daphnia magna* (*D. magna*) et *Moina macrocopa* (*M. macrocopa*), respectivement. Ceci a été attribué, en plus des concentrations résiduelles en Al (45,8 mg/L) et en Zn (2,64 mg/L), au pH acide obtenu à la fin du traitement qui était de 3,3 (Seo et al., 2012). Il est donc nécessaire de traiter l'acidité, en plus d'enlever les métaux et les sulfates afin de mieux traiter la toxicité.

**Toxicité causée par le fer**

Bien que le fer représente un élément essentiel dans les processus métaboliques de nombreux organismes, sa présence en teneurs élevées dans les milieux aquatiques peut engendrer de la toxicité, que ce soit d'une manière directe ou indirecte. En effet, lorsque le fer pénètre dans les cellules de l'organisme vivant, il peut catalyser la conversion du peroxyde d'hydrogène en radicaux libres, causant ainsi des dommages aux structures cellulaires pouvant mener à leur mort (Crichton et al., 2002).

Dépendamment de la concentration en fer dans le DM et de sa spéciation, d'autres mécanismes peuvent causer de la toxicité. En effet, le Fe(II) peut s'oxyder en Fe(III), provoquant ainsi un milieu pauvre en oxygène et toxique pour les poissons. Cette oxydation est généralement accompagnée d'une baisse de pH et de l'alcalinité du milieu, résultant de l'oxydation indirecte des minéraux sulfureux par le fer ferrique, engendrant ainsi de la toxicité (Neculita et al., 2008). En effet, les ions ferriques peuvent s'hydrolyser et précipiter sous forme d'hydroxyde ferrique ($Fe(OH)_3$ en fonction du pH et de la concentration totale. Cela peut engendrer la mise en solution d'autres métaux et rendre le milieu plus toxique. En outre, la formation des nanoparticules (précipités des hydroxydes) et leurs dépositions directement sur les branchies des poissons sous la forme d'une boue, rendent le milieu plus toxique car cela affecte leur respiration (Doudoroff et Katz, 1953; Sykora et al., 1972). Plusieurs auteurs ont confirmé cette observation et ont montré que même les micro- et nanoparticules sont capables d'engendrer une toxicité létale et sublétale pour les organismes qui y sont exposés (Seo et al., 2010; Song et al., 2015). Il a également été trouvé que certains métaux dissous sont moins toxiques que les métaux particulaires dans certains cas (ex. $Cu^{2+}$) (Heinlaan et al., 2008; Strigul et al., 2009). Pour pallier à ce problème, il a été recommandé de procéder à une filtration de l'effluent final avant sa décharge (Seo et al., 2012) dans le but d'identifier et d'évaluer les sources de toxicité suivant l'approche « Toxicity Identification Evaluation (TIE) ». Cette alternative permet la détection et l'identification de la source de la toxicité et la confirmation si les micro- et nanoparticules en sont à l'origine. Certains auteurs ont eu recours à une approche d'évaluation de l'identification de la toxicité via plusieurs méthodes, à savoir, la méthode de chélation utilisant par exemple l'EDTA comme agent chélatant qui permet à son tour d'identifier si les métaux sont responsables de la toxicité aigüe de l'effluent ou si d'autres éléments en sont à son origine (Neculita et al., 2008).

**Toxicité causée par la salinité**

La salinité représente une vraie problématique pour les écosystèmes d'eau douce. En général, la forte salinité peut affecter les organismes vivants de plusieurs manières:

1. Entraîner des changements radicaux, parfois irréversibles, dans la structure des communautés d'eau douce;
2. Causer un stress lié à l'augmentation de la pression osmotique sur leurs cellules ;

3. Engendrer une toxicité variable selon la nature et la concentration des ions majeurs présents ou suite à leurs combinaisons (Chapman et al., 2000; Faulwetter et al., 2009; Van den Brand et al., 2015).

Les espèces aquatiques des eaux douces peuvent être gravement affectées par l'augmentation de la salinité dans leur milieu environnant et leur comportement peut différer selon le degré de tolérance de chaque espèce (Gonçalves et al., 2007). Une étude comparative portant sur la toxicité aigüe et chronique de différentes concentrations de sels d'une solution de NaCl chez la *D. magna* (3,4 à 5,5 g/L) et la *D. longispina* (1,6 à 2,5 g/L) a montré que *D. magna* présente une meilleure tolérance par rapport à la *D. longispina* (Gonçalves et al., 2007). En effet, la $CE_{50}$ a été plus élevée chez les *D. magna* (5,9 g/L) que chez la *D. longispina* (2,9 g/L). L'évaluation de la toxicité chronique a également montré le degré de sensibilité de ces deux espèces. Ainsi, une $CE_{50}$ de 5,0 et 2,2 g/L a été obtenue pour *D. magna* et *D. longispina*, respectivement (Gonçalves et al., 2007). Une autre étude qui porte sur l'évaluation de l'effet de la salinité sur la sensibilité de la *D. magna* a montré que la toxicité augmentait avec la salinité (Semsari et Amar., 2001). Ceci a été expliqué par l'augmentation de la force ionique due à la concentration des espèces composantes de la salinité ainsi que les effets osmotiques directs que subissent les organismes (Semsari et Amar., 2001).

Plusieurs autres études ont montré que les concentrations élevées en sels peuvent augmenter davantage la solubilité des précipités métalliques une fois formés, libérant ainsi les métaux en solution (Lewis, 2010; Plassard et al., 2000; Sun et al., 2009). Cela rend l'atténuation de la toxicité des DMA traités difficile en raison d'une salinité résiduelle liée à la présence de certains ions très solubles.

### 2.5.5 Toxicité résiduelle

Il a été prouvé au fil du temps, que malgré l'efficacité des systèmes de traitement à enlever la contamination, la toxicité peut toujours exister dans l'effluent final. Le traitement du DMA peut atténuer ou éliminer complètement la toxicité (Radic et al., 2014). En effet, plusieurs auteurs ont évalué la toxicité d'effluents avant et après traitement à l'aide de différentes technologies et ont montré que, dans certains cas, nonobstant l'efficacité de la méthode à enlever les métaux et les sulfates, la toxicité peut être diminuée mais pas totalement éliminée (Bulter et al., 2011; Neculita et al., 2008; Pagnanelli et al., 2008). Le Tableau 2.8 recense quelques travaux où l'existence d'une

toxicité résiduelle après le traitement d'effluents miniers a été prouvée. Les réponses de toxicité de différentes qualités d'effluents, faiblement ou fortement chargés en métaux et/ou en sulfates, et traités par des procédés actifs ou passifs sont présentés dans ce tableau. Afin d'évaluer la toxicité aigüe de ces effluents sur les organismes aquatiques avant et après le traitement, la $CL_{50}$ a été mesurée. Lorsque la $CL_{50}$ augmente, cela signifie que la toxicité a diminué dans l'effluent traité et inversement (Neculita et al., 2008). Le traitement d'un DMA ferrifère par un réacteur passif biochimique a permis d'enlever le fer avec une efficacité > 85%. Ceci a pour conséquence d'atténuer la toxicité aiguë de l'effluent final sur les *D. magna* mais pas de l'éliminer. En effet, une $CL_{50}$ de 44 mg/L a été obtenue, ce qui a été attribuée essentiellement à la concentration résiduelle en fer (> 76 mg/L) (Neculita et al., 2008). Un autre type de DMA non ferrifère (27 mg Fe/L), mais riche en sulfates (> 4 500 mg/L) a été traité par le même procédé passif et a montré une $CL_{50}$ de 4-24 mg/L pour les *P. promelas* et de 1-3 mg/L chez *C. dubia*. Cette toxicité résiduelle a été attribuée essentiellement à la présence des sulfures d'hydrogène ($H_2S$) obtenus lors de la réduction biologique des sulfates et dont l'efficacité d'enlèvement dépasse 70% (Butler et al., 2011). Ces sulfures ont aussi été identifiés comme la cause principale d'une toxicité aigüe résiduelle chez les *D. magna* après le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer (400 mg/L) par un traitement chimique suivi d'un traitement biologique. En effet, la $CL_{50}$ est passée de 2,1 à 12 mg/L après le traitement (Pagnanelli et al., 2008). Contrairement à ces études, le traitement d'un effluent minier contenant de l'Al, du Zn et des sulfates par une filière composée d'un système de traitement de l'alcalinité, d'un étang d'oxydation et d'un marais épurateur a montré que la toxicité résiduelle mesurée sur la *D. magna* et la *M. macrocopa* a été plus élevée que celle avant le traitement. En effet, la $CL_{50}$ a diminué de 22,6 à 6,5 mg/L chez la *D. magna* et de 17,7 à 6,1 mg/L chez la *M. macrocopa*. Ceci a été attribué au pH qui est demeuré acide (pH = 3,3) après le traitement et également aux concentrations résiduelles en métaux dans l'effluent final (Seo et al., 2012).

### 2.5.6 Les daphnies: choix et sensibilité

Les espèces de daphnies sont extrêmement répandues et communes dans le monde entier. Elles ont été très utilisées dans des tests de toxicité standard depuis plusieurs années (Chamorro et al. 2018). Dans la vie aquatique, il existe de nombreuses espèces de daphnies : *magna, pulex, longispina, longispina cristala, similis, ambigua*, etc. (Ghosh et al., 2017) mais les plus fréquentes sont les

*Daphnia pulex (D. pulex)*, connue par la daphnie rouge, et *Daphnia magna (D. magna)*, appelée également la grande daphnie. Le choix des différentes espèces de daphnie repose essentiellement sur leur degré de sensibilité, leur taux de reproduction parthénogénétique élevé, ainsi que leur maniabilité (Chamorro et al. 2010, 2016). Dans la suite de ce travail, un intérêt spécial est porté sur ces deux types de daphnies. La principale différence remarquable entre ces deux organismes réside dans la taille de chacune (1,1-3,5 mm de taille pour la *D. pulex* vs 2-5 mm pour la *D. magna*) (Shaw et al., 2006).

La *D. pulex,* malgré l'existence de quelques espèces marines, est considérée comme une espèce de crustacés d'eau douce de la famille de *Daphniidae.* Elle est la plus commune des puces d'eau et peut être trouvée dans presque tous les cours d'eaux eutrophes. Cette puce d'eau est caractérisée par un cycle de vie court (10 à 30 jours) (Shaw et al., 2006).

La distribution géographique de la *D. magna* est moins étendue que celle de la *D. pulex*. Retrouvée essentiellement sur le continent nord-américain, cette daphnie est souvent présente dans les eaux légèrement saumâtres, les lacs et toute zone eutrophe (Shaw et al., 2006). Cette puce d'eau est adaptée pour résister à différentes fluctuations environnementales (e.g. changements de température, turbidité et salinité), ce qui peut accroître sa capacité d'adaptation aux différentes substances toxiques (Shaw et al., 2006).

Le Tableau 2.9 recense quelques études qui ont été effectuées en guise d'évaluation de la sensibilité, voire du degré de toxicité aigüe et sublétale causée sur ces deux organismes. Plusieurs effluents synthétiques et réels ont été utilisés pour cette fin. L'évaluation de la toxicité aigüe, sublétale et chronique causée par des métaux sur la *D. magna* et la *D. pulex* a été discutée en particulier. Les métaux ont été étudiés séparément ou en combinaison (Cui et al., 2018; Okamoto et al., 2015; Pane et al., 2004; Yim et al., 2006). L'effet de la dureté et de la salinité a également été abordée dans les travaux réalisés par Okamoto et al. (2015) et Yim et al. (2006). Les résultats ont montré que la sensibilité de *D. magna* et de *D. pulex* diffère selon l'élément chimique auquel ces deux organismes sont exposés (Cui et al., 2018; Liorti et al., 2017). Leurs sensibilités au même métal ont été rarement étudiées dans la littérature. L'évaluation de l'effet des nanoparticules sur la sensibilité de ces deux daphnies a également été effectuée. Les résultats ont montré que la *D. pulex* est plus sensible que la *D. magna* pour les nanoparticules de cuivre, néanmoins le comportement de chaque espèce diffère selon la taille du métal (Song et al., 2015).

Tableau 2.8 Exemples de toxicité aigüe avant et après traitement actif et passif de DMA

| **Affluent*** | **Toxicité aigüe $CL_{50}$ (48 h d'exposition)** | **Procédés de traitement** | **Effluent*** | **Toxicité résiduelle $CL_{50}$** | **Commentaire** | **Références** |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Al: 67,7<br>Zn: 2,11<br>$SO_4^{2-}$: -<br>pH: 2,94 | 22,6 chez *D. magna*<br>17,7 chez M. *macrocopa* | Filière de traitement composée de :<br>i) Système de production de l'alcalinité<br>ii) Étang d'oxydation<br>iii) Marais épurateur | Al: 45,8<br>Zn: 2,64<br>$SO_4^{2-}$: 1 983<br>pH: 3,25 | 6,5 chez *D. magna*<br>6,1 chez *M. macrocopa* | Toxicité résiduelle causée par le pH acide et les concentrations résiduelles en Al, en Zn et d'autres métaux susceptibles d'être présents dans la solution comme le fer | Seo et al. (2012) |
| Fe: 555 ± 86<br>$SO_4^{2-}$: 3 316 ± 210<br>pH: 5,4 ± 0,4 | 9 chez *D. magna* | Réacteur passif biochimique | Fe: 79 ± 36<br>$SO_4^{2-}$ : 2 619 ± 287<br>pH: 6,2 ± 0,2 | 44 chez les *D. magna* | Toxicité résiduelle due à l'oxydation du $Fe^{2+}$ en $Fe^{3+}$<br>Solution : Aération pendant 2 h et précipitation du fer sous forme d'oxyde/hydroxyde de fer | Neculita et al. (2008) |
| Fe: 400 ± 50<br>Cu, Zn, Mn: 50 ± 10<br>As: 2 ± 0,5<br>pH: 3 | 2,1 chez *D. magna* | Traitement chimique et biologique | Fe: nd<br>Cu, Zn, Mn: nd<br>As: nd<br>pH: 8,1 | 12 chez les *D. magna* | Toxicité résiduelle éventuellement causée par les $H_2S$ produits par les bactéries sulfato-réductrices | Pagnanelli et al. (2008) |
| As: 2,5<br>Zn: 270<br>Fe: 27<br>$SO_4^{2-}$: 4 623<br>pH: 3,6 | < 1 chez *P. promelas et C. dubia* | Réacteur passif biochimique | As: 0,04<br>Zn: 0,18<br>Fe: 0,28<br>$SO_4^{2-}$: 1 315<br>pH: 6,4 | 4-24 chez les *P. promelas*<br>1-3 chez *C. dubia* | Toxicité résiduelle due à la présence ($H_2S$) ou des précipités sous forme d'oxydes | Butler et al. (2011) |

*Toutes les concentrations sont exprimées en mg/L

nd non défini

La sensibilité de la *D. pulex* a également été étudiée seule pour une évaluation des concentrations sublétales du même élément (cuivre), à laquelle une évaluation de l'effet protecteur du calcium a été rajoutée (Liorti et al., 2017). Les résultats ont montré que la *D. pulex* présente une sensibilité lors de son exposition au calcium et au cuivre suivant différentes concentrations. En effet, un taux de survie faible a été observé (32%) sur cette espèce aquatique pour une concentration de 0,05 et 0,1 mg/L de calcium et de cuivre, respectivement. Néanmoins, une augmentation de la concentration en cuivre (de 0,15 à 0,3 mg/L) a montré une diminution de la toxicité aigüe (taux de survie de 53%). De plus, une augmentation de la concentration en calcium a diminué davantage la toxicité sublétale de cette espèce. En effet, une concentration de 6,4 mg/L de calcium a été accompagnée par une augmentation du taux de survie de la *D. pulex* de 71% pour une concentration de cuivre de 0,1 mg/L. Il s'agit ainsi d'un effet protecteur (Liorti et al., 2017). Cet effet a également été observé lors de l'évaluation de la qualité de l'eau sur la toxicité du nickel dans une eau douce sur la *D. pulex* (Kozlova et al., 2009). Le magnésium a également montré un effet protecteur mais moins prononcé que pour le calcium. Par contre, le sodium, le potassium et les chlorures n'avaient pas d'effet sur la toxicité (Kozlova et al., 2009). Dans ce même contexte, il est important de noter que tout dépendamment de la qualité de l'eau utilisée, l'effet de l'alcalinité sur la toxicité causée par les mélanges métalliques peut différer. En effet, il a été montré lors de l'évaluation de la sensibilité de la *D. magna* à une eau synthétique contenant 50 métaux, que l'augmentation de la dureté de 45 mg/L à 240 mg/L n'avait aucun effet sur cet organisme. En effet, la $CE_{50}$ n'a pas changé en augmentant la dureté de l'eau (Okamoto et al., 2015). Une autre étude évaluant la toxicité des mélanges métalliques dans un DMA réel sur la sensibilité du même type de daphnie a montré que la dureté diminue la toxicité de ces mélanges (Yim et al., 2006). Par contre, certains travaux ont montré que la dureté a pour effet d'augmenter la toxicité des ions métalliques pour la *D. magna*. Ceci a été expliqué par l'interaction compétitive que cause la dureté avec les cations, ainsi que la formation de nouveaux complexes carbonatés métalliques insolubles entraînant ainsi de la toxicité (Semsari et Amar., 2001). Ce comportement a été observé aussi avec la salinité, qui en augmentant, augmente la toxicité aussi. Ceci a été attribué à la variation de la force ionique ainsi qu'à l'inhibition compétitive avec les espèces ioniques, ainsi que les effets osmotiques directs sur les organismes (Semsari et Amar, 2001).

Pour conclure, il faut bien caractériser l'eau avant de procéder aux tests de toxicité afin de mieux évaluer et comprendre la sensibilité des différentes espèces lors des analyses. Les tests écotoxicologiques sont indispensables pour pouvoir juger si l'effluent traité peut respecter ou non les normes de rejets. Il faut aussi évaluer et identifier les sources pour pouvoir remédier au problème de la toxicité résiduelle après le traitement. Il est également crucial de considérer les effets de synergie de toutes les substances toxiques existant dans l'effluent et qui peut différer de l'effet isolé de chaque élément tout seul.

En résumé, l'électrocoagulation représente un procédé en développement. Son efficacité pour le traitement des métaux et sulfates a été largement étudiée. Selon la qualité de l'effluent, ainsi que les paramètres opératoires utilisés, sa performance peut varier. Bien que les efficacités des métaux soient élevées, l'électrocoagulation présente des limites quant à l'enlèvement des sulfates. En effet, l'ajustement de la densité du courant en fonction du voltage étant difficile sans ajout de sel (à cause de la résistance ohmique), l'efficacité du traitement de la salinité sulfatée est par conséquence restreinte. Ainsi le traitement de la toxicité associée est limité. Dans ce contexte ce projet vise à évaluer l'efficacité de l'EC en tant que traitement principal ou de polissage pour l'enlèvement des sulfates et le traitement de la toxicité associée.

Tableau 2.9 Exemple de l'effet de la toxicité générée sur *D. magna* et *D. pulex*

| **Effluent (concentrations en mg/L)** | **Objectif de l'étude** | **Organismes et essai de Toxicité** | **Conditions** | **Résultats** | | **Observation** | **Références** |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Effluents synthétiques $Cd^{2+}$: 0,01-0,2, $Pb^{2+}$: 0,1-1; As: 0,6-3; $Mn^{2+}$: 10-60; $Fe^{2+}$: 20-40 | Évaluation de la toxicité aigüe de 5 métaux sur la sensibilité de *D. magna* | Toxicité aiguë ($CE_{50}$ et $CL_{50}$) *D. magna*. (néonate) | 48 h, 16 h lumières : 8 h période sombre, 21°C | **$CE_{50}$** $Cd^{2+}$: 0,10 (0,09-0,11) $Pb^{2+}$: 0,47 (0,44-0,49) As: 1,51 (1,40-1,63) $Mn^{2+}$: 25,00 (23,46-26,63) $Fe^{2+}$ : 0,96 (0,67-1,37) | **$CL_{50}$** $Cd^{2+}$: 0,11 (0,10-0,12) $Pb^{2+}$: 0,47 (0,44-0,49) As: 1,51 (1,40-1,63) $Mn^{2+}$: 25,90 (24,24-27,67) $Fe^{2+}$: 1,05 (0,73-1,50) | $CE_{50}$ et $CL_{50}$ très proches. Sensibilité de *D. magna* diffère selon l'élément chimique. Cd et Pb sont les métaux les plus toxiques par rapport aux autres. | Cui et al. (2018) |
| Effluents synthétiques : $Ca^{2+}$: 0,05 $Cu^{2+}$: 0,3 | Évaluation de la l'effet protecteur de calcium contre la toxicité du cuivre | Toxicité sublétale : survie chez *D. pulex* (juvéniles) | 16 h lumière : 8 h période sombre, 21°C | Taux de survie (%) avec une concentration de $Ca^{2+}$: 0,05 mg/L<br>$Cu^{2+}$ (0,1 mg/L): 32<br>$Cu^{2+}$ (0,3 mg/L): 53<br>Taux de survie (%) avec une concentration de $Ca^{2+}$: 6,40 mg/L<br>$Cu^{2+}$ (0,1 mg/L): 71<br>$Cu^{2+}$ (0,3 mg/L): 59 | | Une concentration de Ca (< 0,05 mg/L) et Cu (> 0,1 mg/L) causent de la toxicité pour *D. pulex*. Effet combiné de ces deux métaux diminue la toxicité. | Liorti et al. (2017) |
| Effluents synthétiques: Nanoparticules de cuivre | Étude de l'effet de la taille des nano particules sur la sensibilité des *daphnies* | *D. magna* et *D. pulex* (neonate) Toxicité aigüe:$CE_{50}$ | 48 h, 16 h lumière : 8 h période sombre, (20°C ± 1°C), pH 7,8 ± 0,2 Taille des particules (25; 50; 100 et 500 nm) | **$CE_{50}$:**<br>0,103 mg/L (*D. magna*) et 0.007 mg/L (*D.pulex*): 25 nm<br>0,152 mg/L (*D. magna*) et 0.04 mg/L (*D.pulex*): 50 nm<br>0,099 mg/L (*D. magna*) et 0.052 mg/L (*D.pulex*): 100 nm<br>0,106 mg/L (*D. magna*) et 0.03 mg/L (*D.pulex*): 500 nm | | *D. pulex* est plus sensible que *D. magna* pour les nanoparticules de cuivre. Les tailles de 50 et 100 nm sont les moins toxiques | Song et al. (2015) |
| Solutions synthétiques contenant différents métaux: | Évaluation de la toxicité aigüe de 50 métaux sur la sensibilité de *D. magna* et étude de l'effet de la dureté | *D. magna* agées de 24 h Toxicité aigüe: $CE_{50}$ | 48 h, 16 h lumières: 8 h période sombre, 21 ± 1°C, pH 6,5-8,5 Dureté: 45 mg/L | **$CE_{50}$ < 100 µg/L** Be, Cu, Ag, Cd, Os, Au and Hg: **$CE_{50}$ entre 100 et 1 000 µg/L** Al, Sc, Cr, Co, Ni, Zn, Se, Rb, Y, Rh, Pt, Tl and Pb | **$CE_{50}$ entre 1 001 et 100 000 µg/L** Li, V, Mn, Fe, Ge, As, In, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, W and Ir **$CE_{50}$ > 100 000 µg/L** Na, Mg, K, Ca, Sr and Mo | Forte corrélation entre la CE50 (dureté : 45 mg/L) et CE50 (dureté : 240 mg/L) : Aucun effet significatif de la dureté sur la toxicité aiguë | Okamoto et al. (2015) |
| DMA réel issu de mines abandonnées | Évaluation de la toxicité des mélanges métalliques dans le DMA Étude de l'effet de la dureté sur la toxicité aigüe. | *D. magna* agées de moins de 24 h Toxicité aigüe: $CL_{50}$ | 48 h, 16 h lumière: 8 h période sombre, 25 ± 1◦C Dureté: 150 ± 10 mg/L Alcalinité: 121 ± 10 mg/L ($CaCO_3$), pH: 8,0 ± 0,2 | **$CL_{50}$ dans une eau douce:** Cd: 3 µg/L Cu: 4 µg/L Pb: 95 µg/L Zn: 300 µg/L | **$CL_{50}$ dans une eau dure:** Cd: 4 µg/L Cu: 12 µg/L Pb: 894 µg/L Zn: 1 290 µg/L | La toxicité augmente dans l'ordre suivant : Zn < Pb < Cu < Cd Le degré de sensibilité à la dureté était dans l'ordre suivant : Cd < Cu < Zn < Pb avec 25, 65, 77 et 88% des diminutions des valeurs de la CL50, respectivement, avec les eaux douces. La dureté diminue la toxicité | Yim et al. (2006) |

# Chapitre 3 : DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE

Cette étude s'articule autour des différentes étapes présentées dans la Figure 3.1 et décrites dans les sections suivantes ainsi que dans les Chapitres 4 à 7 afin d'évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de différentes qualités de DM fortement contaminés en fer et/ou en sulfates. Précisément, la démarche méthodologique du présent projet de doctorat comprend les étapes suivantes :

- Revue de littérature [Chapitre 2];
- Étude comparative de la performance de la PCM et de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer en termes de neutralisation de l'acidité, d'enlèvement du Fe et des coûts d'opération [Chapitre 4];
- Étude paramétrique réalisée à petite échelle en mode batch (volume de travail de 0,25 L) afin de déterminer les conditions opératoires optimales de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer et en sulfates (e.g. matériau d'électrodes, intensité de courant, temps de réaction) avec ajout de sel pour contrer la résistance ohmique [Chapitre 5];
- Étude paramétrique réalisée à plus grande échelle (pilote de laboratoire – volume utile de 3,3 L) afin d'identifier les paramètres de fonctionnement (e.g. configuration, nombre d'électrodes et distance inter-électrodes) sur le traitement d'un DMA synthétique fortement contaminé en Fe et $SO_4^{2-}$ avec ajout de sel pour contrer la résistance ohmique [Chapitre 5];
- Traitement de différentes qualités de DM (synthétiques et réels) fortement contaminés en fer et/ou en sulfates suivant les meilleures conditions opératoires déterminées et ce, sans ajout de sel pour évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter des DM de qualités différentes sans ajout de salinité résiduelle [Chapitre 6];
- Évaluation comparative de l'efficacité de la précipitation chimique via trois alternatives conventionnelles ($Ca(OH)_2$, BHD) et de l'électrocoagulation pour le traitement des sulfates contenus dans un DM synthétique fortement contaminé [Chapitre 6];

- Étude de l'effet de la combinaison de la précipitation chimique (traitement) avec l'électrocoagulation (post-traitement) pour l'enlèvement des sulfates présents dans des DM synthétiques fortement contaminés [Chapitre 6];
- Évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de la toxicité associée à la salinité sulfatée de DM réels fortement contaminés sur deux espèces de daphnies (*D. magna* et *D. pulex*) [Chapitre 7].

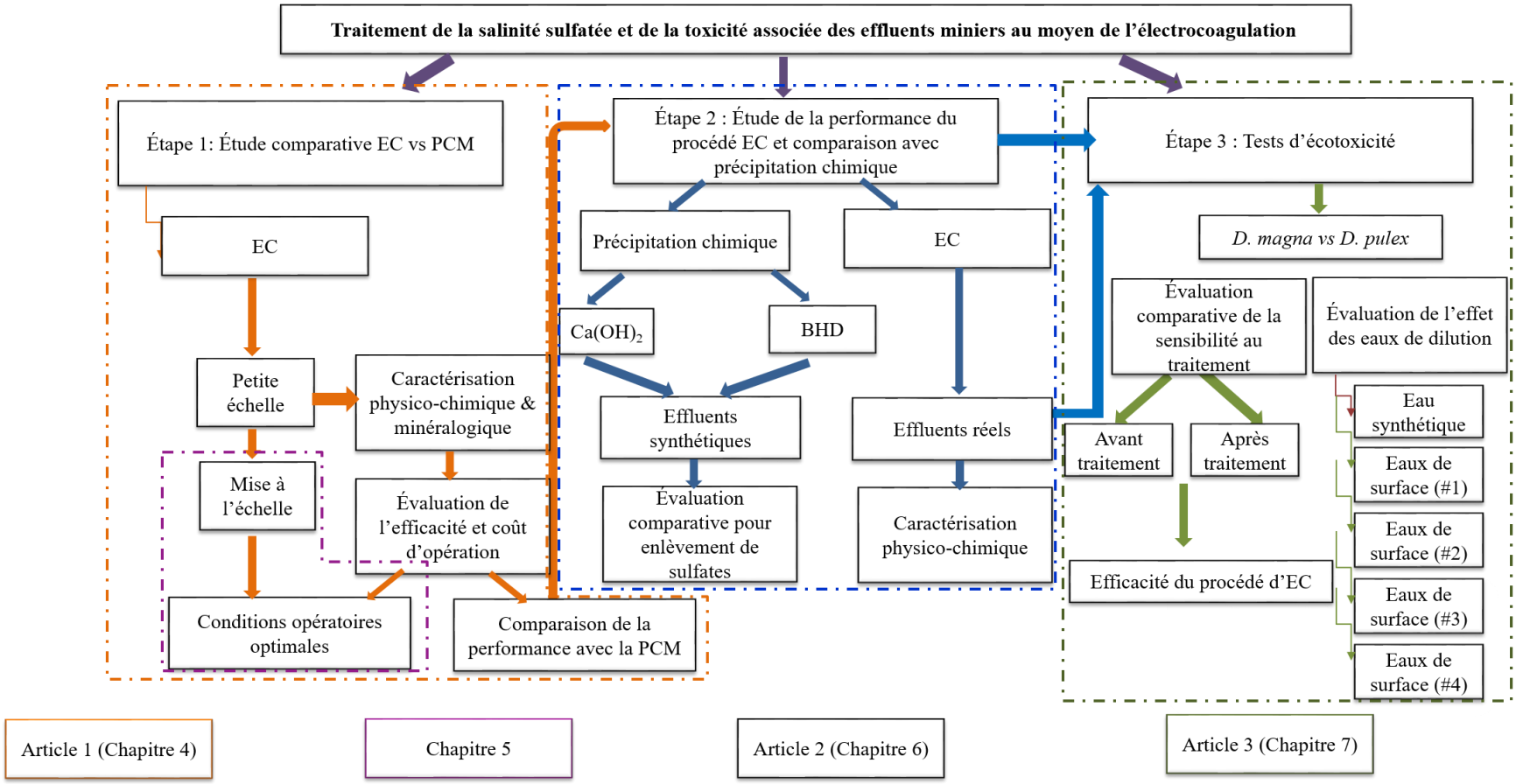



Figure 3.1 Étapes et méthodologie du travail de recherche

La revue de littérature a permis d'approfondir les connaissances quant aux :

- Qualités de DM problématique les plus rencontrées dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue, soit du DMA fortement contaminé en Fe (> 500 mg/L) et/ou en sulfates et du DMN fortement contaminé en sulfates (> 1 000 mg/L);
- Procédés de traitement conventionnels les plus utilisés pour le traitement des DM, soit la précipitation chimique;
- Procédés émergents permettant de traiter efficacement les fortes contaminations, soit les procédés bio-électrochimiques (PCM et électrocoagulation) sans ajout de salinité résiduelle potentiellement à l'origine de la toxicité des effluents finaux;
- Types de toxicité, législation canadienne et choix des organismes;
- Efficacités de certains procédés actifs et passifs pour le traitement de la toxicité associée à différentes qualités de DM;
- Sensibilités des *D. magna* et *D. pulex* pour les effluents miniers.

Les premiers essais réalisés à petite échelle, en mode batch, pour comparer les performances de l'électrocoagulation et de la PCM ont été précédés par l'étude de l'influence de différents paramètres opératoires (e.g. voltage, intensité de courant, temps de réaction, matériaux des électrodes). Une pré-sélection de ces paramètres et de leur zone d'influence a été effectuée à partir de la revue de littérature puis des essais ont été réalisés en laboratoire afin d'affiner ces conditions en fonction de la composition de l'effluent à traiter. Ces essais ont permis de documenter davantage les performances de l'électrocoagulation en termes de neutralisation de l'acidité, d'enlèvement des contaminants d'intérêt et de coûts d'opération, permettant ainsi de déterminer les paramètres opératoires optimaux de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA synthétique fortement contaminé en fer (500 mg/L). Suite à ces essais, les résultats de l'électrocoagulation ont été comparés avec ceux obtenus avec la PCM dans le cadre des travaux effectués précédemment au sein de notre équipe. L'objectif principal était de comparer la performance de ces deux procédés émergents pour le traitement de DMA fortement contaminés en fer et ce, en termes de neutralisation de l'acidité, d'enlèvement du fer et de coûts d'opération. Cette étude comparative a permis de

statuer sur le procédé le plus performant qui a été utilisé dans les essais suivants, soit l'électrocoagulation.

La deuxième série d'expériences a également été effectuée en mode batch sur deux cellules d'électrocoagulation afin de compléter la sélection d'autres paramètres opératoires pouvant affecter l'efficacité du procédé et évaluer leur influence sur l'enlèvement des sulfates, un autre contaminant communément rencontré dans les DM. Ainsi une évaluation de l'effet du matériau des électrodes (Fe vs Al), de la densité de courant (3,8 à 19,0 mA/cm$^2$) et du temps de réaction (15 à 90 min) pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer (500 mg/L) et en sulfates (1 280 mg/L) a été réalisée dans une cellule d'électrocoagulation à l'échelle laboratoire (volume de travail : 0,25 L). Une mise à l'échelle a ensuite été effectuée dans une cellule de 3,3 L de volume de travail, afin de déterminer l'effet du nombre d'électrodes (entre 2 et 10), ainsi que de la distance inter-électrodes (4; 2; 1,5; 1 et 0,5 cm). La densité de courant, la surface des électrodes ainsi que la distance qui les sépare demeurent les paramètres de design de cette cellule. En effet, en tenant compte de l'objectif des essais, soit l'optimisation des paramètres opératoires (e.g. distance inter-électrodes et nombre des électrodes) ainsi que du matériel disponible (caractéristiques du générateur électrique : 6A), la dimension de la cellule a été déterminée. Ces essais ont été réalisés avec ajout de sel afin de s'opposer à la résistance ohmique de la solution et d'ajuster la densité du courant en fonction du voltage.

Étant donné l'objectif de l'étude de traiter la salinité sulfatée ainsi que la toxicité associée, les essais suivants ont été effectués dans une cellule d'électrocoagulation à échelle intermédiaire (volume de travail: 1,5 L) sans ajout de sel et en utilisant les paramètres opératoires optimaux déterminés à partir des essais précédents. Cette série d'expériences a été réalisée pour le traitement de DM synthétiques et réels fortement contaminés en sulfates. L'effet de la densité de courant (20, 55 et 80 mA/cm$^2$) ainsi que la concentration initiale en sulfates (1 280 et 4 940 mg/L) a été évalué en utilisant deux électrodes de fer connectées en mode monopolaire et séparées de 0,5 cm.

L'efficacité de l'électrocoagulation a ensuite été comparée avec celle de la précipitation chimique utilisant différents agents de neutralisation (e.g. $Ca(OH)_2$, BHD préparée au laboratoire) pour le traitement des sulfates contenus dans des effluents synthétiques fortement contaminés. Les résultats qui en résultent ont orienté le projet vers la combinaison des deux procédés (précipitation

chimique comme traitement principal et électrocoagulation comme post-traitement) afin d'améliorer davantage l'enlèvement des sulfates, limité par la solubilité du gypse dans le cas de la précipitation seule.

Dans la suite du projet, une validation de l'efficacité de l'électrocoagulation seule a été effectuée sur des effluents réels fortement contaminés en sulfates (> 1 280 mg/L). Ces effluents ont fait l'objet d'évaluation de leur toxicité avant et après traitement sur deux espèces de daphnies les plus communément utilisées (*D. magna* et *D. pulex*) en utilisant une variété d'eaux de dilution (eau synthétique et eaux naturelles provenant des eaux de surfaces de différentes lithologies de la région de l'Abitibi-Témiscamingue).

Tous les échantillons étudiés ont été caractérisés avant et après traitement. Les analyses physico-chimiques sont relatives à la mesure du pH, du potentiel d'oxydo-réduction (POR), de la conductivité électrique, de la température et de concentration du Fe ($Fe_t$ et/ou $Fe^{2+}$ et $SO_4^{2-}$). Le pH et la température été mesurés avec un pH-mètre Orion 3 Star Thermo (GENEQ. Inc., USA), équipé d'un thermomètre. Le POR a été déterminé avec un potentiomètre (Sension 1 POR HACH 51939-00, USA) couplé à une électrode interne Pt/Ag/AgCl. La conductivité électrique a été mesurée avec une électrode HACH Sension 1, USA. Les concentrations de $Fe^{2+}$ et de $Fe_t$ ont été déterminées par colorimétrie à l'aide du spectrophotomètre DR/890 HACH, USA (méthodes 8146-1, 10 phénanthroline et 8008- 1, 10 phénanthroline, respectivement) ou par spectrométrie d'émission plasma-atomique à couplage inductif (ICP-AES) (Optima 3100 RL, Perkin Elmer, USA), sur des échantillons filtrés (0,45 µm) et acidifiés (avec 2% v/v d'acide nitrique). Quant aux concentrations de $SO_4^{2-}$ elles ont été analysées par colorimétrie à l'aide du spectrophotomètre DR/890 HACH, USA (Méthode 8146 - 1, 10 phénanthroline, Méthode 8008 - 1, 10 phénanthroline et Méthode 8051 - oreillers en poudre de chlorure de barium, respectivement). Une chromatographie ionique (Methrom, 881 Compact IC Pro, Riverview, FL, USA) couplée à un échantillonneur automatique compact 863 et équipée d'une colonne de séparation Metrohm 6.1006.520 a également été utilisée pour la mesure $SO_4^{2-}$.

L'analyse minéralogique a été réalisée comme suit : les solutions et les solides ont été séparés par filtration sur un papier filtre en cellulose de 11 µm (GE Healthcare Life Sciences Whatman, UK, grade 1, numéro de catalogue 1001-270). La boue a ensuite été séchée et métallisée avec des fibres

de carbone pour augmenter sa conductivité et permettre l'observation par microscopie électronique à balayage couplé à la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (SEM-EDS) HITACHI S-3500N, Japon (20 kV, 140 A, 25 kPa, 15 mm de portée ; acquisition des images et calculateur : INCA Oxford Energy 450). Pour déterminer les phases minérales, les échantillons ont été séchés (à 40℃ pendant 48 h), broyés à 10 mm (limite de détection < 1% p/p) puis analysés par diffraction des rayons X (XRD, Bruker AXS D8 ADVANCE, Allemagne) avec une anticathode Cu et un compteur à scintillation. Les données ont été recueillies et interprétées pour l'identification et la quantification des minéraux à l'aide des logiciels Bruker AXS EVA et TOPAS. Des solides sur les membranes MFC ont également été observés avec le SEM-EDS après avoir été coupés en morceaux et métallisés.

Les essais de toxicité ont été effectuées selon la méthode d'analyse du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec (CEAEQ 2016) (MA. 500- D. mag 1.1) sur deux DMN réels (E1: 1280 mg/L $SO_4^{2-}$ et E2: 2870 mg/L $SO_4^{2-}$). Dès son arrivée au laboratoire, l'échantillon E1 a été homogénéisé et divisé en sous-échantillons. Les sous-échantillons E1 ont été ainsi congelés à -20°C pour permettre des essais à des jours différents en raison du nombre élevé d'essais prévus avec cet effluent. Les sous-échantillons d'E2 ont été maintenus à 4°C avant l'essai car ils étaient analysés rapidement (nombre d'essais moins élevé qu'avec E1).

L'effet du procédé d'électrocoagulation ainsi que l'influence des qualités de l'eau de dilution, y compris l'eau synthétique et les eaux naturelles, ont été étudiés. Avant de commencer, les échantillons ont été trempés à 20,0 ± 2,0 °C et homogénéisés. La température, le pH, l'oxygène dissous (OD), la conductivité électrique et la dureté ont été mesurés juste avant le début des essais.

Les *D. pulex* ont été isolées à partir d'un échantillon environnemental dans le nord-ouest du Québec, tandis que *D. magna* a été prélevé auprès des organismes de recherche aquatiques (Hampton, NH, USA). Les deux espèces ont été maintenues dans le laboratoire du CEAEQ en eau dure reconstituée. La dureté de l'eau (reproduction et dilution) a été ajustée pour *D. magna* entre 160 et 180 mg/L de $CaCO_3$ avec une solution concentrée de chlorure de calcium ($CaCl_2$ ; 187,1 g/L) et de chlorure de magnésium ($MgCl_2$ ; 55,8 g/L). Pour *D. pulex*, aucun ajustement n'a été effectué, alors que la dureté variait entre 50 et 100 mg/L de $CaCO_3$. L'eau de dilution était également caractérisée par un pH de 6,5 à 8,5 et une concentration d'OD de 90 à 100% de saturation. Cette eau dure reconstituée a servi à diluer l'échantillon pour les essais de toxicité. Des organismes nouveau-nés de moins de 24 h ont été utilisés

pour les tests. Des essais de toxicité ont été effectués sur un échantillon témoin, un échantillon non dilué (100%) et cinq échantillons dilués (56, 31, 18, 9,8, 5,5 % v/v). Au total, 20 organismes ont été utilisés pour chaque concentration. Plus précisément, 4 tubes de 15 mL ont été remplis avec 10 mL d'eau de dilution et 5 organismes. Le nombre d'organismes par essai a été choisi de manière à ne pas dépasser une charge maximale de 0,65 g/L d'organismes vivants. Les puces aquatiques ont été exposées pendant 48 h à 20 ± 2,0 °C avec une photopériode de 16 h de lumière et 8 h d'obscurité sous une intensité lumineuse comprise entre 500 et 1000 Lux. Les tests ont déterminé la $CL_{50}$ et la $CE_{50}$ (avec un intervalle de confiance de 95%), ce qui permet une indication des facteurs de mortalité et d'immobilité. Après 48 heures d'incubation, les daphnies immobiles et mortes ont été comptées (l'immobilité est définie comme l'incapacité de nager pendant 15 secondes après une légère agitation de la solution, alors que la mortalité est déterminée par l'absence de mouvement des appendices et des antennes, et par l'absence des battements cardiaques). Le dichromate de potassium était la substance toxique de référence utilisée pour déterminer la précision des tests et les variations de réponse de *D. magna*. Immédiatement après le dénombrement des organismes, on a mesuré le pH, la température et la concentration d'OD à des concentrations faibles, moyennes et élevées utilisées dans les tests et dans le contrôle. La $CL_{50}$ de 48 h (ou $CE_{50}$) et son intervalle de confiance à 95 % ont été déterminés par la méthode des probits, la moyenne mobile, la méthode Spearman-Karber ou la méthode binomiale. De plus, les tests de toxicité ont été effectués pour les échantillons non dilués E1 et E2 (100%) avec chaque espèce de daphnie. Le nombre d'essais avec E1 a été multiplié par le nombre d'eaux de dilution à utiliser ultérieurement (n = 5). Les essais avec E2 n'ont été effectués qu'avec de l'eau dure reconstituée.

# CHAPITRE 4 : ARTICLE 1 : COMPARATIVE EFFICIENCY OF MICROBIAL FUEL CELLS AND ELECTROCOAGULATION FOR THE TREATMENT OF IRON-RICH ACID MINE DRAINAGE

Takoua Foudhaili, Tsiverihasina V. Rakotonimaro, Carmen M. Neculita, Lucie Coudert, Olivier P. Lefebvre

Ce chapitre a été publié en Mai 2019 dans *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 7(3): 103149

## 4.1 Résumé

La présente étude compare l'efficacité de la pile à combustible microbienne (PCM) et de l'électrocoagulation pour la neutralisation de l'acidité et l'enlèvement du fer présent dans un drainage minier acide (DMA) fortement contaminé. Les expériences ont été réalisées dans des réacteurs discontinus, utilisant un DMA synthétique avec un pH initial de 2,4-2,5 et une concentration initiale de Fe d'environ 500 mg/L. Dans les essais de PCM, une configuration à deux chambres a été utilisée (avec une bio-anode utilisant des boues d'épuration comme inoculum, 200-1 000 mg/L d'acétate de sodium comme substrat dans l'anolyte et le DMA comme catholyte), séparés par une membrane échangeuse d'anions (AMI7001). Pour les essais d'électrocoagulation, l'influence de différents matériaux d'électrodes (Fe et Al), du temps de réaction (15-90 min) et de l'intensité de courant (100-500 mA) sur l'efficacité de traitement du DMA a été évaluée. Les résultats ont montré que la PCM présentait l'efficacité la plus élevée (pH final de 7,7-7,8 et enlèvement du Fe > 99,9%) à une concentration d'acétate de 1 000 mg/L et une densité de puissance correspondante entre 2 et 20 W/m$^3$. Dans l'ensemble, l'électrocoagulation a montré la meilleure efficacité avec les électrodes en Fe, à 500 mA et 60 min, donnant un pH final de 7,3-7,4 et un enlèvement du Fe > 94%. Ainsi, les deux processus semblent avoir une efficacité similaire pour le traitement du DMA riche en fer en termes de neutralisation de l'acidité et d'enlèvement du fer. Cependant, la PCM s'est avérée plus coûteuse, principalement en raison des coûts associés aux réactifs chimiques et au remplacement des membranes après encrassement par les hydroxydes de

fer. Enfin, le traitement du DMA par la PCM était plus long que pour l'électrocoagulation (jours vs minutes).

**Mots-clés :** Enlèvement du fer, traitement actif, pile à combustible microbienne, électrocoagulation, drainage minier acide riche en fer

## 4.2 Abstract

The present study compares the efficiency of microbial fuel cells (MFCs) and electrocoagulation (EC) for pH increase and Fe removal from Fe-rich acid mine drainage (AMD). The experiments were carried out in batch reactors, using synthetic AMD with initial pH 2.4-2.5 and Fe initial concentration around 500 mg/L. In MFCs, a two-chamber configuration was used (with bioanode using sewage sludge as inoculum, 200−1000 mg/L of sodium acetate as substrate in the anolyte, and AMD as catholyte), separated by an anion exchange membrane (AMI7001). For EC testing, the performance of different electrode materials (Fe and Al), reaction times (15–90 min) and current intensities (100–500 mA) was evaluated. Results showed that MFCs presented the highest efficiency (final pH of 7.7-7.8 and Fe removal > 99.9%) at an acetate concentration of 1000 mg/L and corresponding power density between 2 and 20 W/m$^3$. Overall, EC showed the best efficiency with Fe electrodes, at 500 mA and 60 min, yielding a final pH 7.3-7.4 and > 94% Fe removal. Thus, both processes seemed to have similar efficiency for the treatment of Fe-rich AMD. However, MFC was found to be about 12 folds more expensive, mostly due to the costs associated to chemical reagents and to membrane replacement after fouling. Finally, the treatment of AMD by MFCs was significantly longer than for EC (days for MFCs vs minutes for EC).

**Keywords:** Iron removal, active treatment, microbial fuel cell, electrocoagulation, iron-rich acid mine drainage

## 4.3 Introduction

Acid mine drainage (AMD), characterized by low pH and often high concentrations of metals and sulfates, is a major environmental issue related to mining [1]. Iron sulfides, especially pyrite ($FeS_2$) and pyrrhotite (FeS), are the most frequently encountered minerals in mine waste that could generate AMD highly contaminated with iron (> 500 mg/L). As AMD represents a real hazard to human health and the environment, it requires treatment before being discharged into natural streams [2, 3]. Conventional treatment of AMD such as active chemical treatment using alkalis (e.g., lime in the high density sludge (HDS) process) produces large quantities of sludge that are difficult to dewater and should be managed sustainably [4]. Active biological treatment is limited by the high sensitivity of microorganisms to acidity [5]. In addition, active chemical and biological treatments involve relatively high operational costs and require continuous maintenance [6]. Therefore, development of alternative solutions is needed. To date, electrochemical approaches have been successfully applied to the treatment of contaminated water in general, and to the removal of metals, in particular [3]. In mining, they have been used for prevention, control or remediation of AMD [3]. Among electrochemical processes, microbial fuel cells (MFCs) and electrocoagulation (EC) present distinct advantages, such as: 1) low cost of electricity in some countries, such as Canada, 2) limited/no chemical requirement, 3) efficiency for the treatment of highly contaminated wastewaters, and 4) generation of less voluminous sludge that settles more easily than after chemical treatment [3]. However, they also present drawbacks, including: 1) lack of systematic reactor design and tight operating conditions control and maintenance, 2) electrode passivation and/or membrane clogging over time, and 3) limited knowledge about their performance at large scale [7].

On the one hand, MFCs are considered as a promising option for wastewater treatment and electricity production [8]. Their main advantage is related to their capacity to remove metals in AMD by cathodic reduction, especially for ions having positive reduction potential such as Cu, Fe (III), Hg and Ag (Table 4.1).

Table 4.1 Selected references on the use of MFCs for metal removal and/or energy recovery from wastewater and/or AMD

| Objective | Design | Electrode materials | Membrane | Substrate | Catholyte | Metal concentration | Performance | | Limits | Refe-rences |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | | | Removal/ Recovery | Power | | |
| Metal removal and acid neutralization of highly contaminated AMD | MFC+ electrochemical cell+ precipitation unit | Graphite granules, graphite plate | AEM, CEM[3] | Sodium bicarbonate solution | AMD from former silver mine | 3499±33 mg $SO_4$/L, 564±8 mg Fe/L, 472±1 mg Al/L, 58 mg Mn/L, 145 mg Zn/L, 5.8 mg Cu/L, pH=2.7±0.1 | 85±2% $SO_4$, 62-81% Al, 29-99% Fe, 26-100% Zn, Mn 91%, 100% Cu, pH=7.3 | 64 $W/m^2$ | Decrease of pH over time | Pozo et al., 2017 |
| Metal removal from AMD | 2 chambers (bioanode-aerobic cathode) | Carbon fiber (anode) and coated carbon cloth (cathode) | AEM | Activated sludge | AMD from former coal mine | 175 mg Al/L,316 mg Fe/L, 0.071 mg Pb/L, 0.017 mg Cd/L, 4.2 mg Zn/L, 37 mg Mn/L, 0.42 mg Co/L | 99% Al, 93%Fe, 91%Pb, 89% Cd, 69% Zn, Mn and Co | 0.3–1 $mW/m^2$ | Low power density | Peiravi et al., 2017 |
| Metal removal from AMD and energy generation | Single chamber | Carbon cloth | PEM (pressed onto the cathode) | Sewage sludge | Synthetic AMD | Cu, Fe, Pb, Zn and Cd all = 30 mg/L,13.4 g COD /L, 3000 mg $SO_4$ /L | 99.7% heavy metal; 71.2% $SO_4$; 51.6% COD | 51.3 $mW/m^2$ | Low sulfate removal in open circuit | Peng et al., 2017 |
| Fe removal from AMD | 2 chambers (bioanode-aerobic cathode) | Graphite granules | PEM | Acetate | Synthetic AMD ($FeCl_3$, $6H_2O$) | 500 mg Fe/L | 99% | 8.6±2.3 $W/m^3$ | Instability of the membrane | Lefebvre et al., 2012 |
| Fe removal from AMD and electricity generation | 2 chambers (bioanode-abiotic cathode) | Carbon paper | AEM | AMD | Sodium chloride, sodium bicarbonate | 0.007M $Fe^{2+}$($FeSO_4$) | Complete oxidation of $Fe^{2+}$ to $Fe^{3+}$ | 290 $mW/m^2$ | Decrease of power at pH> 6.3 | Cheng et al., 2007 |

[1]Proton exchange membrane; [2]Anion exchange membrane; [3]Cation exchange membrane

The principle of MFCs is based on an exchange of electrons between microorganisms and at least one of the electrodes in order to produce electric current [9, 10]. The operation relies on redox reactions implemented by "electro-active" microorganisms as biocatalysts. In the anode chamber, substrates are oxidized by bacteria (exoelectrogens), leading to current generation via electron transfer to a cathode [11] (Figure 4.1a). Typically, microorganisms (bacteria) oxidize organic compounds in an anode chamber and exchange electrons with the anode [12, 13, 14], which transfers them to the cathode through an external circuit (Figure 4.1a). This electron exchange can go through two pathways: 1) direct contact via cytochromes produced at the extracellular membrane of the exoelectrogen bacteria or 2) by indirect contact through external shuttles [15].

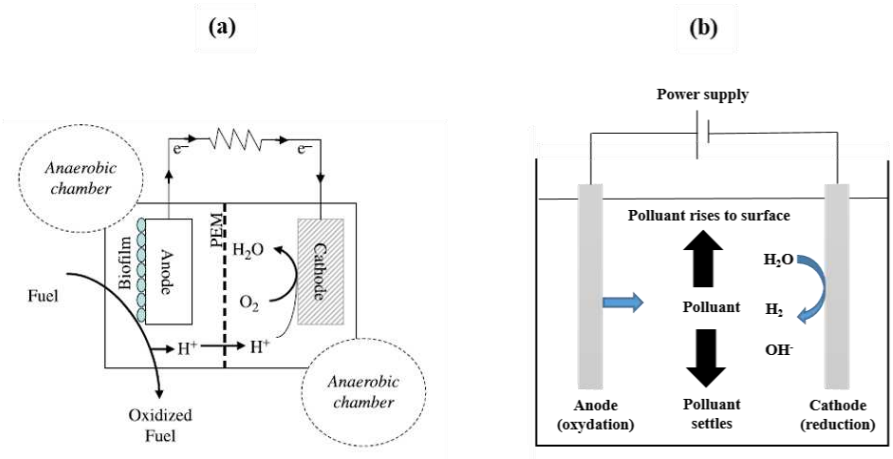



Figure 4.1 Typical reactions involved in (a) two chamber MFC with bioanode and aerated cathode (Lefebvre et al., 2008) and (b) EC cell (adapted from Akbal and Camci, 2011)

The transferred electrons will then combine with protons at the cathode to form water, increasing the pH of AMD in the process. The performance of MFCs is dependent upon the operating conditions, including nature of the electrolyte, type of microorganisms, electrode materials, operation time and cell configuration (Table 4.1). Graphite, as non-corrosive carbon-based material, is frequently used as electrode, thanks to its effectiveness for reducing ohmic losses [16]. During the treatment of Fe-rich AMD by MFCs, Fe removal efficiency varied from 64% to > 99%

when sodium acetate was used as carbon source at a concentration between 100 and 12,800 mg/L [18].

The EC was successfully used for the treatment of several types of wastewater from different industries, including AMD or acidic soil leachate [2, 6, 18, 19]. The principle of EC is based on redox reactions leading to the release of cation metals through electro-dissolution of the anode, acidity increase, and metal removal (Figure 4.1b) [2, 7]. There is electrochemical deposition, which is used in electrorefining, electrowinning and electroplating [20]. This process can involve the deposition of a metal from an electrolyte (a bath) over a conducting surface using electrolysis. Electrochemical deposition has been used for recovery of metal ions from aqueous solutions. However, the electrical energy requirements vary depending on the targeted metal [21]. The difference between EC and electrochemical deposition lies in the nature of the anode, which is inert in the case of electrochemical deposition [2, 20], but sacrificial for EC, to generate the coagulant into the solution and allow contaminant removal mainly by precipitation/co-precipitation or adsorption [2, 22]. The EC can also reduce metals at the cathode and, thus, promotes their surface deposition. To conclude, depending upon the metals and the composition of the electrolyte, metals can either be precipitated or adsorbed to the formed coagulant species following anode electro-dissolution, electrodeposited on the cathode surface or in the solution after reduction or precipitated on hydroxides [2, 23]. Relative to electrochemical deposition, EC is more promising for the treatment of mine effluents, especially when the recovery of metals is not a goal of the treatment process (i.e. metal has no economic value) [22]. For highly contaminated mine water rich in metals and sulfates, EC could be used as a polishing step, while pre-treatment could be needed, to improve treated water quality before being discharged into the environment. The passivation of the electrodes might be a serious drawback for EC use, especially for highly contamination. In addition to salt addition [2], passivation can be prevented by: 1) periodic reversal of electrodes polarity [3], 2) periodic mechanical cleaning using acid solutions (e.g. HCl) [2]. Future research on EC should therefore focus on better comprehension of removal processes of several contaminants simultaneously, prior to EC upscaling, to limit the passivation and overall entailed costs. Iron and aluminum plates are the most common materials used as sacrificial electrodes because of their low cost, wide availability, high valence of produced cations and high contaminant removal efficiency [24]. The reactions entailed with Fe-electrodes are as follow (Eq 4.1-Eq 4.7) [25]:

Anode

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (4.1)$$

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e^- \quad (4.2)$$

$$Fe^0 \rightarrow Fe^{3+} + 3e^- \quad (4.3)$$

Cathode

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \quad (4.4)$$

$$2H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2 \quad (4.5)$$

$$Me^{n+} + ne^- \rightarrow Me^0 \quad (4.6)$$

Solution

$$n\,OH^- + Me^{n+} \rightarrow Me(OH)_n \quad (4.7)$$

Aiming at optimizing the design and operation, parameters such as electrolyte concentration, current intensity, voltage, electrode materials and reaction time have been evaluated depending on the nature of the electrolyte and treatment objectives (e.g., selective recovery of dissolved metals, treatment of high contamination) [4, 7] (Table 4.2). However, few studies reported the treatment of iron-rich AMD (Fe-rich AMD) by EC as sole process or combined with other treatment units [2, 18, 19].

Due to the major interest in the use of MFCs and EC for the removal of inorganic contaminants from highly contaminated effluents, both technologies represent an alternative solution for mine water treatment. However, their performance with highly contaminated AMD strongly depends on water quality, including metal concentrations, treatment objectives, operating conditions and other specific constraints, such as space allocation, availability of carbon sources for microorganisms, costs of electricity and installation [26].

In this context, the objectives of the present study are 1) to evaluate the optimal conditions of MFCs (e.g., substrate concentration) and EC (e.g., current intensity, reaction time and electrode material) for the treatment of Fe-rich AMD, and; 2) to compare the performance of both processes in terms of metal removal and acidity neutralization, as well as treatment costs (preliminary estimation).

## 4.4 Materials and methods

The MFC and EC performances were evaluated in batch mode, using synthetic AMD at an initial pH in the range of 2.4-2.5. AMD was prepared by dissolving ferric chloride hexahydrate ($FeCl_3.6H_2O$) in deionized water in order to obtain iron concentration of around 500 mg/L. Initial concentration for each test series for MFC and EC were measured with the mean concentration of 510 ± 19.5 (n=4) for MFC and 500 ± 4 mg/L (n=30) for EC. The synthetic AMD was prepared and stored in sealed bottles at 4°C for maximum one week before use.

### 4.4.1 Batch testing set-up and operating conditions

#### *4.4.1.1 Microbial fuel cells*

A dual chamber MFC with a total volume of 650 mL, where the two chambers were separated by an anion exchange membrane (AEM; AMI-7001, Membrane International Inc., USA), was set-up at room temperature (Figure 4.2). In a previous experiment, the high efficiency of AEM was demonstrated, based on its capacity to prevent cation transfer between the two chambers at different pH [27]. Prior to its use, the AEM was dipped in a 50% NaCl solution for 24 hours, at 40°C. The membrane's total surface was 142 $cm^2$. Approximately three quarters of the chamber were filled with graphite granules (Asbury Carbons), providing a final working volume of 175 mL.

Graphite was selected for its high conductivity and biocompatibility. Graphite was also reported to be favourable to cell adhesion, electron transfer and stable in solution over time [12]. The anode chamber was inoculated for 4 days with 50-100 mL of anaerobic sludge from a municipal wastewater treatment plant mixed with 150-170 mL of raw wastewater. The anaerobic sludge and wastewater were fully characterized and showed a neutral to slightly alkaline pH (7.1 for anaerobic sludge and 8.1 for wastewater), which was attributed to the high concentrations of Ca and Mg (Table 4.3).

Table 4.2 Selected references on the use of EC for metal removal from synthetic or real AMD

| AMD | Pretreatment | Fe (mg/L) | Initial/ adjusted pH | Electrode material | Voltage (V) | Current density ($mA/cm^2$) | Reaction time $t_{EC}$ (min) | Final pH | Energy consumption ($KWh/m^3$) | Removal efficicency (%) | References |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Real (mine of carbon) | - | 743 | 2.5 | Fe | 3.8 | 50 | 40 | 6.9 | 5.6 | > 99.9 | Oncel et al., 2013 |
| Real (Bor mining complex) | Pretreatment with CaO | 610 | 2.63 | Fe/Al | 15 | 6.4 | 15/10 | 7.2 | - | 100 | Orescanin and Kollar, 2012 |
| Real (copper mine and smelting complex) | | 921 | 2.6 | Fe/Al | 10 | 29.6 | 5/10 | 6.7 | - | 99.9 | Radić et al., 2014 |
| Real (copper and zinc) mine) | - | 770 | 2.68 | Al<br>Fe | - | 70 | 80<br>80 | - | - | > 74<br>- | Nariyan et al., 2017 |

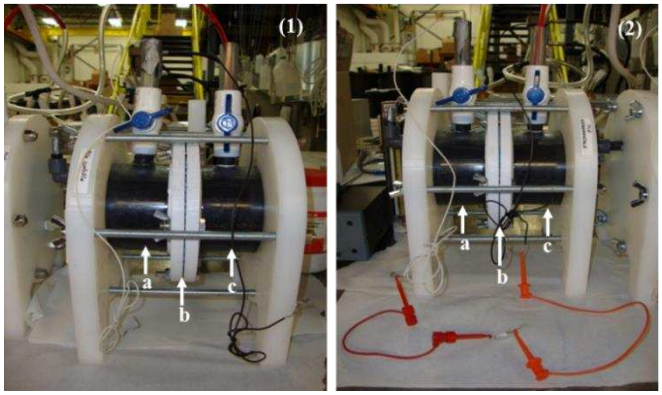



Figure 4.2 Laboratory scale of two-chamber MFCs (a- anaerobic chamber; b- AEM sandwiched between 2 chambers; c- cathodic chamber): (1) Control cell, and (2) Experimental cell

Graphite bars with a smooth surface were used as electrodes and connected to copper wires to collect current (Figure 4.3).

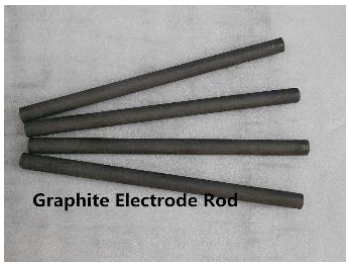



Figure 4.3 Graphite electrodes used in the MFC process

Table 4.3 Physicochemical characteristics of the anaerobic sludge and wastewater

| Parameters (mg/L except pH) | pH | Ca | **Fe** | Mg | Mn | Pb | $S_{tot}$ | Zn | COD | $P_{tot}$ | $NH_3$ | $NO_3$ | $NO_2$ | $PO_4$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Sludge | 7.1 | 51.5 | **19.4** | 8.3 | 0.2 | 0.07 | 13.3 | 0.03 | 87 | 0.8 | 2.1 | 23.3 | 1.0 | 1.6 |
| Wastewater | 8.1 | 47.1 | **17.2** | 8.8 | 1.5 | < 0.02 | 18.8 | 0.02 | 34 | 0.1 | 13.4 | 4.3 | 0.7 | - |

*Generally, both residues contain very low concentrations of metals except for Fe, which values exceed the Canadian regulation for final effluent discharge (Fe < 3 mg/L) [Directive 019, 2012; MMER, 2018]*

Upon successful inoculation, acetate (100, 200, 400 and 1000 mg/L) was used as the substrate in an anolyte consisting of a nutrient, mineral and vitamin solution prepared with $NaHCO_3$ (3.13 g/L),

$NH_4Cl$ (0.31 g/L), $NaH_2PO_4 \cdot H_2O$ (0.75 g/L), KCl (0.13 g/L), $NaH_2PO_4$ (4.22 g/L), $Na_2HPO_4$ (2.75 g/L), trace elements (K, Ca, Co, Cu, Fe, B, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Zn and nitrilotriacetic acid; 12.5 mL/L) [28]. Previous studies with similar set-up used different acetate concentrations from 100-12800 mg/L and showed that acetate concentration of 800-1600 mg/L was enough to remove > 97% of iron in AMD [18]. Hence, in this study, acetate concentration less than 400 mg/L and between 800-1600 mg/L were chosen since the lowest acetate concentration was required for a maximum iron removal. The cathode chamber was filled with a catholyte simulating Fe-rich AMD with an initial concentration of 510 ± 19.5 mg/L. The pH of the synthetic AMD was left unadjusted at 2.4-2.5. The anode compartment was maintained under anaerobic conditions while the cathode was continuously aerated with adjustable compressed air (60-70 L/h).

#### *4.4.1.2 Electrocoagulation*

EC batch testing was conducted in a reactor made of Pyrex, with a total volume of 500 mL (Figure 4.4).

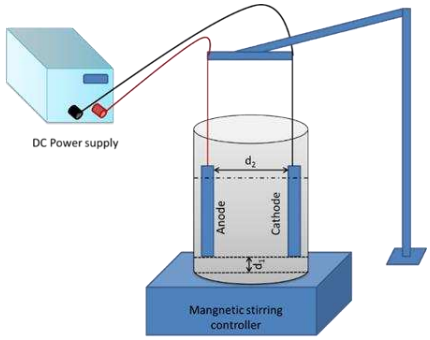



Figure 4.4 Laboratory scale setup for electrocoagulation cell

Two identical plates, the anode and the cathode (75 mm × 35 mm × 2.5 mm), were placed vertically and maintained at a height of 5 mm from the bottom of the reactor. The total effective electrode area immersed in the AMD was around 26.25 $cm^2$ and the distance between electrodes was 40 mm. The electrodes were connected in monopolar mode to a digital DC power supply (ARKSEN 605D, USA) providing a voltage of 0-30 V and electrical current of 0-6 A. For each experiment, 250 mL of AMD were placed in the electrolytic reactor. The solution was mixed using

a magnetic stirrer (Stuart Scientific, UK) with a rotational speed of about 200 rpm, at room temperature.

Two types of sacrificial electrodes (Fe and Al) with purity ≥ 99.5% were tested under different reaction times ($t_{EC}$) and current intensities (*I*). All tests were performed in triplicate. Prior to experiments, the electrolyte was characterized for its physicochemical properties: pH 2.4-2.5; redox potential (ORP) = 570 ± 13 mV; electrical conductivity = 4.1 ± 0.1 mS/cm; temperature = 21.4 ± 0.3°C and 500 ± 4 mg/L Fe.

In order to optimize the treatment efficiency by EC, two electrode materials were tested (Fe and Al), at 5 current intensities (100-500 mA), while their performance was operated over 90 min. The voltage was fixed at 6 V for all tests, and to achieve different intensities as a function of the voltage, NaCl was added to decrease the electrolyte resistance, according to Ohm's law [29]. NaCl was selected because it contains the same anions as the initial AMD solution and was already proven not to affect the anodic dissolution [6]. Moreover, chloride ions are widely used in the literature to overcome electrode passivation [30]. Furthermore, metal removal efficiency could be improved by $ClO^-$ formation, a strong oxidizing agent [2]. In principle, chloride ions can be oxidized at the anode into dichloric gaz ($Cl_2$) following Eq 4.8 and then converted to $ClO^-$ (Eqs 4.9 & 4.10).

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_{2\,(g)} + 2e^- \quad (4.8)$$

$$Cl_{2\,(g)} + H_2\,O \longrightarrow HClO + H^+ + Cl^- \quad (4.9)$$

$$HClO \longrightarrow ClO^- + H^+ \quad (4.10)$$

In order to compensate the resistance of the solution, the amount of salts added increased with the current and led to a rise of solution conductivity. Before each run, the impurities and deposit layers on the electrode surface were removed by mechanical brushing. The electrodes were then cleaned up by wiping and placed into the reactor. Noteworthy, when *I* was increased from 100 to 500 mA and $t_{EC}$ from 15 to 90 min, the amount of chloride increased from 160 to 600 mg/L, corresponding to 17-64% of initial chloride ions concentration from AMD.

### 4.4.2 Sampling and physicochemical analysis

During MFC experiments, the initial characteristics (pH, COD, nitrite, nitrate, and orthophosphate) of the anaerobic sludge and wastewater were provided from the wastewater treatment plant (Table 4.3). Additionally, prior to batch operation, metal concentrations were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (Optima 3100 RL, Perkin Elmer, USA), on filtered (0.45 μm) and acidified (with 2% v/v of nitric acid) samples. Total metal concentrations in liquid samples were also determined by ICP-AES. Microbial counts (total anaerobic heterotrophic bacteria) were performed at the beginning of the experiment in order to confirm the presence of anaerobic bacteria in the wastewater [31]. The acetate concentration was also determined before and after each run (by ion chromatography at an external accredited laboratory).

For EC experiments, the pH, ORP, electrical conductivity and temperature were measured, while Fe ($Fe_t$ and/or $Fe^{2+}$) concentration was analyzed. The ORP was determined with a potentiometer (Sension 1 POR HACH 51939-00, USA) coupled with an internal Pt/Ag/AgCl electrode. The electrical conductivity was measured with a HACH Sension 1 electrode, USA. The $Fe^{2+}$, and $Fe_t$ concentrations were measured by colorimetry using DR/890 HACH spectrophotometer, USA (Method 8146-1, 10 phenanthroline and Method 8008- 1, 10 phenanthroline, respectively).

During MFC and EC experiments, the pH and temperature were measured with a pH-meter Orion 3 Star Thermo (GENEQ. Inc., USA), equipped with a thermometer.

### 4.4.3 Data processing

The performance of both MFCs and EC was evaluated based on the efficiency of Fe removal, calculated with Eq 4.11:

$$\text{Removal efficiency } (\%) = [(C_i - C_f)/C_i] \cdot 100 \qquad (4.11)$$

where $C_i$ and $C_f$ are the concentrations before and after each experiment (mg/L)

MFC voltage was measured with a multimeter (Fluke 87, Symphony) and the current (I) was calculated with voltage measured across the external resistances (Eq 4.12) [12]:

$$I = E_{mes}/R_{ext} \quad (4.12)$$

Where $E_{mes}$ is the measured voltage (V) and $R_{ext}$ is the external resistance (Ω)

In order to obtain the polarization curve, the external resistance was varied between 1000 Ω and 5.8 ± 0.5 Ω at the start of each run until steady-state voltage was recorded. The cell electromotive force ($E_{emf}$, V) and internal resistance ($R_{int}$, Ω) were then determined from these polarization curves, where the inclination of the linear regression is the $R_{int}$ and the intercept with y-axis corresponds to $E_{emf}$ [17]. Then, power (P) was calculated following Eq 4.13:

$$P = E_{mes}^2.I/ R_{ext} \quad (4.13)$$

where $P_{max}$ ($W/m^3$) is the maximum power generated, calculated according to Eq 4.14:

$$P_{max}= E^2_{emf}/4R_{int} \quad (4.14)$$

The experimental cell was connected continuously with a 5.8 ± 0.5 Ω resistance whereas the control one was disconnected (Figure 4.2). Each run was stopped when the voltage dropped to below 0.3 mV.

### 4.4.4 Mineralogical characterization

After MFC and EC testing, the solutions and solids were separated by filtration through an 11 µm cellulose filter paper (GE Healthcare Life Sciences Whatman, UK, grade 1, catalogue number 1001-270). The sludge was then dried and metallized with carbon fibers to increase its conductivity and allow the observation by Scanning Electron Microscopy coupled with Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDS) HITACHI S-3500N, Japan (20 kV, 140 A, 25 kPa, 15 mm of working distance; picture acquisition and data processor: INCA Oxford Energy 450). To determine the mineral phases, samples were dried (at 40℃ for 48 h), ground to 10 mm (detection limit < 1%w/w) and then analyzed by X-ray diffraction (XRD, Bruker AXS D8 ADVANCE, Germany) equipped with a Cu anticathode and a scintillation counter. The data was collected and interpreted for minerals' identification and quantification with Bruker AXS EVA and TOPAS software packages. Solids on the MFC membranes were also observed with SEM-EDS after being cut into pieces and metallized.

### 4.4.5 Preliminary techno-economic evaluation

For a preliminary techno-economic evaluation, the calculation was simplified to include only the costs of chemical products (vitamin solution and trace elements) as well as membrane for MFCs and costs related to energy and sacrificial electrodes consumption, for EC.

#### *4.4.5.1 Microbial Fuel Cells*

The net cost was calculated as the difference between the operating cost and the revenue (*P x t*; where *P* is the power (W) and *t* is the time (h), while the average peak power achieved under 5.8 Ω during the batch testing was considered stable over the operating time).

#### *4.4.5.2 Electrocoagulation*

The operating costs are calculated per $m^3$ of treated AMD (Eq 4.15).

$$\text{Operating Cost (OC)} = \text{x EE}_{\text{cons}} + \text{y El}_{\text{cons}} \quad (4.15)$$

where $EE_{cons}$ and $El_{cons}$ are the electrical energy and electrode experimental consumption per $m^3$ calculated with Eq.16 and Eq.17, respectively; x and y are their unit prices, following the Canadian market: x= 0.05 $/kWh established by the Québec generation, transmission and distribution Company "Hydro Quebec" [32]; y= 0.05 $/kg for iron and 1.5 $/kg for aluminium taken from the Quebec center of research and development of aluminum).

$$\text{EE}_{\text{cons}} = [\text{U} * I * t_{\text{EC}}\,] \,/ * V * \, 3600 * 1000 \quad (4.16)$$

where $EE_{cons}$ is energy consumption ($kWh/m^3$), U is the voltage (V), *I* is the current (A), $t_{EC}$ is the operating time (s) and V is the volume of the treated solution ($m^3$).

The electrode consumption was calculated as follow (Eq.17)

$$El_c = \frac{I * t_{EC} * MFe}{Z * F * V} \quad (4.17)$$

where Elc is electrode consumption ($kg/m^3$), *I* is the current (A), $t_{EC}$ is the operating time (s), $M_{Fe}$ is the molecular weight of Fe (55.86 g/mol), F is the Faraday's constant (96,487 C/mol), z is the number of electrons involved in the oxidation/reduction reaction and V is the volume of the treated solution ($m^3$).

## 4.5 Results and discussion

### 4.5.1 Microbial fuel cells

#### *4.5.1.1 Effect of acetate concentration*

At an acetate concentration lower than 400 mg/L, the final pH of the catholyte (AMD) increased from pH = 2.4-2.5 to 3.7-5.8. The pH in the control MFC is lower compared to that of the experimental one (Table 4.4). In the presence of oxygen at the cathode and without electron transfer from the anode (open-circuit conditions), the hydrolysis of $Fe^{3+}$ could explain the lower pH. However, when acetate concentration was increased to 1000 mg/L, the pH of AMD in both devices significantly increased (Table 4.4). These findings are consistent with previous findings, where an important pH increase at the cathode (from 2.8-5.8 to 7.1-9.9) was observed when acetate concentration was > 800 mg/L [17]. At the anode, the pH was maintained around 6.4-7.7, which is probably due to the self-buffering capacity of the anolyte, following the adaptation of anaerobic consortia to acetate [27]. This could be due to the AEM permeation, allowing oxygen transfer at the anode to form water with the $H^+$ produced from acetate oxidation. At the cathode, the electron transfer resulting from the bacterial oxidation of acetate and the production of $H^+$ from the hydrolysis of Fe-rich AMD, as well as oxygen reduction during aeration could form water, buffered the catholyte and thus raised the pH of AMD [17].

#### *4.5.1.2 Fe removal and electrical performance*

The increase in the AMD pH (starting at pH above ~ 3.5) at the cathode chamber promoted Fe removal through formation of Fe-oxides/hydroxides with $Fe^{3+}$ or re-oxidation of $Fe^{2+}$ into $Fe^{3+}$ (Eq. 4.18 & 4.19).

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \qquad (4.\ 18)$$

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3(s) + 3H^+ \qquad (4.\ 19)$$

It should also be noted that carbon electrodes considered inert can ensure electrodeposition of iron on the cathode surface following its reduction [2]. Therefore, Fe removal was between 60 and > 99% in the MFCs, with the highest efficiency observed at an acetate concentration of 1000 mg/L

(Table 4.4). This is in accordance with our previous work [17], in which an acetate concentration of around 1000 mg/L was found optimal to treat Fe-rich AMD at an initial Fe concentration of 510 ± 19.5 mg/L. Others have also confirmed that Fe removal of 97.5% and pH increase from 2.5 to 7.3 could be reached at initial Fe concentrations as low as 316 mg/L [8]. Thus, acetate concentrations higher than 1000 mg/L were not tested.

The maximum voltage obtained across the external resistance of 5.8 ± 0.5 Ω was 29.6 mV at an acetate concentration of 1000 mg/L. This voltage value was comparable to previous studies with similar dual-chamber MFC design and proton exchange membrane (PEM) [17].

Table 4.4 Operating conditions and efficiency of the control (open-circuit) and experimental (closed-circuit) MFCs treating Fe-rich AMD at different acetate concentrations

| System | | Anolyte | | | | Batch duration (day) | Catholyte (Fe-rich AMD) | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Acetate conc. (mg/L) | | pH | | | pH | | Fe conc. (mg/L) | | Fe removal (%) |
| | | Initial | Final | Initial | Final | | Initial | Final | Initial | Final | |
| Control MFC | C1 | 100 | < 1* | 7.1 | 7.2 | 2 | 2.4 | 3.1 | 529 | 202 | 60 |
| | C2 | 200 | < 1 | 6.7 | 6.8 | 4 | 2.4 | 3.6 | 484 | 67 | 87 |
| | C3 | 400 | < 1 | 6.3 | 6.4 | 5 | 2.4 | 3.7 | 520 | 87 | 83 |
| | C4 | 1000 | < 1 | 7.0 | 7.5 | 24 | 2.5 | 7.4 | 508 | < 0.06 | > 99 |
| Experimental MFC | E1 | 100 | < 1 | 7.1 | 7.2 | 2 | 2.4 | 5.7 | 529 | 133 | 73 |
| | E2 | 200 | < 1 | 6.7 | 6.8 | 4 | 2.4 | 5.7 | 484 | 53 | 89 |
| | E3 | 400 | < 1 | 6.3 | 6.2 | 5 | 2.4 | 5.8 | 520 | 47 | 91 |
| | E4 | 1000 | < 1 | 7.0 | 7.3 | 24 | 2.5 | 7.8 | 508 | < 0.06 | > 99 |

The power density varied between 2.4 and 13.2 W/m$^3$ (normalized with the working cathodic volume) (Figure 4.5).

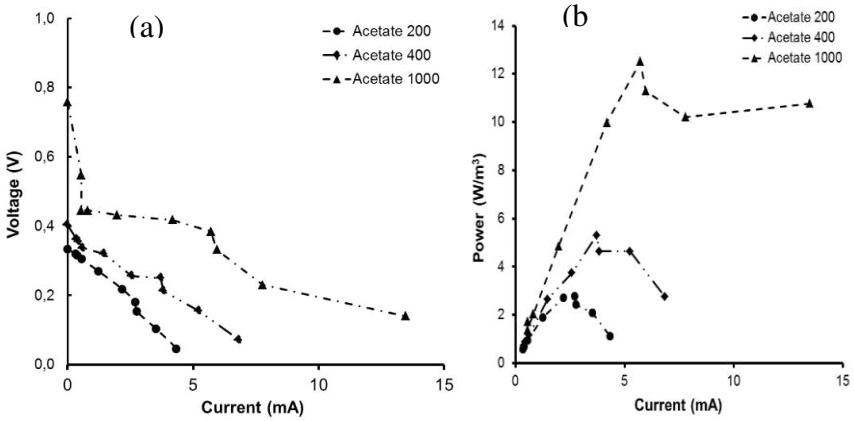



Figure 4.5 Electrical performance of MFC used for Fe-rich AMD treatment: (a) Polarization curves; (b) Power curves

This is again comparable to our previous work in a similar set-up, where the mean power density averaged 8.6 ± 2.3 W/m$^3$ [17]. The highest power density (13.2 W/m$^3$) was obtained at an acetate concentration of 1000 mg/L and initial Fe concentration of 510 ± 19.5 mg/L, which could be explained by the increase of Fe-oxides that could decrease internal resistance. Other studies corroborate this hypothesis where Fe was found conductive and Fe/Fe-oxide could decrease internal resistance of MFCs and thus increasing power output [9, 33].

#### 4.5.1.3 *Mineralogical characteristics of the post-testing membrane*

According to spectral analysis, the control membrane (pre-test) contains carbon (C), oxygen (O), fluorine (F) and traces of copper (Cu) and chlorine (Figure 4.6a.). After batch testing, based on visual evaluation of the color as well as mineralogical analysis using SEM-EDS, precipitate on the membrane showed the presence of Fe oxides/hydroxides on the membrane post-testing (Figure 4.6b). A small deposit of oxides/hydroxides on the membrane during the first three tests (acetate concentrations 100−400 mg/L) was noted compared to last one with acetate concentration of 1000 mg/L even though the membranes were changed after each run (Figure 4.6a, Figure 4.6b and Figure 4.6c). The precipitate deposit on the AEM, inducing clogging and decrease of performance, could represent a limit of the MFCs' efficiency. Spectral analysis of the membrane also suggested an overload of ions in the anolyte, some of which may have originated from the sludge (e.g., Pb, S, Cu, Zn). This could increase the ionic strength of the anodic solution. The precipitates found on the surface of the membrane (anodic side) suppose that the anions in the cathode could have been

exchanged with certain cations existing in the anolyte. Subsequently, larger or more complex molecules could have been formed, adsorbed onto the membrane and entailed clogging. Nonetheless, with respect to a potential longer lifespan of the treatment using 1000 mg/L of acetate in this study and previous ones, using AEM could be more advantageous than using PEM [17]. The short lifespan of MFC membranes was recognized as a drawback of this type of design and the issue needs to be addressed prior to scale up. Other different configurations were suggested such as the use of separators or insulating the cathode to prevent coating with precipitates or biofilm [10]. Alternatively, a recent MFC design made use of natural separators (e.g., sediments or gravel) as a membrane substitute [34, 35]. Nonetheless, scaled-up MFCs modules were proposed to be connected in series or in parallel [36, 37].

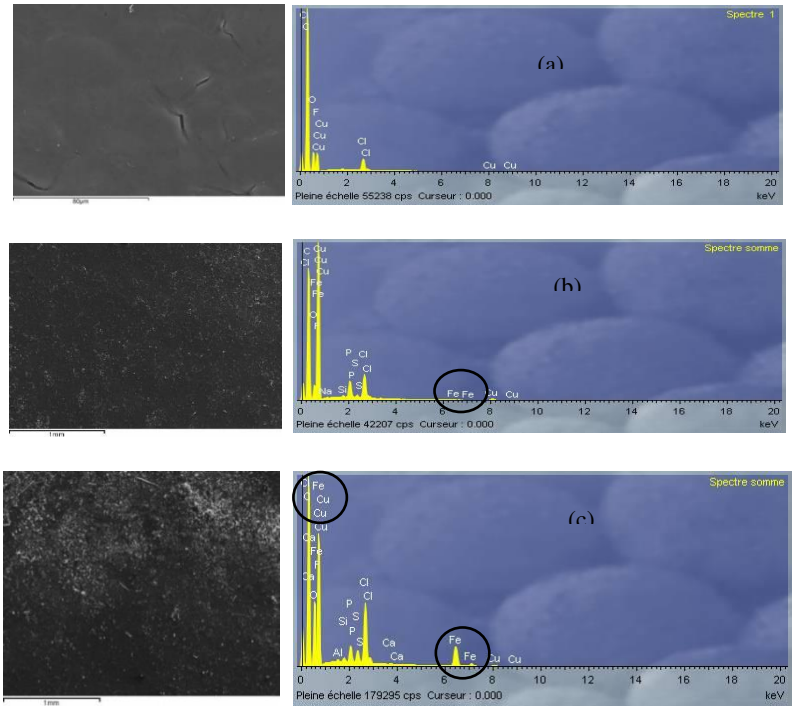



Figure 4.6 SEM-EDS images and mineralogical characterization by XRD of (a) AEM before the experiments; (b) AEM after E1−E3; (c) AEM after E4

## 4.5.2 Electrocoagulation

### *4.5.2.1 Effect of current intensity*

When raising *I* from 100 to 500 mA, the pH increased from 2.5-2.7 to 6.4-6.6 (Figure 4.7a), after 15 min. Simultaneously, the ORP decreased from 500 ± 16 mV to -445 ± 26 mV (Figure 4.7b).

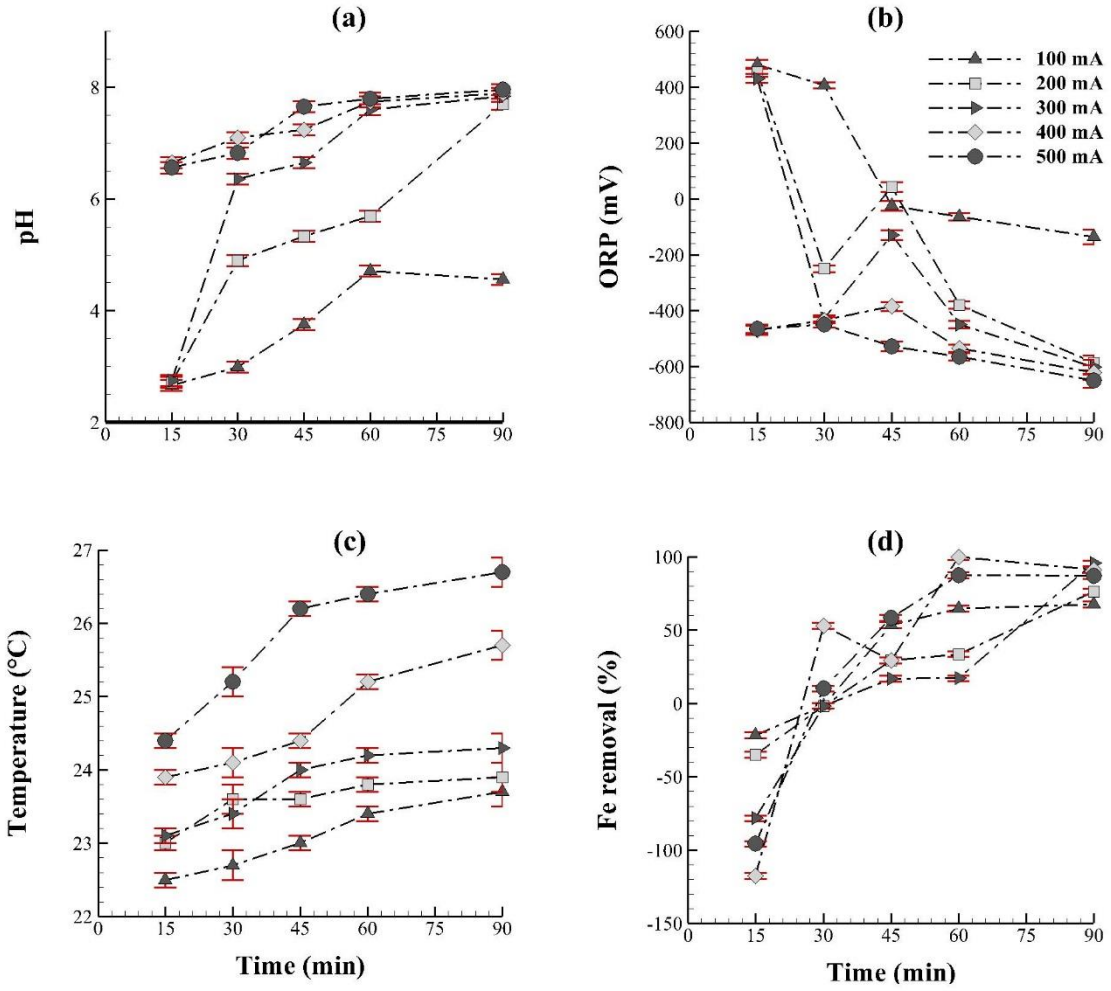



Figure 4.7 Influence of reaction time on: (a) pH, (b) ORP, (c) temperature, and (d) Fe removal, during the treatment of Fe-rich AMD (500 mg/L Fe) using Fe-electrodes, at 6 V and different current intensities (100; 200; 300; 400 and 500 mA)

This significant decrease of ORP, indicates the presence of reducing conditions. In fact, the increase in current intensity and reaction time promotes the anodic dissolution phenomenon and leads to the release of electrons in the solution. These electrons will react in turn with $H^+$ to reduce them to gaseous hydrogen (Eq.4) as well as with $H_2O$ molecules to form hydroxide ions $OH^-$ (Eq.5), able to precipitate metals in the form of metallic hydroxides. The pH and ORP conditions are favorable for iron removal according to the Pourbaix Eh-pH equilibrium diagram, with respect to total iron concentration [1], while final pH meets the Québec's and federal Canadian discharge criteria (6.0 < pH < 9.5) [38, 39].

These conditions favored the precipitation of Fe-hydroxides. Yet, an increase in Fe concentration was observed, probably due to the electro-dissolution of the sacrificial anode in the solution [40]. Hence, the amount of metallic ions produced increased with *I* according to Faraday's law (Eq 4.20).

$$m = (Q * M)/(F * Z) \qquad (4.20)$$

where m is the mass of the substance released at the electrode in grams, Q is the total electric charge (C) passed through the substance (calculated by Eq 4.21), F is the Faraday constant: 96485 C/mol, M is molar mass of the substance (g/mol) and Z is the valence of the ionic species.

$$Q = I * t_{EC} \qquad (4.\ 21)$$

with Q is the total electric charge (C), *I* is the intensity (A) and $t_{EC}$ is the operating time (s).

In these conditions, the temperature showed an increasing trend from 22.4 ± 0.1°C to 26.4 ± 0.2°C with current from 100 to 500 mA because of the exothermic redox reactions taking place in solution (Figure 4.7c) [41]. When the reaction time was increased from 15 to 30 min, Fe was released (at 100-300 mA), or removed mainly by precipitation (at 300–500 mA; > 10 ± 1% of Fe removal) (Figure 4.7d). A pH increase at 300 mA (> 6.4), followed by stabilization at higher current intensities could have entailed Fe precipitation (Figure 4.7a). The low removal efficiency obtained is probably due to the low current density, reaction time and/or voltage used (< 19 mA/cm$^2$, 30 min, 6 V), as already reported in the literature [2, 18, 19, 30]. Moreover, with increasing reaction time (from 45 to 90 min), redox reactions were enhanced and treatment efficiency was improved. Indeed, Fe removal was > 87 ± 2% and pH increased to 7.9, after 60 min at 400 mA (Figure 4.7a and 4.7d). Fe release was noted when $I \leq 300$ mA, while an important removal was observed for $I > 300$ mA. However, a slight Fe release (5-7%) was noted for $I > 300$ mA after achieving the

maximum removal efficiencies (Figure 4.7d). This may be due to the faster kinetics of anode electro-dissolution than of iron precipitation. As an indication, relative standard deviation for Fe removal was between 1 and 2%.

### *4.5.2.2 Effect of electrode material (Fe vs Al)*

Results with Al electrodes followed the same trend as with Fe-electrode according to $t_{EC}$ and *I* (Figure 4.8).

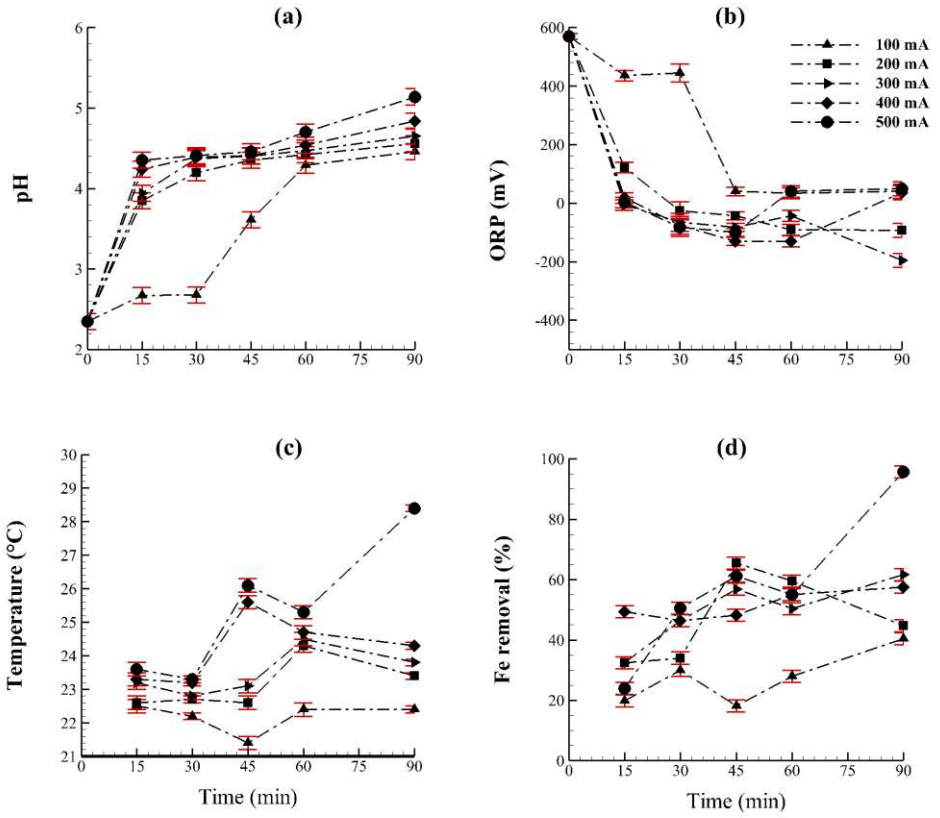



Figure 4.8 Influence of time and current intensity on pH, ORP, temperature and Fe removal using AMD (500 mg/L Fe) and Al-electrodes at 6 V

The pH increased from 2.5-2.7 to 5.0-5.2 for the optimal conditions of 500 mA and 90 min. The pH increase could be attributed to the competition of $H^+$ and $Fe^{3+}$, as electron acceptors, during reduction at the cathode. As shown with Fe-electrodes, an increase in *I* from 100 to 500 mA and

reaction time from 15 to 90 min yielded a higher Fe removal from 20 ± 2 to 96 ± 2%. The $OH^-$ resulting from the reduction of $H_2O$ at the cathode reacted with other available cations in the solution. The $OH^-$ ions could be consumed by $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$ and $Fe^{2+}$, resulting from anode electro-dissolution and/or Fe reduction, for a potential precipitation, leading to aluminum, ferric and ferrous iron hydroxides, with high adsorption capacity [42].

Under the same operating conditions (400 mA and 60 min), only 50 ± 2% of Fe was removed when using Al-electrodes compared to total Fe removal with Fe-electrodes (Figure 4.9).

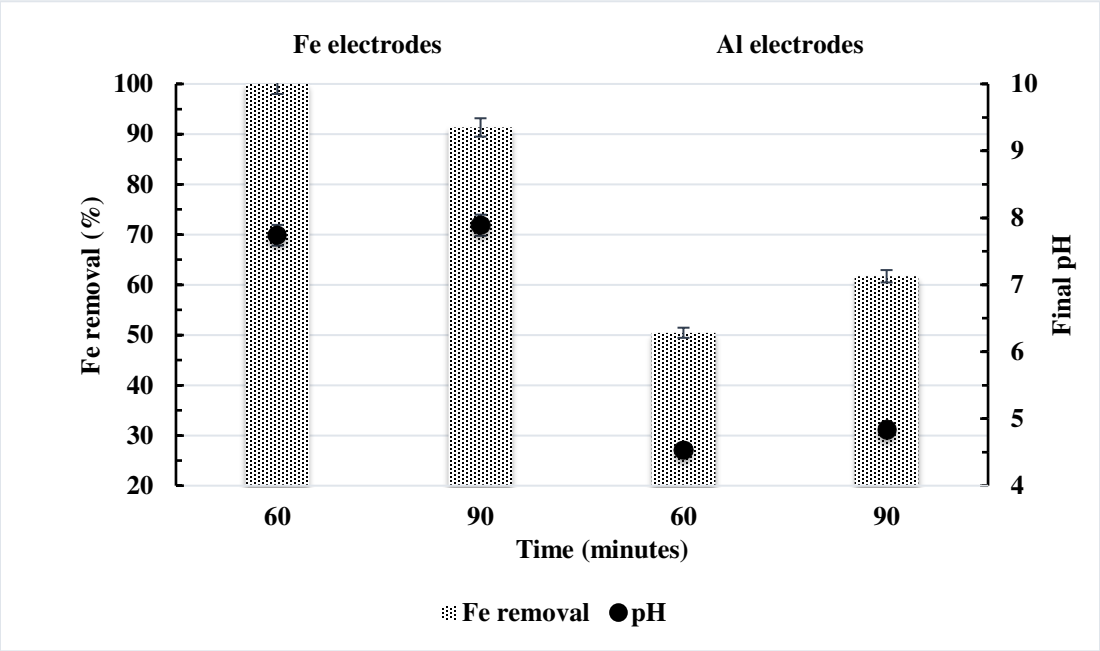



Figure 4.9 Effect of electrode material (Fe vs Al) on pH and Fe removal efficiency (%) from Fe-rich AMD (500 mg/L Fe), at 400 mA and $t_{EC}$ of 60 and 90 min

These results are in agreement with previous studies, which found that amongst tested different electrodes materials to remove various metals, better efficiency was obtained with the use of iron electrode [30]. The difference in cation size produced by anode electro-dissolution ($Fe^{3+}$ is 30-600 times larger than $Al^{3+}$), could partially explain these findings [42]. In fact, the EC process is based on the electrolytically produced cations from iron/aluminium anode dissolution, which are able to precipitate in the solution in the form of flocs of oxides/hydroxides. Theses flocs could enhance metals removal by adsorption [2, 43] in addition to co-precipitation. Hence, the larger is the floc

size, the better are the metal removal efficiencies. In addition, under optimum operating conditions, Al-electrodes could not raise the pH above 5.4, which is below both Québec's and Federal Canadian's discharge criteria [38, 39]. Therefore, Fe-electrodes appeared to be the most promising electrodes for the treatment of Fe-rich AMD by EC in terms of pH adjustment and Fe removal.

Depending on electrode material, current intensity and reaction time, Fe removal efficiency varied. In fact, increasing *I* and $t_{EC}$ promoted oxidation-reduction reactions and consequently Fe removal and the increase in pH. However, the choice of electrode material is judicious to determine the optimal treatment conditions. Al-electrodes could treat Fe-rich AMD, at lower *I* and $t_{EC}$ but without achieving a pH respecting the discharge standards whereas Fe-electrodes were more efficient (pH around 8 and Fe removal > 94%).

#### *4.5.2.3 Mineralogical characterization*

Results from mineralogical characterization (by SEM-EDS) of the precipitates collected from the batch tests with Fe-electrodes (Figure 4.10a) showed more than 72% of Fe and more than 24% of O, as an indication of the presence of ferrous oxides/hydroxides.

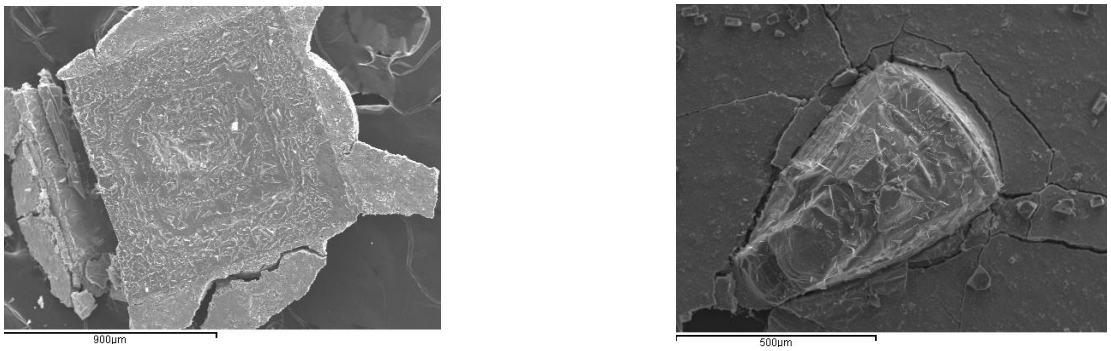



Figure 4.10 SEM-EDS images of precipitated on the Fe (a) and Al-electrodes (b)

These findings were confirmed by XRD results, which indicated the presence of oxides/hydroxides notably maghemite $Fe_2O_3$, magnetite $Fe_3O_4$ and akaganeite $Fe^{3+}$(O, OH, Cl) (Figure 4.11). However, with Al-electrodes, Fe proportion was lower (< 10%) in the precipitate (Figure 4.10b) probably due to iron precipitation on the Al cathode [3] without Fe release as with Fe electrodes (increasing current intensity and reaction time when using Fe electrodes yields an increase in iron concentration in the solution due to anodic dissolution contrary to the Al electrodes).

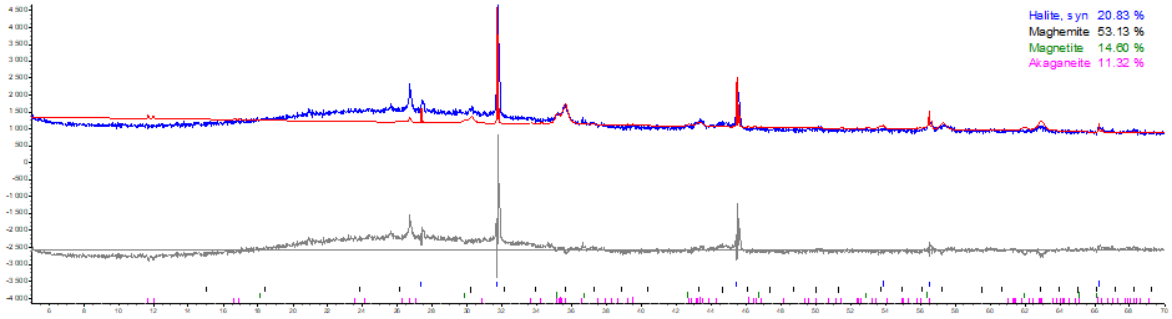



Figure 4.11 Mineralogical characterization by XRD of formed precipitated after EC treatment

### 4.5.3 Preliminary techno-economic comparison of Microbial Fuel Cells vs Electrocoagulation

The performance of MFCs was compared to that of EC in terms of Fe removal and acidity treatment with synthetic Fe-rich AMD, while treatment costs using optimal parameter conditions were evaluated from batch testing (Figure 4.12).

Results showed that for the same initial Fe concentration (500 mg/L), MFCs using graphite electrodes gave higher Fe removal efficiencies than EC using Al-electrodes (Figure 4.12$C_1$ and 4.12$C_3$). However, the treatment using MFCs is much slower than EC (days for MFCs vs minutes for EC). In the same time, the efficiency of both technologies was similar in terms of Fe removal when Fe-electrodes were used during the EC tests (Figure 4.12$C_2$ and 4.12$C_3$).

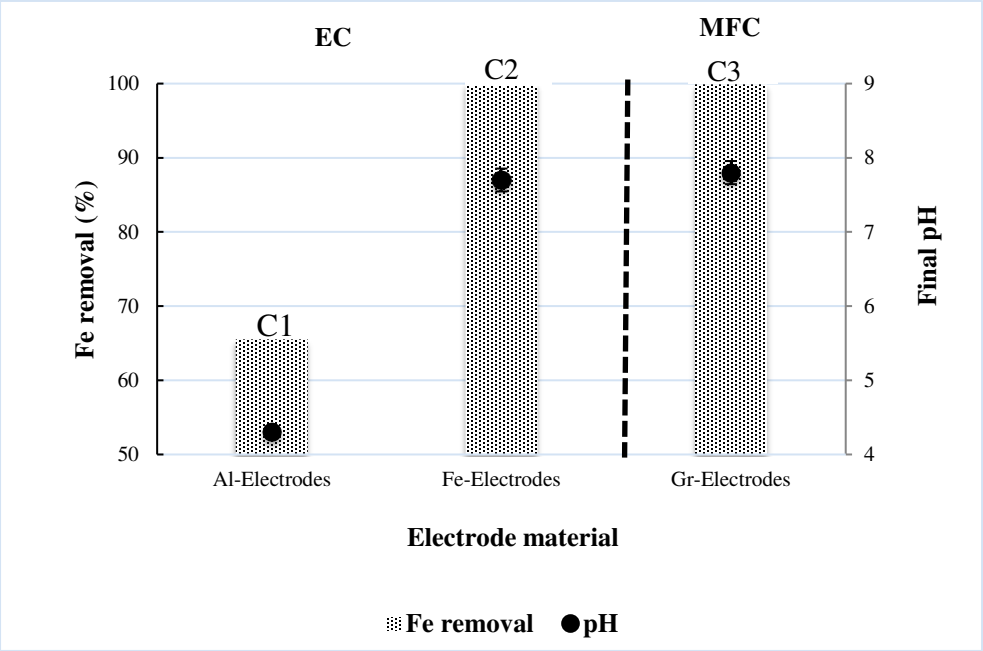



Figure 4.12 Comparative performance of the optimal conditions defined for MFC vs EC in pH increase and Fe removal (%) from Fe-rich AMD (500 mg/L Fe): $C_1$ (200 mA, 45 min), $C_2$ (400 mA, 60 min), $C_3$ (1000 mg/L acetate, 589 h)

#### *4.5.3.1 Costs of Microbial Fuel Cell*

Evaluation of MFCs pricing based on laboratory (small-scale) systems are only indicative. Thus, estimation of potential costs for a large scale (industrial) system should be evaluated based on pilot scale experiments. When scaling up MFCs, using multiple units instead of only one large size is suggested, to avoid large space between the anode and the cathode electrodes [44]. Thereby, internal resistance would be lower and generated electricity would be higher [10]. Operating cost of MFC was then based on the laboratory treatment of a reactor of 650 mL treating Fe-rich AMD (510 ± 19.5 mg/L). Calculations including chemical products (vitamin solution and trace elements) and membranes costs were based on current material prices (Table 4.5). It was assumed that 1000 mg/L of acetate would be the optimal concentration to remove > 99% of Fe (initial concentration ~ 500 mg/L) and to generate the maximum power (case for the experiment with acetate 1000 mg/L). Using sludge as organic substrate instead of acetate could be advantageous and cost effective but optimal proportion of 30% was recommended to avoid the increase of internal resistance and the reduction of power density [45]. In batch scale, the recovered energy was not sufficient to be

advantageous considering the cost of electricity in Québec with 0.05$/kWh [32]. Hence, potential revenue is negligible and not economically beneficial as expected. Further optimisation of the MFC devices is necessary if recovering energy is desired. Costs related to membrane were high in the present study because of the change due to fouling. Indeed, precipitates (sometimes gelatinous) on the membranes which are difficult to remove constitute a main drawback in MFCs [46, 47]. A perspective to alleviate costs of MFC could include the assessment of membrane regeneration and the use of less expensive substrates in the anode (e.g., real wastewater). Additionally, transport fee is variable and can be as high as 50% of the total cost [48].

Table 4.5 Estimation of total costs of consumables including chemical products and membrane replacement for Microbial Fuel Cells

| | Estimated costs based on the requirements for a 650 mL reactor ($) | Estimated costs required for a 1 $m^3$ reactor ($) |
|---|---|---|
| Material costs | | |
| *Chemical products (vitamins, trace elements, acetate, ferric chloride)* | 0.03 | 44 |
| *Membrane* | 1.75 | 2687 |
| Total costs of consumables ($/$m^3$) | 1.78 | 2731 |

### *3.3.2 Energy consumption and operating cost of electrocoagulation*

The operating costs of EC (laboratory scale) were calculated in this study the optimum treatment conditions (Al-Electrodes, 200 mA and 45 min vs Fe-Electrodes, 400 mA, 60 min for EC) (Table 4.6). Al-electrodes may present a good alternative to Fe-electrodes for Fe-rich AMD treatment at a lower current intensity and reaction time (lower investment and operating costs), but they require pH adjustment of final effluent, which could entail additional treatment costs [0.03$/$m^3$ $_{\text{treated effluent}}$ (cost of NaOH)]. Results showed a slight cost variation between the two electrodes. For a complete Fe removal, the operating cost ($/$m^3$) for treating Fe-rich AMD with Fe-electrodes was around 0.56 vs. 0.81 with Al-electrodes (working volume of 250 mL).

Table 4.6 Estimation of operating costs of Electrocoagulation including electricity consumption costs and electrodes replacement costs

| | Fe | Al |
|---|---|---|
| $EE_{cons}$ (kWh/ $m^3$) | 9.6 | 3.6 |
| $EE_{cons}$ cost ($/$m^3$) | 0.48 | 0.18 |
| $El_c$ (kg/ $m^3$) | 1.67 | 0.42 |
| $El_c$ cost ($/$m^3$) | 0.08 | 0.63 |
| Operating cost ($/$m^3$) | **0.56** | **0.81** |

To estimate the real cost of MFCs and EC at field scale, additional data must be considered such as direct costs related to labor (operating and supervision wages), sludge dewatering and disposal and indirect costs related to administrative staff, overhead, insurance and taxes, R&D, reimbursement of capital costs including all equipment required.

## 4.6 Conclusion

Comparative efficiency for Fe removal from synthetic Fe-rich AMD (pH = 2.4-2.5 and Fe around 500 mg/L) using MFCs and EC was evaluated in batch testing. The parameters were optimized, including sodium acetate concentration in the MFC (200-1000 mg/L), electrode materials (Fe and Al), reaction times (15–90 min) and current intensities (100–500 mA) in the EC cell. Both technologies were able to produce a treated effluent complying with the Canadian discharge standards (pH 6.0-9.5, < 3 mg/L Fe). Yet, EC in its optimal conditions (Fe-electrodes, 400 mA and 60 min) was found to be more cost effective than MFC. The EC process also showed more suitability for large-scale use, since the operating time is comparatively shorter than that of the MFC (minutes vs. days). Further studies should be conducted by using different types of AMD with more complex compositions (e.g., polymetallic contaminated AMD at higher concentrations and real AMD).

**Acknowledgements**

This study was funded by the FRQNT (Québec's Research Funds - Nature and Technology), NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada), Canada Research Chairs Program, and the industrial partners of the RIME (Research Institute on Mines and Environment) - UQAT (University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue)-Polytechnique Montreal, including

Agnico Eagle, Iamgold, Mine Canadian Malartic, Raglan Mine Glencore, Rio Tinto, and Goldcorp. The authors want to acknowledge the Asbury Carbons for providing free graphite granules.

**References**

[1] Nordstrom, D.K., Blowes, D.W., Ptacek, C.J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. Appl. Geochem. 57, 3-16.

[2] Oncel, M.S., Muhcu, A., Demirbas, E., Kobya, M., 2013. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. J. Environ. Chem. Eng. 1, 989-995.

[3] Bejan, D., Bunce, N.J., 2015. Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. J. Appl. Electrochem. 45, 1239-1254.

[4] Park, S.M., Shin, S.Y., Yang, J.S., Ji, S.W., Baek, K., 2015. Selective recovery of dissolved metals from mine drainage using electrochemical reactions. Electrochim. Acta. 181, 248-254.

[5] Johnson, D.B., Hallberg, K.B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. Sci. Total Environ. 338, 3-14.

[6] Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Mercier, G., Blais, J.F., 2006. Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. J. Hazard. Mater. 137, 581-590.

[7] Hakizimana, J.N., Gourich, B., Vial, C., Drogui, P., Oumani, A., Naja, J., Hilali, L., 2016. Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. Desalination. 393, 90-101.

[8] Peiravi, M., Mote, S.R., Mohanty, M.K., Liu, J., 2017. Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage (AMD) from an abandoned coal mine under aerobic condition. J. Hazard. Mater. 333, 329-338.

[9] Cheng, S., Dempsey, B.A., Logan, B.E., 2007. Electricity generation from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. Environ. Sci. Technol. 41, 8149-8153.

[10] Logan, B.E., Rabaey, K., 2012. Conversion of wastes into bioelectricity and chemicals by using micorbial electrochemical technologies. Sci. 337, 686-690.

[11] Wang, H., Ren, Z.J., 2014. Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: a review. Water Res. 66, 219-232.

[12] Logan, B.E., Hamelers, B., Rozendal, R., Schröder, U., Keller, J., Freguia, S., Aelterman, P., Verstraete, W., Rabaey, K., 2006. Microbial fuel cells: methodology and technology. Environ. Sci. Technol. 40, 5181-5192.

[13] Logan, B.E., 2008. Microbial fuel cells. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. United States of America.

[14] Khater, D.Z., El-Khatib, K.M. and Hassan, H.M., 2017. Microbial diversity structure in acetate single chamber microbial fuel cell for electricity generation. J. Genet. Eng. Biotechnol. 15, 127-137.

[15] Logan, B.E. and Regan, J.M., 2006. Electricity-producing bacterial communities in microbial fuel cells. Trends Microbiol. 14, 512-518.

[16] Logan, B.E., Cheng, S., Watson, V., Estadt, G., 2007. Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. Environ. Sci. Technol. 41, 3341-3346.

[17] Lefebvre, O., Neculita, C.M., Yue, X., Ng, H.Y., 2012. Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage dominated with iron. J. Hazard. Mater. 241, 411-417.

[18] Orescanin, V., Kollar, R., 2012. A combined CaO/electrochemical treatment of the acid mine drainage from the “Robule” Lake. J. Environ. Sci. Health. 47, 1186-1191.

[19] Radić, S., Vujčić, V., Cvetković, Ž., Cvjetko, P., Oreščanin, V., 2014. The efficiency of combined CaO/electrochemical treatment in removal of acid mine drainage induced toxicity and genotoxicity. Sci. Total Environ. 466, 84-89.

[20] D.S. Jayakrishnan, 2012. Electrodeposition: The versatile technique for nanomaterials. In: S.S. Viswanathan, C. Ronald (Eds.), Corrosion Protection and Control Using Nanomaterials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, pp 86-125.

[21] L. Yang, L. Yang, L. Ding, F. Deng, X.B. Luo, S.L. Luo, 2018. Principles for the application of nanomaterials in environmental pollution control and resource Rreutilization. In: X. Luo, F. Deng (Eds.), Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization, Elsevier, Amsterdam, pp 1-23.

[22] Chen, G., 2004. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep. Purif. Technol. 38(1), 11-41.

[23] Lambert, A., Drogui, P., Daghrir, R., Zaviska, F., Benzaazoua, M., 2014. Removal of copper in leachate from mining residues using electrochemical technology. J. Environ. Manage. 133, 78-85.

[24] Deghles, A., Kurt, U., 2016. Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. Chem. Eng. Process. 104, 43-50.

[25] Kobya, M., Demirbas, E., Dedeli, A., Sensoy, M. T., 2010. Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. J. Hazard. Mater. 173, 326-334.

[26] Pandey, P., Shinde, V.N., Deopurkar, R.L., Kale, S.P., Patil, S.A., Pant, D., 2016. Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. Appl. Energ. 168, 706-723.

[27] Behera, M., Jana, P.S., More, T.T., Ghangrekar, M., 2010. Rice mill wastewater treatment in microbial fuel cells fabricated using proton exchange membrane and earthen pot at different pH. Bioelectrochemistry. 79, 228-233.

[28] Oh, S., Min, B., Logan, B.E., 2004. Cathode performance as a factor in electricity generation in microbial fuel cells. Environ. Sci. Technol. 38, 4900-4904.

[29] Bunce, N.J., Chartrand, M., Keech, P., 2001. Electrochemical treatment of acidic aqueous ferrous sulfate and copper sulfate as models for acid mine drainage. Water Res. 35, 4410-4416.

[30] Nariyan, E., Sillanpää, M., Wolkersdorfer, C., 2017. Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine–Performance, isotherm and kinetic studies. Sep. Purif. Technol. 177, 363-373.

[31] Cochran, W.G., 1950. Estimation of bacterial densities by means of the most probable number. Biometrics. 6, 105-116.

[32] HydroQuébec, 2017. Comparison of electricity prices in major North American cities. http://www.hydroquebec.com/data/documents-donnees/pdf/comparison-electricity-prices.pdf (Accessed February 5, 2019).

[33] Mohamed, H.O., Obaid, M., Poo, K.M., Abdelkareem, M.A., Talas, S.A., Fadali, O.A., Kim, H.Y., Chae, K.J., 2018. Fe/$Fe_2O_3$ nanoparticles as anode catalyst for exclusive power generation and degradation of organic compounds using microbial fuel cell. Chem Eng. J. 349, 800-807.

[34] Araneda, I., Tapia, N.T., Allende, K.L., Vargas, I.T., 2018. Constructed wetland-microbial fuel cells for sustainable greywater treatment. Water. 10, 940.

[35] Srivastava, P., Yadav, A.K., Garaniya, V. and Abbassi, R., 2019. Constructed wetland coupled microbial fuel cell technology: development and potential applications, in: Mohan, S.V., Varjani, S., Pandey, A. (Eds.), Biomass, Biofuels and Biochemicals, Microbial Electrochemical Technology, 1st edn. Elsevier B.V. pp 1021–1036.

[36] Lefebvre, O., Uzabiaga, A., Chang, I. S., Kim, B. H., & Ng, H.Y., 2011. Microbial fuel cells for energy self-sufficient domestic wastewater treatment- a review and discussion from energetic consideration. Appl. Microbial. Biotechnol. 89(2), 259-270.

[37] Asensio, Y., Mansilla, E., Fernandez-Marchante, C. M., Lobato, J., Cañizares, P., & Rodrigo, M. A., 2017. Towards the scale-up of bioelectrogenic technology: stacking microbial fuel cells to produce larger amounts of electricity. J. Appl. Electrochem. 47, 1115-1125.

[38] Directive 019, 2012. Directive 019 for the mining industry. Ministère du développement durable, de l′environnement et de la lutte contre les changements climatiques (Québec's Ministry of Sustainable Development, Environment and the Fight Against Climate Change).http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/index.htm (Accessed February 5, 2019).

[39] Metal Mining Effluent Regulations (MMER), 2018. Department of justice Canada. SOR/2002-222, Schedule 4. http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2002-222/ (Accessed February 5, 2019).

[40] Mamelkina, M.A., Cotillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Tuunila, R., Sillanpää, M., Häkkinen, A., Rodrigo, M.A., 2017. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. Sep. Purif. Technol. 182, 87-93.

[41] Shahriari, T., Bidhendi, G.N., Mehrdadi, N., Torabian, A., 2014. Removal of chromium (III) from wastewater by electrocoagulation method. KSCE J. Civil Eng. 18, 949-955.

[42] Holt, P., Barton, G., Mitchell, C., 1999. Electrocoagulation as a wastewater treatment. The third annual australian environmental engineering research event, November 23-26, Castlemaine, Victoria, Australia.

[43] Akbal, F., Camcı, S., 2011. Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. Desalination. 269, 214-222.

[44] Ge, Z., He, Z., 2016. Long-term performance of a 200 liter modularized microbial fuel cell system treating municipal wastewater: treatment, energy, and cost. Environ. Sci.: Water Res.Technol. 2, 274-281.

[45] Peng, X., Tang, T., Zhu, X., Jia, G., Ding, Y., Chen, Y., Yang, Y., Tang, W., 2017. Remediation of acid mine drainage using microbial fuel cell based on sludge anaerobic fermentation. Environ. Technol. 38, 2400-2409.

[46] Li, W.W., Sheng, G.P., Liu, X.W., Yu, H.Q., 2011. Recent advances in the separators for microbial fuel cells. Bioresource Technol. 102, 244-252.

[47] Merino-Jimenez, I., Celorrio, V., Fermin, D.J., Greenman, J., Ieropoulos, I., 2017. Enhanced MFC power production and struvite recovery by the addition of sea salts to urine. Water Res. 109, 46-53.

[48] Hengen, T.J., Squillace, M.K., O'Sullivan, A.D., Stone, J.J., 2014. Life cycle assessment analysis of active and passive acid mine drainage treatment technologies. Resour. Conserv. Recycl. 86, 160-167.

# CHAPITRE 5 : EFFICACITÉ DE L'ÉLECTROCOAGULATION POUR LE TRAITEMENT DES DRAINAGES MINIERS RICHES EN FER ET EN SULFATES

## 5.1 Préambule

Selon la revue de littérature et les résultats présentés au Chapitre 4, l'électrocoagulation est une technologie prometteuse pour le traitement de DM fortement contaminé (pH < 3 et [Fe] > 500 mg/L) en termes de neutralisation du pH, d'efficacité d'enlèvement du fer et de coûts d'opération. Étant donné les résultats prometteurs obtenus, des essais complémentaires ont été réalisés afin d'évaluer le potentiel de cette technologie à enlever un autre contaminant problématique présent dans le DM, à savoir les sulfates. Les ions $SO_4^{2-}$ sont difficiles à enlever par chaulage (e.g. chaulage conventionnel ou boues haute densité) des DM à des concentrations inférieures à 1 500 mg/L en raison de la solubilité du gypse (Mamelkina et al., 2019). Lorsqu'ils ne sont pas traités, les sulfates représentent une source potentielle de toxicité pour les organismes vivants en raison de la pression osmotique élevée liée aux solides totaux dissous et/ou au débalancement ionique engendrée par des concentrations en sulfates trop importantes (Gonçalves et al., 2007). Par conséquent, la législation est devenue de plus en plus stricte en termes de normes de rejet dans le monde entier (Arnold et al., 2016). Au Canada, il n'y a pas de critères de sulfates pour les rejets d'effluents miniers traités, alors que le fer est réglementé (Directive 019, 2012). Plusieurs technologies actives et passives sont disponibles pour le traitement des sulfates dans l'eau d'exhaure, mais chacune a montré des limites en termes de consommation énergétique et/ou de coûts d'opération (osmose inverse, échange d'ions), de maintenance (filtration) et de production de salinité résiduelle pouvant entraîner une toxicité des effluents (précipitation chimique) (Fernando et al., 2018; Pinto et al., 2016).

L'électrocoagulation est considérée comme une option prometteuse, en raison de l'utilisation limitée de produits chimiques, de la faible consommation d'énergie et de l'automatisation (Al-Malack et al., 2018; Mamelkina et al., 2017). Les principaux paramètres qui peuvent influencer l'efficacité de cette méthode à enlever les sulfates et auxquels ce chapitre sera dédié comprennent la densité du courant (2-70 $mA/cm^2$), le temps de réaction (5-300 min) et le matériau d'électrodes

(Fe vs Al) ainsi que les paramètres de fonctionnement (configuration des électrodes– monopolaire versus bipolaire, nombre d'électrodes et la distance qui les sépare – 0,5-15 cm) (Carreño et al., 2018; Nariyan et al., 2018). À titre d'exemple, le traitement d'un DMA réel fortement contaminés en sulfates (pH = 2,7; $[SO_4^{2-}]$ = 13 000 mg/L) a montré une efficacité d'enlèvement plus faible avec les électrodes de fer (28,9%) qu'avec les électrodes d'aluminium (40,5%) (Nariyan et al., 2017). Ces résultats contradictoires ont été rapportés dans la même étude lors du traitement d'un DM réel (pH = 2,7; $[SO_4^{2-}]$ = 1 600 mg/L). Les principaux mécanismes d'enlèvement des sulfates par électrocoagulation dépendent étroitement de la qualité de l'effluent, en particulier du pH. En effet, dans un effluent acide, les ions sulfates peuvent précipiter avec des cations présents dans la solution (par exemple les ions métalliques) en raison d'une force de surface électrostatique. De fines particules en suspension pourraient alors se former. Les sulfates peuvent également être enlevés par coagulation (coagulant par électro-dissolution anodique) (Mamelkina et al., 2017). Par contre, dans les effluents neutres et alcalins, les ions sulfates peuvent être adsorbés dans les précipités amorphes d'hydroxydes métalliques néoformés (en fonction de leur charge superficielle) (Mamelkina et al., 2017).

Concernant les paramètres de fonctionnement, la configuration est le premier paramètre à fixer puisque son choix peut influencer par la suite le nombre d'électrodes requis ou encore la distance inter-électrodes. La configuration bipolaire est moins complexe à opérer étant donné qu'elle ne nécessite qu'une connexion électrique entre les électrodes externes, alors que la configuration monopolaire nécessite la connexion de chaque électrode utilisée dans le réacteur à la source d'énergie (Nariyan et al., 2018). Selon l'étude de Nariyan et al. (2018), lorsqu'une configuration monopolaire a été choisie, les électrodes de fer ont montré une meilleure efficacité d'enlèvement des sulfates (81,3% avec électrodes Fe vs 63,8% avec électrodes Al), alors qu'une configuration bipolaire a montré le contraire (84,4% avec électrodes Al contre 25% avec électrodes de Fe). Une augmentation du nombre des électrodes peut être bénéfique ou néfaste au traitement. En effet, selon le volume d'effluent à traiter, un nombre d'électrodes plus important pourrait servir à mieux amorcer les réactions d'oxydo-réduction et par conséquent d'assurer un meilleur enlèvement des contaminants (You et Han, 2016). Néanmoins, il peut affecter le traitement par l'ajout d'autres contaminants (e.g. fer, aluminium) à cause de la dissolution anodique qui devient plus importante (You et Han, 2016). La distance entre les électrodes représente un autre paramètre crucial qui influence l'efficacité de l'électrocoagulation. En effet, une courte distance inter-électrodes limite la

force de la résistance ohmique dans la solution et améliore l'efficacité du système (Nariyan et al., 2018). Dans la littérature, une gamme de 0.5 à 1 cm est la plus recommandée (Mamelkina et al., 2019; Nariyan et al., 2018; Radić et al., 2014).

Dans ce chapitre, une étude paramétrique incluant les paramètres opératoires et de fonctionnement cités ci-dessus a été réalisée afin de déterminer les conditions optimales de fonctionnement de l'électrocoagulation pour une éventuelle utilisation dans le traitement des DM fortement contaminés en fer et/ou en sulfates. Une mise à l'échelle du procédé a été réalisée afin d'optimiser de manière représentative les paramètres fonctionnels.

## 5.2 Matériels et méthodes

Dans cette étude, les expériences ont été réalisées en deux étapes, à savoir : i) à l'échelle laboratoire (volume utile de 0,25 L) pour déterminer l'influence des paramètres opératoires (e.g. matériau d'électrode, densité de courant et temps de réaction) et ii) à l'échelle pilote de laboratoire afin d'optimiser les paramètres de fonctionnement (e.g. configuration, nombre d'électrodes et distance inter-électrodes) comme le montre la Figure 5.1.

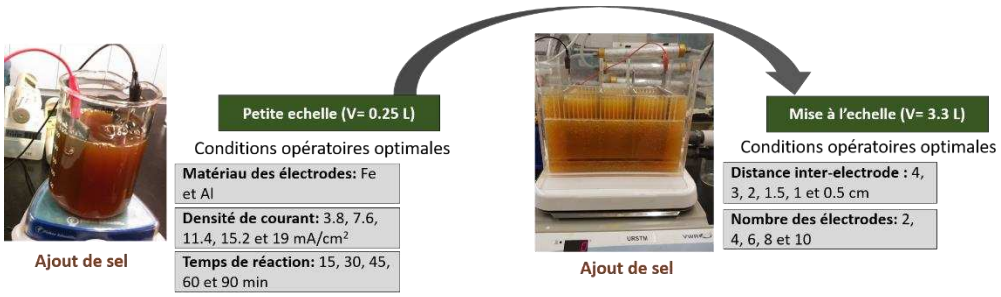



Figure 5.1 Suite des essais de laboratoire et leurs objectifs respectifs dans les deux cellules d'électrocoagulation

### 5.2.1 Montage et conditions opératoires

#### 4.2.1.1 Petite échelle

La première série d'expériences a été réalisée dans un réacteur Pyrex de 0,4 L (volume utile de 0,25 L). L'objectif de ces essais était de déterminer les conditions opératoires (e.g. densité de courant et temps de réaction) pour chaque matériau d'électrodes afin de déterminer la meilleure option de traitement en termes de neutralisation du pH et d'enlèvement du Fe et des $SO_4^{2-}$ comme présenté à la Figure 5.1. Pour ce faire, des électrodes de fer et d'aluminium (75 mm × 35 mm × 2,5

mm) de pureté ≥ 99,5 % ont été utilisées pour évaluer l'efficacité d'enlèvement du Fe et du $SO_4^{2-}$ à partir d'un DMA synthétique fortement contaminé. Différentes intensités de courant allant de 100 à 500 mA, correspondant à des densités de courant allant de 3,8 à 19,0 mA/cm$^2$, ont été testées afin d'identifier les conditions optimales de traitement pour chaque matériau d'électrode (Tableau 5.1). Le temps de réaction varie également de 15 à 90 min. Pour cette série d'essais, la distance entre les électrodes a été fixée à 40 mm et deux électrodes ont été connectées en mode monopolaire à une alimentation numérique DC (ARKSEN 605D, USA) fournissant une tension de 0-30 V et un courant électrique de 0-6 A. Pour chaque expérience, un volume de travail de 250 mL de DMA synthétique a été traité. La solution a été mélangée à l'aide d'un agitateur magnétique (Stuart Scientific, Royaume-Uni) avec une vitesse de rotation d'environ 200 tr/min, à température ambiante.

Avant les expériences, le DMA synthétique à traiter a été caractérisé: pH = 2,41 ± 0,05; potentiel redox (POR) = 400 ± 30 mV ; conductivité électrique = 2,8 ± 0,2 mS/cm ; température = 21,0 ± 0,2°C ; [Fe] = 500 ± 12 mg/L et [$SO_4^{2-}$] = 1 280 ± 20 mg/L. Cette qualité de DMA est très proche de celle utilisée lors des essais présentés dans le Chapitre 4, mais tout en utilisant un électrolyte de sulfate ferrique ($Fe_2(SO_4)_3.7H_2O$) afin de fournir une source de sulfate dans l'effluent synthétique préparé. Il est à noter qu'au cours de ces essais, en augmentant l'intensité de courant de 100 à 500 mA et le temps de réaction de 15 à 90 min, une quantité de sel (NaCl) de 160 à 600 mg/L a été rajoutée dans la solution afin de s'opposer à la résistance ohmique, ce qui correspond à 17-64% de la concentration initiale en ions chlorure ($Cl^-$) dans le DMA.

Tableau 5.1 Conditions opératoires des essais réalisés à l'échelle laboratoire pendant le traitement de DMA synthétique par le procédé d'électrocoagulation

| DMA | Échelle | Volume de travail (L) | Matériau des électrodes | Intensité de courant (mA) | Densité de courant ($mA/cm^2$) | Tension (V) | Nombre des électrodes | Temps de réaction (min) | Distance inter-électrode (cm) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $Fe_2(SO_4)_3.7H_2O$ | Laboratoire | 0,25 | Al | 100 | 3,8 | 6 | 2 | 15 min - 90 min | 4 |
| | | | | 200 | 7,6 | | | | |
| | | | | 300 | 11,4 | | | | |
| | | | | 400 | 15,2 | | | | |
| | | | | 500 | 19,0 | | | | |
| | | | Fe | 100 | 3,8 | 6 | 2 | 15 min - 90 min | 4 |
| | | | | 200 | 7,6 | | | | |
| | | | | 300 | 11,4 | | | | |
| | | | | 400 | 15,2 | | | | |
| | | | | 500 | 19.0 | | | | |
| | Pilote de laboratoire | 3,3 | Al | 1 670 | 15,2 | 6 | 4 | 15 - 120 min | 4 |
| | | | Fe | 2 090 | 19,0 | | 4 | 15 min - 11 h | 4 |
| | | | | 2 090 | 19,0 | | 4 | 15 min - 10 h | 2 |
| | | | | 2 090 | 19,0 | | 4 | 15 min - 9 h | 1.5 |
| | | | | 2 090 | 19,0 | | 4 | 15 min - 8 h | 1 |
| | | | | 2 090 | 19,0 | 6 | 2 | 15 min - 7 h | 0.5 |
| | | | | 2 090 | 19,0 | | 4 | 15 min - 8 h | |
| | | | | 2 090 | 19,0 | | 6 | 15 min - 10 h | |
| | | | | 2 090 | 19,0 | | 8 | 15 min - 11 h | |
| | | | | 2 090 | 19,0 | | 10 | 15 min - 12 h | |

#### 4.2.1.2 Mise à l'échelle

La deuxième série d'expériences consiste en une mise à l'échelle du procédé d'électrocoagulation testé précédemment en vue d'optimiser les paramètres de fonctionnement et de confirmer/infirmer son applicabilité au traitement de DM fortement contaminé en Fe et $SO_4^{2-}$. Les électrodes les plus efficaces (Fe avec une pureté ≥ 99,5% et de dimension 110 mm × 100 mm × 2 mm) ont été utilisées dans une cellule électrochimique en Pyrex de plus grande dimension (190 mm × 120 mm × 120 mm) avec un volume total de 3,7 L et un volume utile de 3,3 L (Figure 5.2). Quatre électrodes ont été connectées en configuration bipolaire. Cette configuration permet d'atteindre la densité de courant désirée avec une intensité de courant plus faible que celle qui sera exigée par une configuration monopolaire.

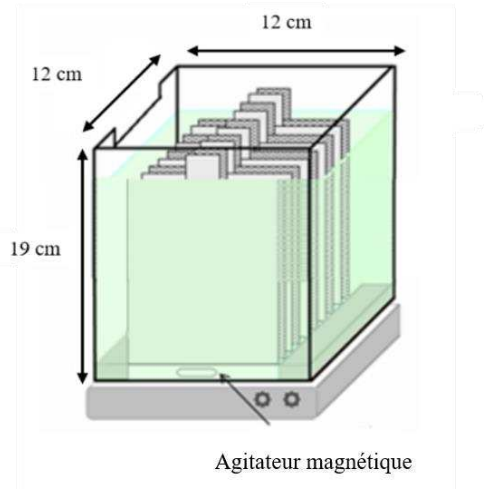



Figure 5.2 Cellule d'électrocoagulation de laboratoire

Pour obtenir les mêmes conditions optimales déterminées précédemment, l'ajout de sel (NaCl) était nécessaire (entre 13-182 g/L) pour ajuster l'intensité du courant (entre 1 670 et 2 090 mA) en fonction de la tension. Pour mieux évaluer l'efficacité du système de traitement, l'influence de deux autres paramètres de fonctionnement a été évaluée: la distance entre les électrodes (4 ; 2 ; 1,5 ; 1,5 ; 1 et 0,5 cm) et le nombre d'électrodes (2 ; 4 ; 6 ; 8 et 10) (Tableau 5.1). Ces paramètres ont été modifiés pour évaluer l'effet de la résistance ohmique étroitement liée à la distance inter-électrodes et le choix du nombre d'électrodes en fonction du volume traité (3,3 L vs 0,25 L) sur l'efficacité de traitement d'un DMA synthétique fortement contaminé (pH : 2,4, Fe : 500 mg/L et $SO_4^{2-}$ : 1 280 mg/L).

### 5.2.2 Échantillonnage et analyse physico-chimique

Pour toutes les expériences, des échantillons de 25 mL ont été prélevés en haut de la cellule d'électrocoagulation à l'aide d'une seringue toutes les 15 minutes pendant la première heure, puis toutes les 60 minutes pendant les heures subséquentes (Tableau 5.1). Le pH, le POR, la conductivité électrique et la température ont ensuite été mesurés tandis que les concentrations résiduelles en Fe (Fe total et/ou $Fe^{2+}$) et en $SO_4^{2-}$ ont été analysées après avoir filtré les échantillons prélevés avec des membranes de 0,45 µm. Étant donné le faible volume recueilli pour chaque analyse par rapport au volume total traité (<10%), aucun effet d'échantillonnage n'a été considéré sur le traitement. Le pH et la température ont été mesurés avec un pH-mètre Orion 3 Star Thermo (GENEQ. Inc., USA), équipé d'un thermomètre. Un potentiomètre (Sension1 POR HACH 51939-00, USA) couplé à une électrode interne Pt/Ag/AgCl a été utilisé pour déterminer le POR. La conductivité électrique a été mesurée avec une électrode HACH Sension 1, USA. Les concentrations de Fe total, $Fe^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ ont été mesurées par colorimétrie à l'aide du spectrophotomètre DR/890 HACH, USA (Méthode 8146 - 1, 10 phénanthroline, Méthode 8008 - 1, 10 phénanthroline et Méthode 8051 - en poudre de chlorure de barium, respectivement) (HACH, 2019) Un chromatographe ionique (Methrom, 881 Compact IC Pro, Riverview, FL, USA) couplé à un passeur automatique compact 863 et équipé d'une colonne de séparation Metrohm 6.1006.520 a également été utilisé pour la mesure des teneurs résiduelles en $SO_4^{2-}$. Les concentrations en métaux présents dans les échantillons prélevés ont été déterminées par spectrométrie d'émission atomique couplée à un plasma induit (ICP-AES) (Optima 3100 RL, Perkin Elmer, USA, précision relative de 5%), sur les échantillons filtrés (0,45 µm) et acidifiés (avec 2% v/v d'acide nitrique).

## 5.3 Résultats et discussion

Les résultats de cette partie sont présentés en fonction des objectifs de l'étude. Tout d'abord, nous avons déterminé les paramètres opératoires optimaux (densité de courant, temps de réaction et matériau d'électrode) pour la neutralisation de l'acidité et l'enlèvement du fer et des sulfates au moyen d'essais à l'échelle laboratoire à partir d'un DMA synthétique tout en ajoutant du NaCl (entre 13-182 g/L) pour ajuster l'intensité de courant. Ensuite, une mise à l'échelle du procédé de traitement a permis de d'identifier les paramètres de fonctionnement optimaux à savoir, le nombre d'électrodes ainsi que la distance inter-électrodes.

### 5.3.1 Optimisation des paramètres opératoires à l'échelle laboratoire

Plusieurs tests ont été effectués pour évaluer l'influence de l'intensité (I)/densité du courant et du temps de réaction sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation à traiter un DMA synthétique fortement contaminé ([Fe] > 500 mg/L et [$SO_4^{2-}$] > 1 280 mg/L) en utilisant des électrodes de fer et d'aluminium. Les résultats ont montré une évolution comparable du pH, du POR ainsi que de l'enlèvement des métaux et des sulfates, en fonction de *I* et $t_{EC}$ pour les deux matériaux d'électrode (Figure 5.3).

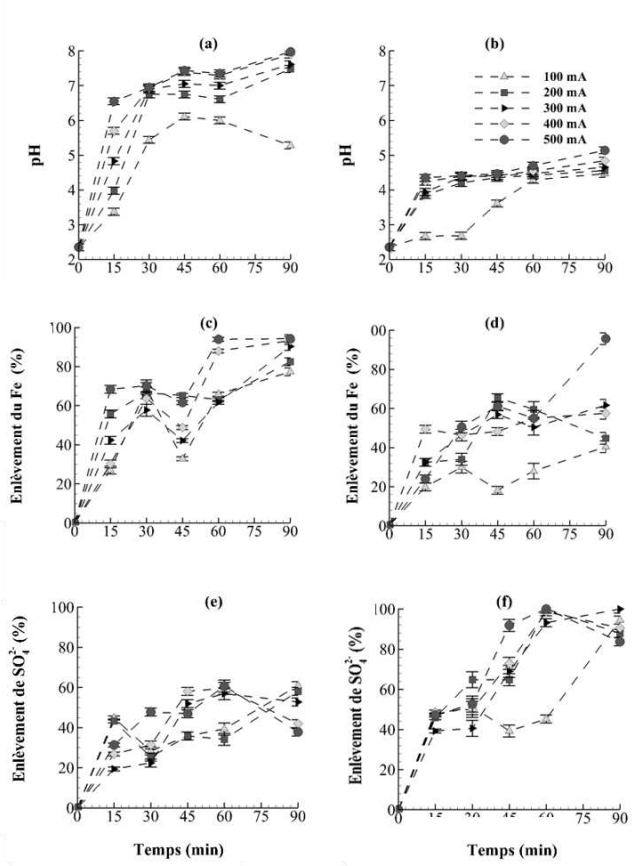



Figure 5.3 Évolution du pH, de l'enlèvement du Fe et du $SO_4^{2-}$ lors du traitement du DMA synthétique (500 mg/L Fe et 1 280 mg/L $SO_4^{2-}$) par électrocoagulation en utilisant des électrodes de fer (a, c et e) et d'aluminium (b, d et f) en fonction de l'intensité de courant (100-500 mA) et du temps (0-90 min) à 6 V

L'augmentation du *I* et du $t_{EC}$ a entraîné une augmentation du pH et une augmentation de l'enlèvement du Fe et du $SO_4^{2-}$ (Figure 5.3), ainsi qu'une diminution du POR (résultats non

présentés). Pour la majorité des paramètres étudiés, une augmentation progressive a été observée pendant les 60 premières minutes, suivie d'un plateau.

Pour les électrodes d'aluminium, elles ont montré une meilleure efficacité pour l'enlèvement des $SO_4^{2-}$. En effet, près de 60 ± 1% du $SO_4^{2-}$ initial a été enlevé en présence des électrodes de Fe alors qu'un rendement de 93 ± 1% a été obtenu en présence des électrodes d'aluminium après 60 min de traitement à 500 mA. Ces résultats concordent avec ceux des études antérieures, qui indiquaient une meilleure efficacité (40,5%) des électrodes d'aluminium par rapport aux électrodes de fer (28,9%) pour l'enlèvement des $SO_4^{2-}$ (Nariyan et al., 2017). Sardari et al. (2018) ont également observé une meilleure efficacité des électrodes d'aluminium à enlever les $SO_4^{2-}$ comparativement aux électrodes de fer (84,4% contre 25%, respectivement). La formation de plusieurs complexes d'(hydr-)oxydes d'aluminium, qui pourraient se comporter comme coagulants ou comme sorbants pour les sulfates (Eq. 1-4), pourrait expliquer partiellement ces résultats (Del Ángel et al., 2014; Sandoval et al., 2017). Pour les hydroxydes chargés positivement, ils permettent un enlèvement des ions sulfates à l'aide d'interactions électrostatiques.

$$Al^{3+} + H_2O \rightarrow AlOH^{2+} + H^+ \quad \text{(Eq.1)}$$

$$AlOH^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^{+} + H^+ \quad \text{(Eq.2)}$$

$$Al(OH)_2^{+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_3^{0}(s) + H^+ \quad \text{(Eq.3)}$$

$$2\,Al^{3+} + 3\,H_2O \rightarrow Al_2O_3(s) + 6H^+ \quad \text{(Eq.4)}$$

En ce qui concerne l'enlèvement du Fe, les électrodes de Fe sont plus efficaces que celles d'aluminium (94 ± 1% pour les électrodes de Fe vs 55 ± 2% pour les électrodes d'aluminium) (Figure 5.3). Ces résultats sont cohérents avec les résultats précédents, où les électrodes de fer ont démontré une meilleure efficacité (100% vs 52% avec des électrodes de fer et d'aluminium, respectivement, à 60 min et 15,2 mA/cm$^2$) pour l'enlèvement du Fe (Foudhaili et al., 2019a). L'effluent synthétique utilisé précédemment était préparé à partir de chlorure ferrique, et sa qualité était similaire à celle utilisée dans la présente étude (pH = 2,5 et [Fe] = 500 mg/L) (Foudhaili et al., 2019a). Ces résultats sont en accord avec ceux d'autres études, dans lesquelles le sulfate était mieux enlevé d'un DM synthétique fortement contaminé en sulfates (3 000 mg/L) à l'aide d'électrodes de fer que d'électrodes d'aluminium (54% vs 10%), ainsi que pour les effluents faiblement contaminés

(96 mg/L) (75% vs 50%) (Jo et al., 2016; Mamelkina et al., 2019). Lors du traitement des effluents contenant du Fe et des $SO_4^{2-}$, il est possible d'observer un enlèvement moins efficace du Fe en raison de l'inhibition potentielle de son traitement par la présence de sulfates, comme l'a montré l'étude de Sandoval et al. (2017).

En ce qui concerne l'influence de la densité de courant, les résultats de la présente étude mettent en évidence que l'enlèvement des $SO_4^{2-}$ semble peu impacté par ce paramètre opératoire et ce, quel que soit le type d'électrodes utilisé. Cependant, la densité de courant semble avoir un impact plus important sur l'enlèvement du Fe en présence d'électrodes d'aluminium que les électrodes de Fe, ce qui pourrait avoir une incidence directe sur la consommation énergétique ainsi que les coûts de traitement. L'un des inconvénients liés à l'utilisation des électrodes d'aluminium est principalement lié à l'augmentation du pH à 5,8 ± 0,1 seulement, alors que les électrodes de fer ont permis d'atteindre un pH de 8,0 ± 0,1 pour les mêmes conditions expérimentales (500 mA, 90 min). Les normes canadiennes de rejet ne seraient pas respectées avec les électrodes d'aluminium pour le pH ($6 \leq pH \leq 9$) (Directive 019, 2012; REMMMD, 2019). Quant au fer, bien que l'efficacité des électrodes de fer soit supérieure à celle des électrodes d'aluminium (94 vs 55%) correspondant à des teneurs résiduelles de 30 et 250 mg/L pour les électrodes de fer et d'aluminium, respectivement, les deux types de matériaux ne respectent pas les normes de rejets canadiennes ($[Fe_T] < 3$ mg/L; Directive 019, 2012; REMMMD, 2019). Dans la littérature, il a également été rapporté que le principal problème rencontré avec ce matériau d'électrode est leur passivation en raison de la formation de $Al_2O_3$ à leur surface (Del Ángel et al., 2014; Fernando et al., 2018). À cet égard, les électrodes de Fe sont préférables pour traiter le DMA. Le choix du meilleur matériau d'électrode a été validé par des tests de mise à l'échelle tout en maintenant les paramètres de fonctionnement optimaux pour chaque matériau d'électrode (19 vs 15,2 mA/cm$^2$ pour les électrodes de fer et d'aluminium, respectivement). Le temps de la réaction peut varier en raison de l'augmentation de la charge en contaminants (Fe et $SO_4^{2-}$) en lien avec l'augmentation du volume à traiter (13 fois plus important).

### 5.3.2 Mise à l'échelle

Comme nous l'avons déjà mentionné, une cellule d'électrocoagulation de dimensions plus importantes a été utilisée pour évaluer l'effet de mise à l'échelle et optimiser les paramètres de fonctionnement. Les tests ont été réalisés dans les conditions optimales déterminées lors des tests

précédents effectués avec les deux électrodes (Fe et Al), pour le traitement d'un volume de 3,3 L de DMA synthétique. Les résultats ont confirmé une meilleure efficacité des électrodes de fer (pH 8,3 vs pH 4,3 avec des électrodes de fer et d'aluminium, respectivement), avec un enlèvement de 100% du fer correspondant à une concentration résiduelle nulle avec les deux types de matériau, en raison du respect des normes de rejet ($6 \leq pH \leq 9$; $[Fe_T] < 3$ mg/L). Cependant, malgré l'addition de sel (13-182 g/L) pour limiter la résistance ohmique, le processus de traitement à plus grande échelle a été plus lent (660 min électrodes Fe vs 120 min électrodes Al à échelle pilote de laboratoire contre 60 min à échelle laboratoire), probablement en raison de l'augmentation de la charge à traiter (1.65 g de Fe et 4.23 g de $SO_4^{2-}$) (Figure 5.4).

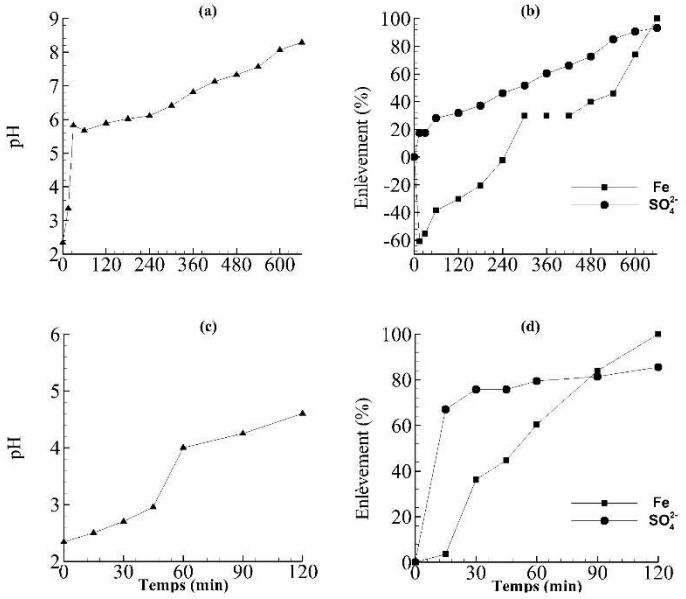



Figure 5.4 Effet du matériau d'électrode sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA synthétique (500 mg/L Fe, 1 280 mg/L $SO_4^{2-}$) avec 4 électrodes séparées de 4 cm (a et b : électrodes de fer, I = 2,09 A, U = 6 V - c et d : électrodes d'aluminium, I = 1,67 A, U = 53 V)

Malgré le temps de réaction plus court avec les électrodes d'aluminium pour atteindre un enlèvement total de fer, il est essentiel de noter que la résistance ohmique avec les électrodes d'aluminium est >11 fois celle des électrodes de fer (31,73 Ω vs 2,87 Ω avec les électrodes d'aluminium et de fer, respectivement), ce qui est plus demandant en termes d'ajout de sel.

La cellule a également été utilisée pour l'évaluation de différents paramètres pouvant influencer l'efficacité du traitement, tels que la distance inter-électrodes et le nombre d'électrodes, qui ont été présentés dans les sections suivantes.

**4.3.2.1 Effet de la distance inter-électrodes**

Différentes distances inter-électrodes (4 ; 3 ; 2 ; 1,5 ; 1 et 0,5 cm) ont été utilisées pour évaluer l'effet de ce paramètre sur l'efficacité du traitement (Figure 5.5).

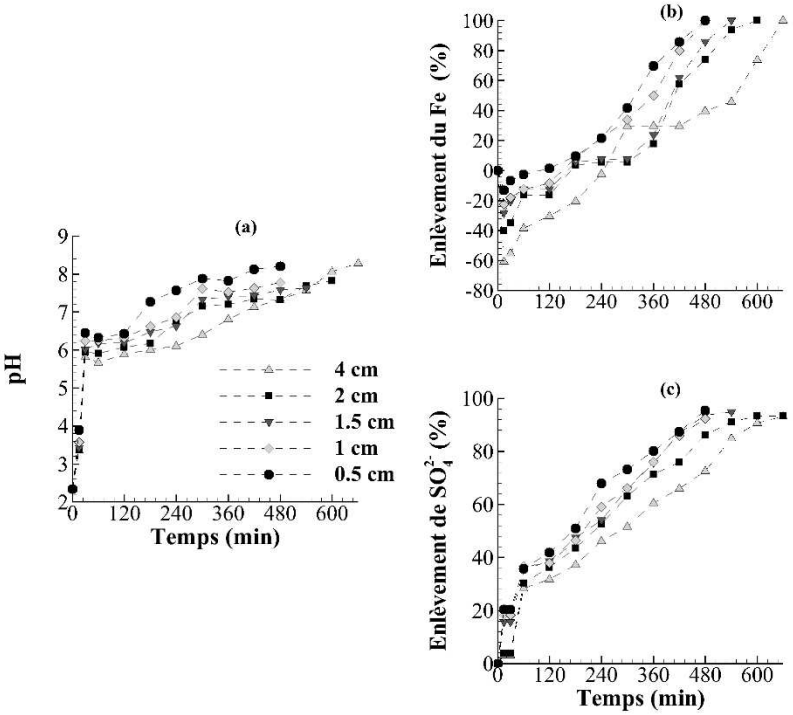



Figure 5.5 Effet de la distance inter-électrodes sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA synthétique (500 mg Fe/L et 1 280 mg /L $SO_4^{2-}$, électrode de Fe, I = 2,09 A, U = 6 V)

Les résultats ont montré que la diminution de la distance entre les électrodes entraîne un enlèvement plus rapide et plus efficace du Fe et des $SO_4^{2-}$. Ces résultats peuvent s'expliquer en partie par le mouvement plus lent des ions induit par l'augmentation de la distance inter-électrodes, qui augmente la chute de l'attraction électrostatique et empêche la formation des flocs nécessaires à la coagulation du polluant (Jo et al., 2016).

Comme le montre la Figure 5.5 (b et c), la distance plus courte (0,5 cm) entre les électrodes a permis d'obtenir de meilleures efficacités d'enlèvement que les autres distances avec une diminution du temps requis et de la salinité résiduelle supplémentaire (1,6% et 41,8%, à 120 min, contre 80,1% et 69,9%, à 360 min, contre 95,4% et 100%, à 480 min, pour $SO_4^{2-}$ et Fe, respectivement). Ces résultats concordent avec ceux d'études antérieures, qui ont confirmé qu'une distance inter-électrodes plus courte était plus efficace pour enlever les sulfates en utilisant des électrodes de fer (87,5 - 85,4 et 83,3% à une distance de 5 - 10 et 15 cm, respectivement) ainsi que des électrodes d'aluminium (77,1 - 66,7 et 64,6% à une distance de 5 - 10 et 15 cm, respectivement). Ces expériences ont été menées à 60 min (Jo et al., 2016).

#### 4.3.2.2 Effet du nombre d'électrodes

Plusieurs séries d'électrodes ont été connectées en mode bipolaire dans le but d'évaluer l'effet de ce paramètre sur l'efficacité de l'électrocoagulation. Bien que dans la littérature, la configuration bipolaire a montré de meilleures performances avec les électrodes d'aluminium (Nariyan et al., 2018) contrairement aux électrodes de fer (préférables avec une configuration monopolaire) (Nariyan et al., 2017; Oncel et al., 2013), le mode bipolaire a été choisi pour deux raisons. Tout d'abord, l'alimentation utilisée ne peut pas permettre l'utilisation d'une configuration monopolaire pour un nombre d'électrodes supérieur à 4 (en termes de plage d'intensité de courant). Deuxièmement, cette configuration permet de minimiser l'intensité de courant fournie et donc de minimiser le coût de fonctionnement de la cellule d'électrocoagulation. Dans ce cadre, 4, 6, 8 et 10 électrodes ont été utilisées en mode bipolaire (Figure 5.6). Deux électrodes ont également été testées mais systématiquement, seule la configuration monopolaire peut être utilisée dans ce cas. Les tests ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires (7 heures de traitement et 0,5 cm de distance inter-électrodes). Ensuite, les résultats ont été évalués de manière comparative. Les résultats ont montré que l'augmentation du nombre d'électrodes entraînait une diminution de l'efficacité d'électrocoagulation (Figure 5.6). En fait, l'enlèvement du fer a diminué (de 100% à 38%) lorsque le nombre d'électrodes a augmenté de 2 à 10. Ces résultats pourraient s'expliquer en partie par l'importante électro-dissolution des anodes, qui augmente avec le nombre d'électrodes et ajoute une charge supplémentaire de contaminants (fer) nécessitant un traitement (You et Han, 2016). Néanmoins, l'évolution des sulfates a montré une diminution progressive suivie d'une

stabilisation. Compte tenu de la plage de pH (7,3-8,2), l'enlèvement des sulfates se ferait par adsorption sur les précipités d'hydroxydes de fer en croissance. La diminution de l'efficacité d'enlèvement pourrait probablement être attribuée à la présence d'ions chlorure à des concentrations élevées. En effet, l'augmentation du nombre d'électrodes a entraîné une addition croissante de la quantité de sel (NaCl) pour contrer la résistance ohmique. Ceci conduit à l'addition d'ions chlorure à la solution qui peut concurrencer les ions sulfates pour être piégés dans les précipités volumineux d'hydroxydes de fer formés (Mamelkina et al., 2019).

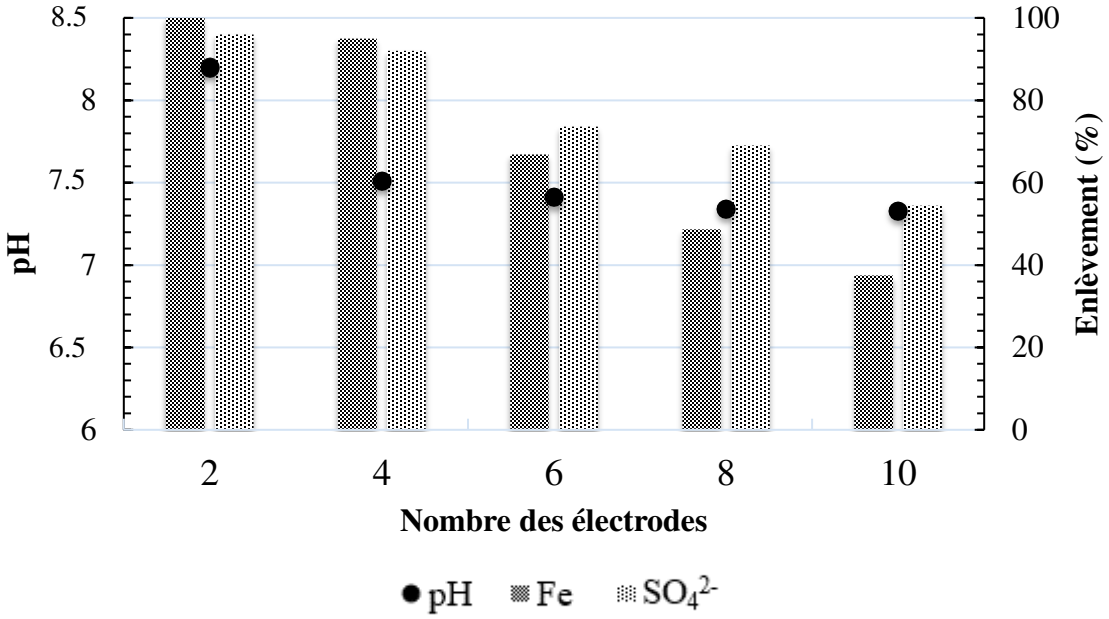



Figure 5.6 Effet du nombre d'électrodes sur l'efficacité d'électrocoagulation (pH, enlèvement du Fe et du $SO_4^{2-}$) pour le traitement du DMA synthétique (500 mg Fe/L et 1,28 g $SO_4^{2-}$/L, I = 2,09 A, U = 6 V, 7 h, $d_{inter\text{-}électrodes}$ = 0,5 cm)

## 5.4 Salinité résiduelle

Les deux types de matériau ont prouvé de très bonnes efficacités d'enlèvement du fer (100%) et des sulfates (96 et 82% correspondant à des concentrations résiduelles de 51,2 et 230,4 g/L, pour les électrodes de fer et d'aluminium, respectivement). Néanmoins, il est à noter que des concentrations de sels très importantes allant jusqu'à 182 g/L ont dû être ajoutées afin de s'opposer à la résistance ohmique de la solution et d'ajuster la densité de courant désirée. Ceci a pour

conséquence d'ajouter de la salinité résiduelle dans la solution ($Na^+$ et $Cl^-$) pouvant ainsi affecter la qualité de l'effluent final et augmenter sa toxicité (Gonçalves et al., 2007; Semsari et Amar, 2001). Les essais doivent alors se poursuivre sans ajout de sel afin de mieux statuer sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement des DM fortement contaminés.

## 5.5 Conclusion partielle

L'enlèvement des sulfates et du fer présents dans des DMA synthétiques fortement contaminés a été évaluée à l'aide du procédé d'électrocoagulation. Les paramètres d'influence ont été optimisés, y compris les matériaux des électrodes (fer et aluminium), les temps de réaction (15 min-12 h), les densités de courant (3,8-20 $mA/cm^2$) ainsi que les paramètres de fonctionnement tels que la distance entre électrodes (0,5-4 cm) et le nombre d'électrodes (2-10), à différentes échelles dans la cellule d'électrocoagulation.

L'utilisation de deux électrodes de Fe, espacées de 0,5 cm, s'est avérée plus efficace (pH 8,3, 96% et 100% pour l'enlèvement du sulfate et du fer, respectivement, à 420 min) que les électrodes d'aluminium (pH 4,3, 82% et 100% pour l'enlèvement du sulfate et du fer, respectivement, à 120 min) tout en respectant les normes canadiennes de rejet (pH 6,0-9,5 et < 3 mg/L Fe). Ces résultats montrent, cependant, que le temps de réaction nécessaire pour atteindre un enlèvement total du Fe était plus long avec les électrodes de fer que les électrodes d'aluminium (420 vs 120 min), mais ceci peut être attribué à la puissance de la cellule qui est 11 fois plus important avec les électrodes d'aluminium (805 vs 114 $mW/cm^2$), ce qui est plus demandant en terme énergétique. Ceci fait des électrodes de fer une meilleure alternative pour le traitement des DMA fortement contaminés en métaux et sulfates. Il est néanmoins à noter que ces essais ont été effectués tout en ajoutant du NaCl dans la solution afin de s'opposer à la résistance ohmique. Ceci a pour conséquence de générer une salinité résiduelle pouvant causer de la toxicité aux organismes aquatiques. Ces résultats vont servir aux prochaines expériences pour le traitement de différentes qualités de DM pour une éventuelle évaluation de l'efficacité du système à traiter la salinité sulfatée et la toxicité associée.

# Chapitre 6 : ARTICLE 2 : SULFATE REMOVAL FROM MINE DRAINAGE BY ELECTROCOAGULATION AS A STAND-ALONE TREATMENT OR POLISHING STEP

Takoua Foudhaili, Carmen M. Neculita, Lucie Coudert, Olivier P. Lefebvre

Ce chapitre a été soumis, en août 2019, pour publication potentielle dans *Minerals Engineering*.

## 6.1 Résumé

Les méthodes conventionnelles de précipitation chimique pour enlever la salinité du drainage minier sont inefficaces pour traiter les concentrations de sulfate inférieures à la solubilité du gypse ($CaSO_4 . 2H_2O$). Comme les normes de rejet des sulfates deviennent de plus en plus strictes, cette limitation des méthodes conventionnelles de précipitation rend nécessaire l'utilisation de solutions complémentaires ou alternatives. Dans ce contexte, cette étude évalue l'efficacité de l'électrocoagulation comme traitement autonome ou comme étape de polissage après précipitation chimique. La meilleure performance de traitement de MD synthétique a été obtenue à la plus faible densité de courant testée de 20 $mA/cm^2$ et à la plus faible concentration initiale de sulfate de 1,3 ± 0,1 g/L. Le rôle du pH a également été jugé essentiel puisque le pH acide favorise le processus de coagulation. Bien que l'électrocoagulation se soit avérée plutôt inefficace pour enlever les sulfates par elle-même (de 6 à 31 % en 30 minutes) par rapport à la chaux hydratée ($Ca(OH)_2$ , 17 % d'enlèvement) et surtout aux boues haute densité (BHD, 45 % d'enlèvement), la combinaison de l'électrocoagulation avec les méthodes chimiques mentionnées ci-dessus a permis une amélioration substantielle dans le traitement des sulfates (jusqu'à 35 % avec $Ca(OH)_2$ et 52 % avec BHD) beaucoup plus rapidement (en 30 minutes plutôt que 120 minutes).

**Mots-clés :** électrocoagulation, boues haute densité, drainage minier, salinité, sulfates

## 6.2 Abstract

Conventional chemical precipitation methods of salinity removal from mine drainage (MD) are ineffective to deal with sulfate concentrations lower than the solubility of gypsum ($CaSO_4$, $2H_2O$). As the standards of sulfate concentrations become more stringent, this limitation of conventional methods of precipitation drives the need for complementary or alternative solutions. In this context, this study evaluates the efficiency of electrocoagulation (EC) as a stand-alone treatment or as a polishing step following chemical precipitation. The best performance in batches of synthetic MD was obtained at the lowest current density tested of 20 $mA/cm^2$ and at the lowest initial sulfate concentration of 1.3 ± 0.1 g/L and the role of pH was also deemed essential, with acidic pH favouring the coagulation process. Despite EC proving rather inefficient at removing sulfates on its own (in the range of 6 to 31% in 30 min) relative to hydrated lime ($Ca(OH)_2$ ,17% removal) and mostly high density sludge (HDS, 45% removal), the combination of EC with the above-mentioned chemical precipitation methods allowed substantial improvement in sulfate removal (up to 35% with $Ca(OH)_2$ and 52% with HDS) much faster (in 30 min instead of 120 min).

**Keywords:** electrocoagulation, high density sludge, mine drainage, salinity, sulfates

## 6.3 Introduction

Contaminated water affected by mining and mineral processing – known as mine drainage (MD) – represents a major environmental issue as the chemical instability of sulfide minerals in air and water leads to the production of sulfuric acid and the leaching of metals and metalloids (Bejan and Bunce, 2015). MD is considered saline if the total dissolved solids (TDS) exceed 10 g/L (Nordstrom et al., 2015). $SO_4^{2-}$ typically represent up to 70% of the TDS in MD (Iowa et al., 2009; Pérez-Ostalé et al., 2016) and can be generated naturally through sulfide oxidation and dissolution of soluble compounds or as a result of mining operations – e.g., ore processing, de-icing agents, pumping of seawater in coastal areas, etc. (Nordstrom et al., 2015, Kaushal et al., 2005). The high solubility and stability of sulfates ($SO_4^{2-}$) hinders their removal from contaminated water (Mamelkina et al., 2017). When released untreated, $SO_4^{2-}$ also become a major source of toxicity for the living organisms (Gonçalves et al., 2007; Van Dam et al., 2014; Pinto et al., 2016; Mamelkina et al., 2017). As a result, the standards of $SO_4^{2-}$ discharge are becoming increasingly stringent worldwide (e.g. US, Finland, etc.) (US Government, 2004; Aubé et al., 2015; Arnold et al., 2016).

The most common and widespread method of sulfate removal from MD consists of the so-called high density sludge (HDS) precipitation, a process characterized by the recirculation of sludge in order to enhance the formation and growth of solid particles (Aubé et al., 2015; Coulton et al., 2004). In turn, the formation of larger and denser precipitates improves the settling and compression of sludge, as compared to conventional methods of precipitation, e.g., using hydrated lime ($Ca(OH)_2$). Sulfate removal takes place in the form of gypsum ($CaSO_4.H_2O$), allowing increased sludge density and satisfactory solid/liquid separation with limited reagent consumption (Aubé et al., 2015; Johnson and Hallberg, 2004). However, the limit of gypsum solubility (2.2 g/L) translates to a concentration of about 520 and 1250 mg/L of $Ca^{2+}$ and $SO_4^2$, respectively, sometimes higher than the standards of discharge (Robertson

and Rohrs, 1995). For example in the US, $SO_4^{2-}$ are regulated at 250 mg/L (US Government, 2004). This limitation of conventional treatment methods drive the need for improved methods of salinity removal from MD. As an alternative to HDS, biological processes have been considered (Bowell, 2004) but are hindered in certain conditions (e.g., high salinity and low temperature) (Nordstrom

et al., 2015; Ben Ali et al., 2019). Membrane processes – mostly reverse osmosis (RO) and nanofiltration (NF) – are highly effective for desalination with removal efficiencies >99.9% (Sardari et al., 2018)but are expensive and generate a brine that needs to be disposed (Aubé et al, 2015, Sardari et al., 2018).

Electrocoagulation (EC) could prove a promising option for MD treatment in general and for sulfate removal specifically, due to limited chemical use and ease of automation (Mamekina et al., 2017; Foudhaili et al., 2019). Depending upon the effluent characteristics as well as the treatment objectives, EC can be used alone (Nariyan et al., 2017), or as a pre- (Zhao et al., 2014) or post-treatment (Sardari et al., 2018). For sulfate removal, EC could be easily incorporated into existing HDS treatment plants in order to allow sulfate polishing below the solubility of gypsum. EC efficiency varies with respect to reactor configuration (monopolar/bipolar) (Liu et al., 2010), electrode materials, current density, and inter-electrode-distance (Nariyan et al., 2018).

A brief review of the efficiency of EC to remove sulfate from MD shows considerable inconsistencies (from 10% to more than 98% removal), depending upon the effluent quality and the operating conditions. According to Table 6.1, the main operating factor influencing the removal of $SO_4^{2-}$ from MD using EC is the pH. Indeed, EC showed better sulfate removal efficiencies under acidic conditions, since the amount of soluble metal resulted from anode electro-dissolution (e.g. iron) and reacting as coagulant is much higher in acidic conditions than in neutral or alkaline conditions (Mamelkina et al., 2017). In general, several studies showed that at neutral to alkaline pH, the sulfate removal efficiency did not exceed 58%, much lower than at acidic pH (Table 6.1). Moreover, the mechanisms involved in sulfate removal by EC are pH-dependent. Indeed, in an acidic effluent, sulfate can either precipitate with cations present in solution (e.g. metallic ions) due to electrostatic forces or it can be removed by coagulation (coagulant generated from anodic electro-dissolution) (Mmelkina et al., 2017). In neutral and alkaline effluents, sulfate is adsorbed onto the amorphous precipitates of neoformed metal hydroxides (depending on their surface charge) (Mamelkina et al., 2017).

In this context, the objectives of this study are (i) to evaluate the effect of operating parameters (current density) and initial sulfate concentration on sulfate removal efficiency and (ii) to assess the efficiency of EC as a stand-alone technology or as a polishing step, following chemical precipitation (with $Ca(OH)_2$ or HDS), for sulfate salinity removal from MDs.

Table 6.1 Examples of EC alone or combined to a pre-treatment step for sulfate salinity treatment from contaminated MD

| Effluent | Operating scale/ Mode | Process | Configuration | Current density ($mA/cm^2$) | Voltage (V) | Reaction time (min) | Electrode material/ number | Inter-electrode distance (mm) | Sulfate removal efficiency (%) | References |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Synthetic mine water pH: 10; $SO_4^{2-}$: 3 g/L | Laboratory scale/ batch | EC | Monopolar | 18 | - | 300 min | Fe (4)<br>Al (4) | 10 | 54<br>10 | Mamelkina et al., 2019 |
| Real mine water (Nopal Mine, Mexico) pH: 8.1; $SO_4^{2-}$: 4.3 g/L | Laboratory scale/ continuous | EC | Monopolar | 4/5/6 | - | - | Al (7): 3 anodes and 4 cathodes | - | 58 | Carreño et al., 2018 |
| Real mine water (Pyhäsalmi, Finland) pH: 2.7; $SO_4^{2-}$: 1.6 and 13 g /L | Laboratory scale/ batch | EC (1.6 g/L $SO_4^{2-}$) | Bipolar | 25 | - | 240 min | Al/Stainless steel (2 anodes and 2 cathodes) | 5 | 84.4 | Nariyan et al., 2018 |
| | | | Monopolar | | | | | | 63.8 | |
| | | EC (1.6 g/L $SO_4^{2-}$) | Monopolar | 25 | - | 240 min | Fe/Stainless steel (2 anodes and 2 cathodes) | 5 | 25 | |
| | | | Bipolar | | | | | | 81.3 | |
| | | Chemical treatment with CaO + EC (13 g/L $SO_4^{2-}$) | Bipolar | 25 | - | 240 min | Al/Stainless steel (2 anodes and 2 cathodes) | 5 | 98.1 | |
| Synthetic mine water pH: 2; $SO_4^{2-}$: 3 g/L | Laboratory scale/ batch | EC | Monopolar | 30 | - | 240 min | Fe (2) | 9 | 80 | Mamelkina et al., 2017 |
| Synthetic mine water pH: 5; $SO_4^{2-}$: 3 g/L | | | | | | | | 9 | 16 | |
| Synthetic mine water pH: 7; $SO_4^{2-}$: 3 g/L | | | | | | | | 9 | 8 | |
| Real mine water (Pyhäsalmi, Finland) pH: 2.7; $SO_4^{2-}$: 13 g/L | Laboratory scale/ batch | EC | Monopolar | 70 | - | 120 min | Fe/Stainless steel | 5 | 28.9 | Nariyan et al., 2017 |
| | | | | | | | Al/Stainless steel (2 anodes and 2 cathodes) | | 40.5 | |

Table 6.1 Examples of EC alone or combined to a pre-treatment step for sulfate salinity treatment from contaminated MD (Continuation)

| Effluent | Operating scale/ Mode | Process | Configuration | Current density ($mA/cm^2$) | Voltage (V) | Reaction time (min) | Electrode material/ number | Inter-electrode distance (mm) | Sulfate removal efficiency (%) | References |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Synthetic mine water pH: 6.8; $SO_4^{2-}$: 3.5 g/L | Laboratory scale/ continuous | EC | Monopolar | 6 | 6.24 | 0.89 | Al (7): 3 anodes and 4 cathodes | 6 | > 97 (two recycle steps) | Sandoval et al., 2017 |
| Synthetic wastewater pH:-; $SO_4^{2-}$: 96 mg/L | Laboratory scale/ batch | EC | Monopolar | 18 | - | 30 | Al (2)<br>Fe (2) | 50 | 50<br>75 | Jo et al., 2016 |
| Real wet scrubber wastewater pH: 10; $SO_4^{2-}$: 2.7 g/L | Laboratory scale/ batch | EC | Monopolar | 18 | - | 180 | Fe (2) | 50 | 40 | |
| Real mine water (abandoned mine, Mexico) pH: 8.5; $SO_4^{2-}$: 3.6 g/L | Pre-pilot scale/ continuous | EC | Monopolar | 4 | - | 0.45 | Al (7): 3 anodes and 4 cathodes | 6 | 52.7 | Del Ángel et al., 2014 |
| Real mine water (copper mine and smelting complex) pH: 2.6; $SO_4^{2-}$: 11 g/L | Laboratory scale/ batch | Chemical treatment with CaO + EC | Monopolar | 29.6 | 10 | 5/10 | Fe/Al (20) | 10 | 86.4 pH : 6.7 | Radić et al., 2014 |
| Real mine water (Bore mine complex, Serbia) pH: 2.63; $SO_4^{2-}$: 12 g/L | Laboratory scale/ batch | Chemical treatment with CaO + EC | Monopolar | 6.4 | 15 | 15/10 | Fe/Al (12) | 10 | 70.8 pH : 7.2 | Orescanin et Kollar, 2012 |

## 6.4 Materials and methods

### 6.4.1 Mine drainage characterization

In this study, we used a combination of artificial and real MDs. The artificial MDs were acidic (pH 2.4) and used to optimize the operating conditions of EC as well as to test the effect of initial sulfate concentration (varying from 1.3 ± 0.1 to 4.9 ± 0.1 g/L). They constituted a basis for comparison of performance between EC and two chemical treatments ($Ca(OH)_2$ and HDS). In addition, the EC performance on synthetic effluents was compared to that of two real MDs, with sulfate concentrations in the range of that tested with artificial MD (1.3 and 2.9 g/L) but with neutral pH (6.9 and 7.5). These real effluents were collected from two distinct active gold mine sites located in northwestern Québec's Province of Canada. After collection, the samples were transported to the laboratory and thoroughly characterized (Table 6.2).

Table 6.2 Physicochemical characteristics of MD tested

| Effluents | Synthetic MD | Real MD |
|---|---|---|
| pH | 2.4-2.6 | 6.9-7.5 |
| ORP (mV) | 400-655 | 100-452 |
| Electrical conductivity (µS/cm) | 2800-4791 | 2207-5160 |
| Temperature (°C) | 21 | 21 |
| Sulfate concentration (g/L) | 1.3-4.9 | 1.3-2.9 |

### 6.4.2 Experimental setup

The experiments were conducted in a 2 L Pyrex reactor. For EC, two iron electrodes (110 mm × 110 mm × 2 mm), with purity ≥ 99.5% were used. The inter-electrode distance was fixed to 5 mm and the electrodes were connected in monopolar mode to a digital DC power supply (ARKSEN 605D, USA) providing a voltage of 0–30 V and electrical current of 0–10 A. For each experiment, a working volume of 1.5 L of MD was treated. The solution was mixed using a magnetic stirrer (Stuart Scientific, UK) with a rotational speed of about 200 rpm, at room temperature. For chemical treatments, two options were tested: (i) hydrated lime [$Ca(OH)_2$] added in solution until a pH of 7 was reached and (ii) HDS prepared by adding $Ca(OH)_2$ to 750 mL of the synthetic effluent in order

to obtain a pH of 12 into which a commercial flocculant (Magnafloc 919) was added at a concentration of 1 g/L.

### 6.4.3 Analytical methods

For all experiments, 25 mL of samples were collected from the top of the EC cell using a syringe. The pH, ORP, electrical conductivity and temperature were then measured while $SO_4^{2-}$ concentrations were analyzed after filtering samples previously collected using 0.45 µm membranes. Given the small volume collected for each analysis relative to reactor volume (< 2%), no sampling effect was considered on the treatment. The pH and temperature were measured with a pH-meter Orion 3 Star Thermo (GENEQ. Inc., USA), equipped with a thermometer. A potentiometer (Sension1 POR HACH 51939-00, USA) coupled with an internal Pt/Ag/AgCl electrode was used to determine ORP. The electrical conductivity was measured with a HACH Sension 1 electrode, USA. The concentrations of $SO_4^{2-}$ were measured by colorimetry using DR/890 HACH spectrophotometer, USA (Method 8146 – 1, 10 phenanthroline, Method 8008 – 1, 10 phenanthroline and Method 8051– barium chloride powder pillows, respectively) (HACH, 2019). An ion chromatography (Methrom, 881 Compact IC Pro, Riverview, FL, USA) coupled with an 863 compact Autosampler and equipped with Metrohm 6.1006.520 separation column was also used for $SO_4^{2-}$ measurement. Metal concentrations in collected samples were analyzed by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (Optima 3100 RL, Perkin Elmer, USA, relative precision of 5%), on filtered (0.45 µm) and acidified (with 2% v/v of nitric acid) samples.

## 6.5 Results and discussion

### 6.5.1 Evaluation of EC as a stand-alone treatment for sulfate removal

#### *6.5.1.1 Effect of current density*

The effect of current on sulfate removal efficiency by EC was first evaluated at three different current densities (20, 55 and 80 mA/cm$^2$) for the treatment of a synthetic MD with a relatively low initial sulfate concentration of 1.3 g/L. The tests were performed for 15 min and the results are compiled in Table 6.3. The performance was limited but higher (10% removal efficiency) at the lowest current density of 20 mA/cm$^2$. These results showcase the limitation of EC as a stand-alone

treatment, especially at high current density leading to rapid anodic dissolution, which in turn can destabilize the adsorption of sulfate, and consequently its removal. Our findings are consistent with others (also compiled in Table 6.3). For instance, Mamelkina et al. (2019) observed no more than 7% sulfate removal in 60 min at 18 mA/cm$^2$ with aluminum electrodes and the efficiency dropped to 0 at higher current densities.

Similarly, Nariyan et al. (2017) reported no sulfate removal over a 60-min period of time at 10 and 40 mA/cm$^2$ with iron electrodes. In their experiment, limited sulfate removal of 28.9% was only obtained after 120 min at 70 mA/cm$^2$, explained by a better sorption of sulfate on formed metal hydroxides over an extended period of time (Mamelkina et al., 2017). Based on this experiment, we selected 20 mA/cm$^2$ as the best current density for sulfate removal, resulting in reasonable power consumption (120 mW/cm$^2$). The comparison with the literature also shows the importance of the treatment time and thus the experimental time was extended to 45 min in further experiments.

Table 6.3 Effect of current density (mA/cm$^2$) on EC efficiency for sulfate removal from MD.

| Effluent | Initial pH | Initial sulfate concentration (g/L) | Electrode material | Reaction time (min) | Current density (mA/cm$^2$) | Efficiency (%) | Reference |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Synthetic AMD | 2.5 | 1.3 | Fe | 15 | 20 | 10 | Current study |
| | | | | | 55 | 0 | |
| | | | | | 80 | 0 | |
| Synthetic AMD | 4 | 3 | Al | 60 | 18 | 3 | Mamelkina et al., 2019 |
| | | 1 | | | 18 | 7 | |
| | | 3 | | | 31 | 0 | |
| | | 1 | | | 31 | 0 | |
| Real AMD | 2.7 | 1.6 | Fe | 60 | 10 | 0 | Nariyan et al., 2017 |
| | | | | 60 | 40 | 0 | |
| | | | | 120 | 70 | 28.9 | |

### *6.5.1.2 Effect of initial sulfate concentration*

Initial salinity concentration may influence EC efficiency. Here, two concentrations of sulfates (1.3 ± 0.1 and 4.9 ± 0.1 g/L), in the range typically found in Northwestern Quebec were selected to assess the influence of this parameter on the efficacy of EC. Throughout the experimental time, sulfate removal remained higher at the lowest concentration, yielding 37% at 1.3 g/L vs 13% at 4.9 g/L in 45 min (Fig. 6.1a). This finding is in agreement with the study of Jo et al. (2016) who

achieved 75% sulfate removal at  a low initial concentration of 96 mg/L (18 mA/cm$^2$ for 30 min) but only 40% at 2.7 g/L, despite a longer treatment time of 180 min.

Closer to our concentration range, higher sulfate removal at lower concentration (1 g/L) than at higher concentration (3 g/L), i.e. 7 and 3% with Al-electrodes and 14 and 3% with Fe-electrodes, respectively, in 60 min was reported  by Mamelkina et al. (2019). These results showcase the difficulty of EC alone to deal with higher contamination levels. Furthermore, the higher removal efficiency obtained in our study as compared to Mamelkina et al. (2019) could be attributed to the difference in pH: acidic (2.4) in our study vs. alkaline (12) for Mamelkina et al. (2019). Indeed, alkaline pH prevents the adsorption of sulfates through the creation of negative charges on the surface of iron hydroxides (Mamelkina et al., 2019).

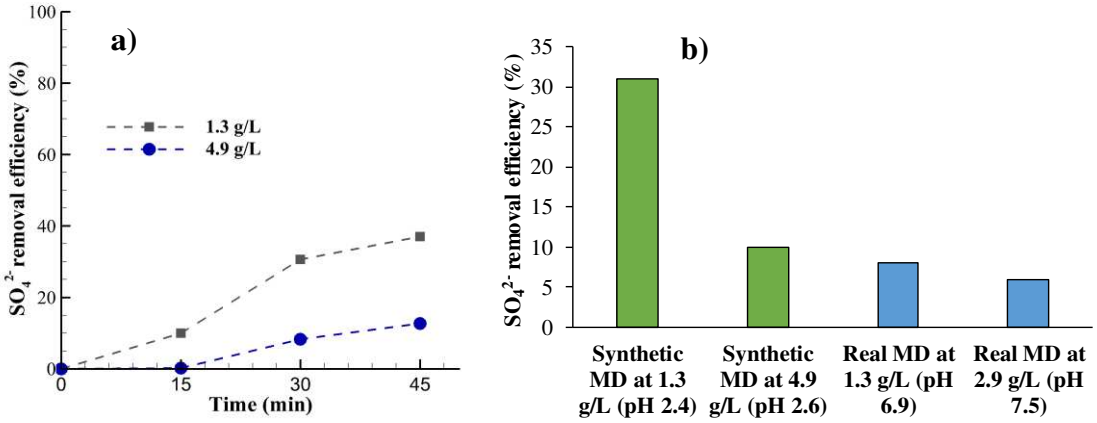



Figure 6.1 a) Comparative evolution of sulfate removal over time for two synthetic MDs with initial concentrations of 1.3 and 4.9 g/L during EC treatment. b) Comparison between synthetic and real MDs at different sulfate concentrations and pH after 30 min of EC treatment.

For validation purposes, the results obtained with synthetic MD were compared to that of two real MDs with concentrations of sulfate in the same range but differing by their pH. The results showed that sulfate removal, was relatively lower with the real MDs (8 and 6% after 30 min of EC) as compared to the synthetic effluents (Fig 6.1b), showing again the importance of pH with acidity promoting sulfate removal, similarly as observed by Mamelkina et al. (2019). Jo et al. (2016) attributed this phenomenon to the competition among anions that could be adsorbed onto hydroxide precipitates (Jo et al., 2016).

Despite the limited sulfate removal efficiency of EC as a stand alone treatment, it should be noted that for both synthetic and real MDs at 1.3 g/L, the concentration of sulfate was brought up by EC below the gypsum precipitation limit (1.25 g/L), which is not possible with chemical precipitation using $Ca(OH)_2$ (Fernando et al., 2018).

### 6.5.2 Evaluation of EC as a polishing treatment for sulfate removal from highly concentrated water in combination with a chemical precipitation pretreatment

A comparative evaluation of EC and two conventional chemical treatment alternatives by precipitation ($Ca(OH)_2$ and HDS) for sulfate removal was carried out on the synthetic MD highly contaminated with sulfate (4.9 g/L). This higher concentration was chosen for a fair comparison due to the inherent limitations of chemical precipitation methods being unable to bring the sulfate concentration below the gypsum precipitation limit (1.25 g/L). Furthermore, this concentration proved problematic for treatment by EC alone, highlighting the need for combined methods. Fig. 6.2 demonstrates the clear advantage of using EC as a polishing treatment following chemical precipitation allowing a substantial increase of sulfate removal (from 17 to 35%, when combined with $Ca(OH)_2$ and from 45 to 52% when combined with HDS) while shortening the time needed for treatment from 120 to 30 min.

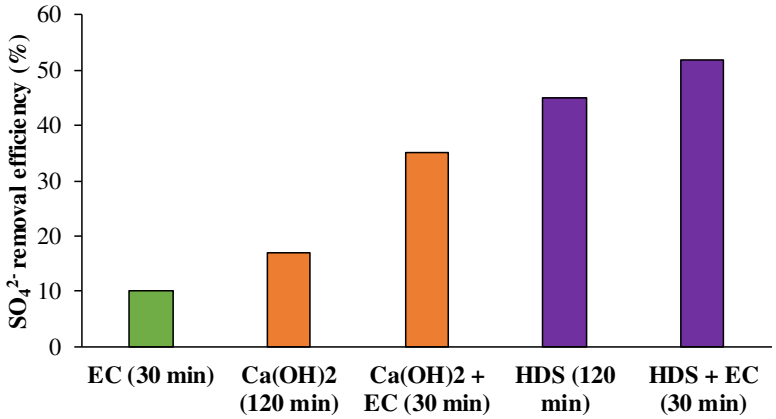



Figure 6.2 Comparative evolution of sulfate removal using EC and chemical precipitation as stand-alone and combined methods

Fig. 6.2 also evidently demonstrates the superiority of HDS over $Ca(OH)_2$ as a chemical precipitation method. On top of it's clear superiority to deal with sulfate salinity, presents a number of other advantages including, (1) better management of the actual industrial sludge by reusing for pre-treatment, (2) removal gain due essentially to its variable composition and rich in elements (e.g. neutralizing materials) and (3) gain in terms of minimizing the additional operating costs associated with the use of added chemicals.

## 6.6 Conclusion

Sulfate removal from synthetic and real mine effluents was evaluated using EC, either as a stand-alone process or combined to a chemical treatment as a polishing method in batch tests. Two chemical precipitation methods with $Ca(OH)_2$ and HDS were used for that purpose. The optimal current density for EC was found to be equal to 20 $mA/cm^2$. Sulfate removal was better at lower concentration (31% at 1.3 g/L vs 10% at 4.9 g/L) and also better with synthetic acidic MDs than with real neutral MDs. HDS proved the best chemical treatment alternative prior to EC, with better efficiency than $Ca(OH)_2$ (45% of $SO_4^{2-}$ removal vs 17%). When combined with an EC polishing step, the removal efficiency improved to 35% (with $Ca(OH)_2$ and 52% (with HDS) while dividing the time needed fro treatment by 4 (30 min for the combined method vs 120 min for the chemical treatment alone. Further studies should evaluate the performance of EC on different effluent qualities, as a stand-alone or a polishing method, including the toxicity of treated water.

**Acknowledgements**

This study was funded by the FRQNT (Québec's Research Funds - Nature and Technology), NSERC (Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada), Canada Research Chairs Program, and the industrial partners of the RIME (Research Institute on Mines and Environment) - UQAT (University of Quebec in Abitibi- Temiscamingue)-Polytechnique Montreal, including Agnico Eagle, Goldcorp, Iamgold, Mine Canadian Malartic, Raglan Mine Glencore and Rio Tinto. The authors want to sincerely thanks Marc Paquin and Melinda Gervais for their involvement in the design, operation and optimizing the testing during this study.

**References**

Arnold, M., Gericke, M., Muhlbauer, R., 2016. Technologies for sulphate removal with valorisation options, Proceedings of International Mine Water Association (IMWA) Conference: Mining Meets Water‐Conflicts and Solutions, 1-4.

Aubé, B., Lee, D., 2015. The high density sludge (HDS) process and sulphate control, Proceedings of 10th International Conference on Acid Rock Drainage and IMWA Annual Conference, 1-10.

Bejan, D., Bunce, N. J., 2015. Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. J. Appl. Electrochem. 45, 1239-1254. http://dx.doi.org/10.1007/s10800-015-0915-z.

Ben Ali, H.E., Neculita, C.M., Molson, J.W., Maqsoud, A., Zagury, G.J., 2019. Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity, Appl. Geochem. 103, 40-49. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.01.014.

Bowell, R. J., 2004. A review of sulfate removal options for mine waters, In: Jarvis, A. P., Dudgeon, B. A. & Younger, P. L. (eds): Proceedings of the International Mine Water Association, 75-91.

Carreño, G., Cárdenas, B.G., Alquiza, M.J.P., Avilés, R.M., Azuara, A.J., Sánchez, C.D.M., 2018. Sulfate ions removal contained in water from abandoned mines using an electrocoagulation process without recirculation, ECS Meeting Abstracts of the

Electrochemical Society, 27, 925-925.

Coulton, R. H., Bullen, C. J., Williams, C. R., Williams, K. P., 2004. The formation of high density sludge from mine waters with low iron concentrations. Int. Mine Wat. Ass., 25-30.

Del Ángel, P., Carreño, G., Nava, J.L., Martínez, M.T., Ortiz, J., 2014. Removal of arsenic and sulfates from an abandoned mine drainage by electrocoagulation - Influence of hydrodynamic and current density, Int. J. Electrochem. Sci. 9, 710-719.

Fernando, W.A.M., Ilankoon, I.M.S.K., Syed, T.H., Yellishetty, M., 2018. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review, Miner. Eng. 117, 74-90. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.12.004.

Foudhaili, T., Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Coudert, L., Lefebvre, O.P., 2019. Comparative efficiency of microbial fuel cells and electrocoagulation for the treatment of iron-rich acid mine drainage, J. Environ. Chem. Eng. 103149, 1-9. https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103149.

Gonçalves, A. M., Castro, M. B. B., Pardal, M. Gonçalves, A., F., 2007. Salinity effects on survival and life history of two freshwater cladocerans (*Daphnia magna* and *Daphnia longispina*), Ann. Limnol. Int. J. Lim. 43, 13-20. https://doi.org/10.1051/limn/2007022.

HACH, 2013. DR 890 Colorimeter procedures manual, PDF. https://www.hach.com/assetget. download.jsa?id=7639982259, 2013 (Accessed 19 March 2019).

Iowa, D. N. R. 2009. Water quality standards review: chloride, sulfate and total dissolved solids. Technical report, Iowa Department of Natural Resources Consultation Package, 79 p.

Jo, E.Y., Park, S.M., Yeo, I.S., Cha, J.D., Lee, J.Y., Kim, Y.H., Lee, T.K., Park, C.G., 2016. A study on the removal of sulfate and nitrate from the wet scrubber wastewater using electrocoagulation, Desalin. Water Treat. 57, 7833-7840. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1028461.

Johnson, D. B., Hallberg, K. B., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. Sci. Total Environ. 338, 3-14. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.09.002.

Kaushal, S. S., Groffman, P. M., Likens, G. E., Belt, K. T., Stack, W. P., Kelly, V. R., Band, L. E., Fisher, G. T., 2005. Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. Proceedings of the National Academy of Sciences, 102, 13517-13520.

Liu, H., Zhao, X., Qu, J., 2010. Electrocoagulation in water treatment, In: C. Comninellis, G. Chen (Eds.), Electrochemistry for the Environment, Springer, New York, pp. 245-262.

Mamelkina, M.A., Cotillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Tuunila, R., Sillanpää, M., Rodrigo, M.A., 2017. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation, Sep. Purif. Technol. 182, 87-93. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.03.044.

Mamelkina, M.A., Tuunila, R., Sillanpää, M., Häkkinen, A., 2019. Systematic study on sulfate removal from mining waters by electrocoagulation. Sep. Purif. Technol. 216, 43-50. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.01.056.

Nariyan, E., Sillanpää, M., Wolkersdorfer, C., 2017. Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine-Performance, isotherm and kinetic studies, Sep. Purif. Technol. 177, 363-373. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.042.

Nariyan, E., Wolkersdorfer, C., M. Sillanpää, 2018. Sulfate removal from acid mine water from the deepest active European mine by precipitation and various electrocoagulation configurations, J. Environ. Manage. 227, 162-171. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.095.

Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., Ptacek, C. J., 2015. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. Appl. Geochem. 57, 3-16. https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.008.

Orescanin, V., Kollar, R., 2012. A combined CaO/electrochemical treatment of the acid mine drainage from the "Robule" Lake, J. Environ. Sci. Health A 47, 1186-1191. https://doi.org/10.1080/10934529.2012.668405.

Pérez-Ostalé, E., Grande, J. A., Valente, T., De La Torre, M. L., Santisteban, M., Fernández, P., Diaz-Curiel, J., 2016. Relationships between sources of acid mine drainage and the hydrochemistry of acid effluents during rainy season in the Iberian Pyrite Belt. Wat. Sci. Tech. 73, 345-354. https://doi.org/10.2166/wst.2015.500.

Pinto, P.X., Al-Abed, S.R., Balz, D.A., Butler, B.A., Landy, R.B., Smith, S.J., 2016. Benchscale and pilot-scale treatment technologies for the removal of total dissolved solids from coal mine water: a review, Mine Wat. Environ. 35, 94-112. http://dx.doi.org/10.1007/s10230-015-0351-7.

Radić, S., Vujčić, V., Cvetković, Ž., Cvjetko, P., Oreščanin, V., 2014. The efficiency of combined CaO/electrochemical treatment in removal of acid mine drainage induced toxicity and genotoxicity, Sci. Total Environ. 466, 84-89. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.07.011.

Robertson, A., Rohrs, R. G., 1995. Sulphate removal of acid mine drainage water after lime treatment. Proceedings of Sudbury '95: Mining and the Environment, 28, 1-12.

Sandoval, M.A., J.L. Nava, O. Coreño, G. Carreño, L.A. Arias, D. Méndez, 2017. Sulfate ions removal from an aqueous solution modeled on an abandoned mine by electrocoagulation process with recirculation. Int. J. Electrochem. Sci. 12, 1318-1330. doi:10.20964/2017.02.08.

Sardari, K., Fyfe, P., Lincicome, D., Wickramasinghe, S.R., 2018. Combined electrocoagulation and membrane distillation for treating high salinity produced waters, J. Membrane Sci. 564, 82-96. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.06.041.

U.S. Government, 2004. CFR 40: Protection of environment 40 CFR Ch, 1 Pt 143.3 7-1-021979.

Van Dam, R. A., Harford, A. J., Lunn, S. A., Gagnon, M. M., 2014. Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. Plos One 9, e106857, 1-13. https://doi.org/10.1371/journal.pone.0106857.

Zhao, S., Huang, G., Cheng, G., Wang, Y., Fu, H., 2014. Hardness, COD and turbidity removals from produced water by electrocoagulation pretreatment prior to reverse osmosis membranes, Desalination 344, 454-462. https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.04.014.

# CHAPITRE 7 : ARTICLE 3 : EFFECT OF THE ELECTROCOAGULATION PROCESS ON THE TOXICITY OF GOLD MINE EFFLUENTS: A COMPARATIVE ASSESSMENT OF DAPHNIA MAGNA AND DAPHNIA PULEX

Takoua Foudhaili, Rihem Jaidi, Carmen M. Neculita, Eric Rosa, Gaëlle Triffault-Bouchet, Éloïse Veilleux, Lucie Coudert, Olivier Lefebvre

Ce chapitre a été soumis, en Juillet 2019, pour publication potentielle dans la revue *Science of the Total Environment*.

## 7.1 Résumé

Les effluents miniers doivent satisfaire aux critères de rejet pour les paramètres physico-chimiques et la toxicité. Bien que la précipitation chimique soit efficace pour le traitement des éléments métalliques dans les effluents miniers, l'enlèvement des sulfates, considérés comme source de salinité et de toxicité potentielle, est limité par la solubilité du gypse. Cette étude a évalué l'efficacité de l'électrocoagulation dans l'enlèvement des sulfates et la toxicité aiguë dans deux effluents de mines d'or (E1 et E2), avant et après traitement (30 min à 20 mA/cm$^2$). Des essais de toxicité ont été effectués sur deux espèces de daphnies, *Daphnia magna* (espèce d'essai standard) et *Daphnia pulex* (plus commun en climat froid). Quatre eaux de surface non contaminées (S#1 à S#4), provenant de différentes lithologies de bassins hydrographiques, ont été utilisées comme milieux de dilution avec E1 pour évaluer l'effet de la qualité de l'eau sur la réponse toxicologique. Les résultats ont montré que, quelle que soit l'eau de dilution utilisée, aucune mortalité significative de *Daphnia magna* n'a été trouvée pour l'E1 traité et non traité, tandis que >35% de mortalité a été trouvée pour *Daphnia pulex* avec S#4, qui était caractérisée par une dureté légèrement supérieure. Au contraire, pour E2, lorsqu'on utilise de l'eau dure reconstituée, l'effluent traité est plus toxique que l'effluent non traité pour les deux espèces. La présente étude met en évidence l'effet toxique ajouté par l'électrocoagulation malgré une baisse de salinité >7,5% ainsi que la toxicité de certaines eaux naturelles envers *Daphnia pulex*. D'autres recherches devraient permettre d'identifier et de confirmer les sources potentielles de toxicité observées.

**Mots-clés :** Sulfates ; métaux ; toxicité aiguë ; toxicité sublétale; *Daphnia magna* ; *Daphnia pulex*

## 7.2 Abstract

Mine effluents must meet discharge criteria for both physicochemical parameters and toxicity. While chemical precipitation is efficient for the treatment of metallic elements in mine effluents, the removal of sulfates, as a source of salinity and potential toxicity, is limited by gypsum solubility. This study evaluated the efficiency of electrocoagulation (EC) in removing sulfate and acute toxicity in two gold mine effluents (E1 and E2), before and after treatment (30 min at 20 $mA/cm^2$). Toxicity tests were conducted on two daphnia species, *Daphnia magna* (standard test species) and *Daphnia pulex* (more common in cold climate). Four uncontaminated surface waters (S#1 to S#4), which originated from different watershed lithologies, were used as dilution media with E1 to assess water quality effect on toxicity response. Results showed that, regardless of the dilution water used, no significant mortality of *Daphnia magna* was found for treated and untreated E1, while >35% mortality was found for *Daphnia pulex* with S#4, which was characterized by a slightly higher hardness. On the contrary, for E2, when using reconstituted hard water, treated effluent was more toxic than untreated effluent for both species. The present study highlights the toxicity effect added by EC despite a salinity decrease of >7.5%, and the toxicity of some natural waters towards *Daphnia pulex*. Further research should identify and confirm the potential sources of observed toxicity.

**Keywords:** Sulfates; metals; acute toxicity; sublethal toxicity, *Daphnia magna; Daphnia pulex*

## 7.3 Introduction

In addition to cyanidation effluents, gold mining produces mine drainage (MD) characterized by high concentrations of metal(loid)s and sulfates (McCarthy 2011). The common method for MD treatment is chemical precipitation using a high density sludge (HDS) process. However, HDS efficiency is limited for sulfate removal below the gypsum ($CaSO_4*2H_2O$) solubility (2.23 g/L), corresponding to a concentration of about 520 mg/L of $Ca^{2+}$ and 1250 mg/L of $SO_4^{2-}$ (Robertson and Rohrs 1995). Hence, although few countries, including Canada, don't enforce a sulfate discharge criterion for treated mine effluents, residual salinity can entail toxicity (Gonçalves 2007; Semsari and Megateli 2007). In addition, the presence of $Ca^{2+}$, when using the HDS process, might prove toxic for *Daphnia magna* (*D. magna*), a model toxicological species, when precipitated as calcium carbonate (Bogart et al. 2016).

Since the early 2000s, electrocoagulation (EC) has emerged as a promising treatment method for removing metals and/or sulfates from different industrial waters, including MD (Kuokkanen et al. 2013). Used as a stand-alone or a polishing method, EC has the advantage of no chemical reagent addition and achieves high removal efficiencies (>98%) of metals and/or sulfates that generate a reduced volume of sludge, which is easier to manage (Foudhaili et al. 2019; Oncel et al. 2013). Several studies confirm the efficiency of EC in metal and sulfate removal from MD (Mamelkina et al. 2019; Nariyan et al. 2018). However, few studies have assessed the toxicity of effluents after the treatment using EC (Radić et al. 2014). Thus, further research on this topic is necessary.

In general, to assess the efficiency of treatment processes, physicochemical discharge criteria are used. Tests on living organisms have also become a requirement as much legislation advocates their use to assess the toxicity of treated effluents (Singh and Nel 2017). Depending on the legislation, acute and chronic toxicity tests may vary (MDMER 2018; USEPA 2018; Wieczerzak et al. 2018). In the Canadian context, as an example, Québec's provincial legislation (D019 2012), requires acute toxicity assessment on rainbow trout fish (*Oncorhynchus mykiss*) and water fleas (*Daphnia magna*), while federal legislation (MDMER 2018), in addition to acute toxicity using the same organisms, requires sublethal toxicity assessment on green algae (*Pseudokirchneriella subcapitata*), macrophyte (*Lemna minor*), little water fleas (*Ceriodaphnia dubia*), and the fathead minnow (*Pimephales promelas*). Aside from *D. magna*, *Daphnia pulex* (*D. pulex*) is also widely used in toxicity tests due to their high sensitivity, parthenogenetic reproduction rate and the ease

of their culture at the laboratory scale (Chamorro et al. 2010, 2016; Liorti et al. 2016; Radić et al. 2014; Singh and Nel 2017). In fact, *D. magna* is used extensively in regulatory assessment, while *D. pulex* is commonly found in Canadian lakes, streams and rivers – that is, in almost all eutrophic and permanent watercourses (Shaw et al. 2006). The few studies that compared the sensitivity and response of *D. magna* and *D. pulex* to acid mine drainage (AMD) show a higher tolerance of *D. magna* than *D. pulex* to metals (e.g. Cd, Zn) (Canton and Adema 1978; Lilius et al. 1995; Shaw et al. 2006). However, no study has evaluated the relative impact of neutral mine drainage (NMD) on the two water fleas.

Given this context, the objective of the present study is to compare the response of *D. pulex* with *D. magna* during toxicity tests conducted on NMD with a high sulfate concentration, before and after treatment using the EC process. Hence, the effect of EC on toxicity will be assessed. In addition, natural surface waters will also be evaluated to determine whether their qualities provide a safe environment for aquatic species, before after discharge of EC treated effluents.

## 7.4 Materials and methods

### 7.4.1 Mine effluents characterization before and after the EC process

Two real mine effluents (E1 and E2) were collected from active gold mine sites in northwestern Québec (Canada). Effluent E1 is a composite final effluent, whereas effluent E2 is a sulfate-rich NMD, which is produced on the mine site by mixing AMD and alkaline effluents. After collection, the samples were transported to the laboratory and thoroughly characterized. Then, both effluents were treated via the EC process using optimal conditions (2 Fe-electrodes at 20 mA/cm$^2$ for 30 min) defined by Foudhaili et al. (2019). The EC treatment was conducted in a 2 L reactor with a working volume of 1.5 L. Physical characteristics, including pH, temperature, oxidation-reduction potential (ORP) and electrical conductivity, were determined before and after EC treatment using a pH-meter (Orion 3 Star Thermo, GENEQ. Inc., USA), equipped with a thermometer, a potentiometer (Sension1 POR HACH 51939-00, USA) coupled with an internal Pt/Ag/AgCl electrode and a HACH Sension 1 electrode (USA). Initial and final sulfate concentrations were measured on filtered samples by ion chromatograph (Methrom, 881 Compact IC Pro, Riverview, FL, USA), coupled with an 863 compact Autosampler and equipped with Metrohm 6.1006.520 separation column. Before and after experiments, 25 mL samples were filtered using 0.45 µm membranes, acidified (2% v/v of $HNO_3$) and then analyzed for total metal content by Inductively

Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) (Optima 3100 RL, Perkin Elmer, USA, relative precision of 5%).

### 7.4.2 Selection of sites for natural water sampling

To assess the potential toxicity of treated effluents in uncontaminated natural receiving waters, 18 sites were sampled, either from lakes or rivers in northwestern Québec (Figure 6.C.1). Criteria selection included different watershed lithologies, non-impacted waters with anthropic or industrial activities. Samples of four sites were selected to be used as dilution water (S#1–S#4). Further details on the site selection criteria are provided elsewhere (Electronic Supplementary Material; Table 6.C.1). In situ parameters, including pH, electrical conductivity, temperature, and dissolved oxygen (DO) were measured using a professional plus YSI 556 multi-parameter probe (Yellow Springs Instruments, Inc., Yellow Springs, OH, USA). Samples were collected in new glass containers, rinsed with the sample and filled to maximum capacity without the addition of any preservative agent. The samples were protected from freezing and stored in the dark at approximately 4°C during collection, and then transported as soon as possible to the analytical laboratory. Filtered (0.45 μm) and acidified (2% v/v of $HNO_3$) samples were analyzed for total metal content by ICP-AES and Inductively Plasma-Atomic Mass Spectrometry (ICP-MS) (Agilent 7700X ICP-MS) while anions were analyzed by ion chromatograph (Methrom, 881 Compact IC Pro, Riverview, FL, USA), coupled with an 863 compact Autosampler and equipped with Metrohm 6.1006.520 separation column.

### 7.4.3 Toxicity tests

Toxicity tests were performed with untreated and treated samples of E1 and E2 to evaluate the comparative response of two water fleas (*D. magna* and *D. pulex*) to saline NMD. Sample analyses were performed according to the Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec's (CEAEQ 2016) method of analysis (MA. 500– D. mag 1.1). Upon its arrival at the laboratory, the E1 sample was homogenized and split into subsamples. E1 subsamples were frozen to -20°C to allow tests on different days due to the high number of tests planned with this effluent. The E2 subsamples were kept at 4°C prior to testing.

The effect of EC process as well as the influence of dilution water qualities including reconstituted hard water and 4 natural waters were carried out. Before starting, the samples were tempered to

20.0 ± 2.0°C and homogenized. Temperature, pH, DO, electrical conductivity and hardness were measured just before starting tests.

*D. pulex* organisms were isolated from an environmental sample in northwestern Québec, while *D. magna* were procured from Aquatics Research Organisms (Hampton, NH, USA). The two species were maintained in the CEAEQ laboratory in reconstituted hard water. The water hardness (breeding and dilution) was adjusted for *D. magna* between 160 and 180 mg/L $CaCO_3$ with a concentrated solution of calcium chloride ($CaCl_2$; 187.1 g/L) and magnesium chloride ($MgCl_2$; 55.8 g/L). For *D. pulex*, no adjustment was carried out, while hardness varied between 50 and 100 mg/L $CaCO_3$. The dilution water was also characterized by a pH of 6.5 to 8.5 and DO of 90 to 100% of saturation. This reconstituted hard water was used to dilute the sample for the toxicity tests. Neonates (newborn organisms less than 24 hours old) were used for the tests. Static toxicity tests were performed on a control (water dilution) sample, an undiluted (100%) sample and five diluted samples (56, 31, 18, 9.8, 5.5 % v/v). A total of 20 neonates were used for each concentration. Specifically, 4 tubes of 15 mL were filled with 10 mL of dilution water and 5 neonates. The number of organisms per test was selected as to not exceed a maximum load of living organisms of 0.65 g/L. The water fleas were exposed for 48 h at 20 ± 2.0 °C with a photoperiod of 16 h light and 8 h dark under lighting intensity between 500 and 1000 Lux. The tests determined the lethal concentration 50% ($LC_{50}$) and the effective concentration 50% ($EC_{50}$) (with confidence interval of 95%), which allow an indication of mortality and immobility factors. After 48 hours of incubation, immobile and dead daphnia were counted (Immobility is defined as inability to swim for 15 seconds after a slight agitation of the solution, whereas mortality is determined by the absence of movement of the appendages and antennas, and by the absence of heartbeats). Potassium dichromate was the reference toxicant used to determine the accuracy of the tests and the response variations of *D. magna*. Immediately after the enumeration of neonates, pH, temperature and DO concentration, in low, medium and high concentrations used in the tests as well as in the control were measured. The 48 h $LC_{50}$ (or $EC_{50}$) and its 95% confidence interval were determined using the probit method, moving average, Spearman-Karber or binomial method. Moreover, toxicity tests were performed for undiluted samples E1 and E2 (100%) with each species of daphnia. The number of tests with E1 was multiplied by the number of dilution waters to be used later on (n = 5). The tests with E2 were carried out only with reconstituted hard water.

## 7.5 Results and discussion

### 7.5.1 Characterization of mine effluents and natural water used for toxicity testing

#### *7.5.1.1 EC treatment of real mine effluents*

The real mine effluents (E1 and E2) that were characterized by neutral pH (6.9–7.5) and a high concentration of sulfates (> 1200 mg/L) (Table 7.1) were treated by EC using optimal conditions determined in previous experiments (using 2 iron electrodes, at 20 mA/cm$^2$ for 30 min) (Foudhaili 2019). The E2 was more contaminated than E1, for sulfates (> 2 times: 2870 vs 1280 mg/L), salinity (> 2 times: 4193 vs 1836 mg/L), metals (2 times: 0.54 vs 0.27 mg/L) and hardness (> 3 times: 2688 vs 892.6 mg/L $CaCO_3$) (Table 7.1).

Table 7.1 Physicochemical characterization of saline NMD before and after treatment by EC (2 Fe-electrodes at 20 mA/cm$^2$ for 30 min)

| Parameter | D019 | E1 | E1-EC | E2 | E2-EC |
|---|---|---|---|---|---|
| pH | 6-9.5 | 6.9 | 7.6 | 7.5 | 8.7 |
| ORP (mV) | n/a | 452 | n/a | 100 | -570 |
| Electrical conductivity (µS/cm) | n/a | 2207 | 2268 | 5160 | 4380 |
| Temperature (°C) | n/a | 21.0 | 21.2 | 20.7 | 21.0 |
| Ca (mg/L) | n/a | 275 | 254 | 699 | 591 |
| Fe (mg/L) | 3 | 0.04 | 2.81 | 0.07 | 0.08 |
| K (mg/L) | n/a | 68.0 | 69.0 | 76.7 | 65.6 |
| Mg (mg/L) | n/a | 50.3 | 19.2 | 229.0 | 172.0 |
| Mn (mg/L) | n/a | 1.00 | 0.09 | 15.7 | 0.03 |
| Na (mg/L) | n/a | 163 | 186 | 318 | 312 |
| Ni (mg/L) | 0.5 | 0.06 | 0.01 | 0.19 | 0.02 |
| $SO_4^{2-}$ (mg/L) | n/a | 1280 | 1170 | 2870 | 2700 |
| Zn (mg/L) | 0.5 | 0.17 | 0.08 | 0.16 | 0.07 |
| Hardness (mg $CaCO_3$/L) | n/a | 892.6 | 712.5 | 2688 | 2184 |
| Salinity (mg/L) | n/a | 1836 | 1698 | 4193 | 3841 |

*n/a: not available*

After treatment, the residual concentration of sulfates in E2 were twice as much as that of E1 (1170 vs 2700 mg/L), while residual salinity and hardness in E2 were two to three times higher than in

E1 (3841 vs 1698 mg/L and 712.5 vs 2184 mg $CaCO_3$/L, respectively). However, metals in E1 were more than 15 times higher than in E2 (2.9 vs 0.19 mg/L). These results show that the efficiency of EC to remove sulfates from neutral mine drainage are quite limited (6 and 8% for E1 and E2, respectively), which is in accordance with previous studies (Foudhaili et al. 2019; Mamelkina et al. 2017). This observation can be explained by the neutral pH, which is less favorable than acidic conditions to anodic electro-dissolution of the coagulant and, therefore, to remove sulfates by EC (Mamelkina et al. 2017). In addition, pH and Fe concentration met discharge criteria (D019 2012; MDMER 2018).

#### *7.5.1.2 Dilution water*

Natural waters were characterized by neutral pH and low concentrations of most characterized parameters (Table C.2). Some examples of the most impacted surface waters (e.g. rivers) according to different geology, meteorological and anthropogenic conditions within river systems showed an average of 8.8 and 157 mg/L of pH and total dissolved solids (TDS), respectively (Qu et al. 2017). Other natural surface waters showed only 13.95 and 18.70 mg/L of TDS for lakes and streams, respectively (Zhao et al. 2018). The chemical parameters of waters used in the present study confirm the absence of an impact of anthropogenic activity on water quality. Slightly higher concentrations of Ca, Na and Mg were observed in samples collected in S#4 compared to the other locations. Hardness and electrical conductivity were also relatively higher in S#4 (63 mg/L and 132 µS/cm, respectively).

### 7.5.2 Immobility and mortality evolution of (un-)treated effluents on two daphnia

#### *7.5.2.1 Effect of EC process on immobility and mortality evolution*

The evolution of immobility and mortality of *D. magna* and *D. pulex* for untreated and treated effluents are presented in Figures 7.1 and 7.2.

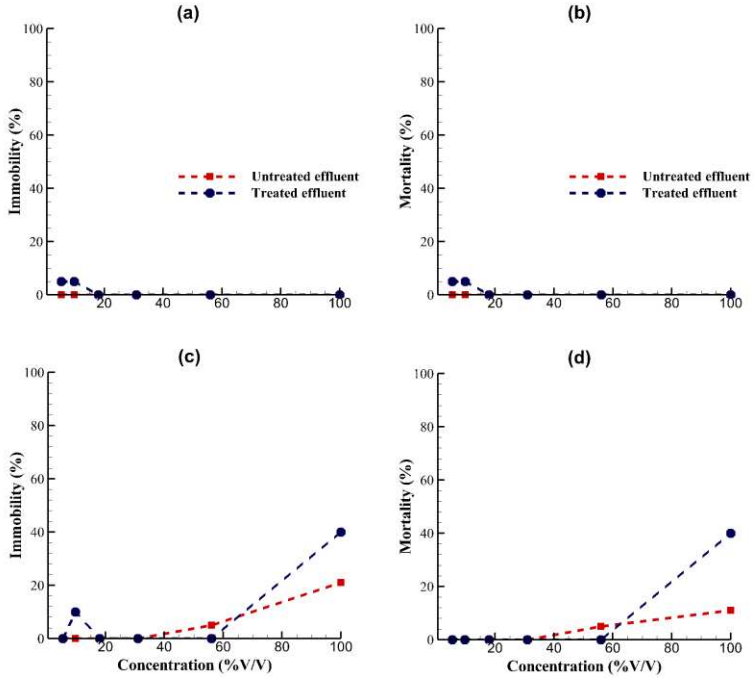



Figure 7.1 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E1 with *D. magna* (a and b) and *D. pulex* (c and d) using reconstituted hard water

For E1, results showed that toxicity effects were almost absent for both species, *D. magna* and *D. pulex* (5% of immobility and mortality or less). These effects are considered biologically insignificant because only one daphnia was affected, which could be attributed to several factors, including daphnia handling, the morphological state of the species and how physiological processes occurring inside the organisms interact with chemical elements.

For *D. pulex*, 5% immobility and mortality were noted with the untreated E1 at a concentration of 56% (v/v), while for undiluted effluent (100%), the toxicity effect was more pronounced (21 and 11% for immobility and mortality, respectively). For treated effluent, only 10% immobility was noted at concentration of 9.8% (v/v), while 40% immobility and mortality were observed for undiluted effluent (100% E1). For E2, results showed that the toxicity effect is more significant at high concentrations (Figure 7.2).

For the untreated effluent, *D. magna* showed 10% immobility and mortality at concentrations as low as 18% (v/v) of E2, while in the undiluted sample (100% E2), immobility increased to 15% and mortality decreased to 5%. This behavior was not observed for the treated effluent. Indeed, an

increase in E2 concentration from 18 to 100% (v/v) entailed an increase in immobility and mortality of *D. magna* from 40 and 25 to 100%, respectively.

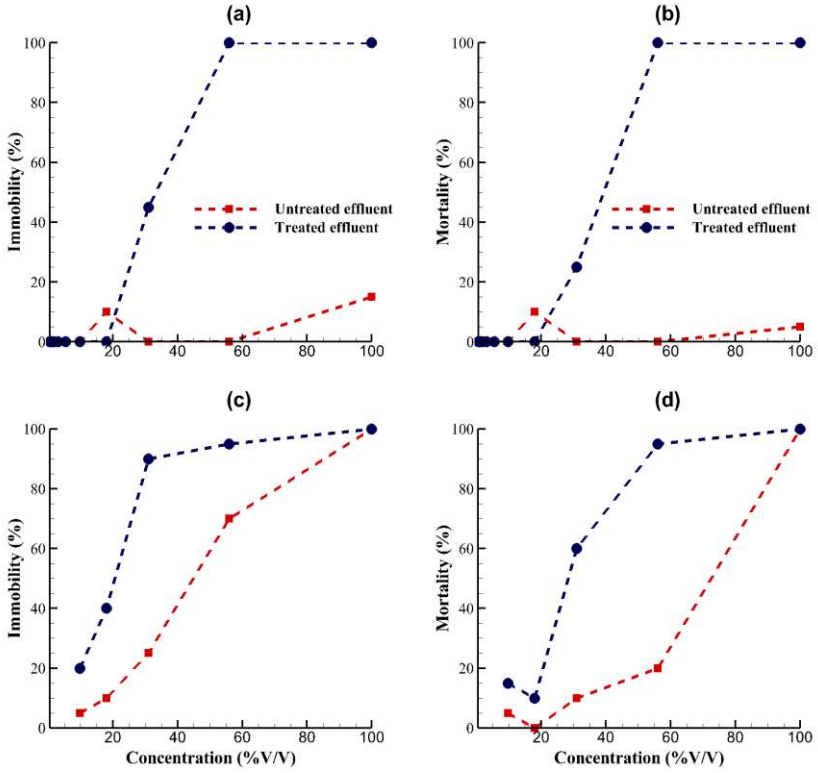



Figure 7.2 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E2 with *D. magna* (a and b) and *D. pulex* (c and d) using reconstituted hard water

For *D. pulex*, regardless of the effluent quality (treated or untreated), the immobility increased from 5 to 100% with respect to concentration (from 9.8 to 100% v/v). As for mortality, the same observation was noted, except for the 18% (v/v) of E2 concentration where mortality was slightly lower (10%) than that of the 9.8% (v/v) (15%). Similar results were also reported on the toxicity of *D. magna* with binary and ternary metal mixtures of Zn, Cu and Cd (Meyer et al. 2015).

#### *7.5.2.2 Effect of the EC process on the toxicity of E1 and E2*

Before treatment, the toxicity of E1 was lower compared to E2 (initially more contaminated than E1) (Table 7.1). Indeed, while untreated E1 showed no acute toxicity with *D. magna*, untreated E2 showed $LC_{50}$ and $EC_{50}$ >100%. For *D. pulex*, while untreated E1 showed an $LC_{50}$ and $EC_{50}$ >100%, untreated E2 was significantly more toxic: 64% and 41% v/v for $LC_{50}$ and $EC_{50}$, respectively.

Before treatment, electrical conductivity in E2 was more than two times higher than in E1 (5160 vs 2207 (µS/cm), while metal concentrations were two times higher in E1 (0.54 vs 0.27 mg/L) (Table 7.1). A toxicity increase with water salinity was already reported while treating sulfate salts (Semsari and Megateli 2007). This effect was attributed to the variation in ionic strength, competitive inhibition with ionic species, and direct osmotic effects on organisms.

In treated effluents, higher toxicity was observed for *D. magna* than in untreated effluents (treated E2: $LC_{50}$: 36 and $EC_{50}$: 32% v/v vs untreated E2: $LC_{50}$ and $EC_{50}$ >100% v/v; treated E1: $LC_{50}$ and $EC_{50}$ >100% v/v vs untreated E1: no toxicity) (Table 7.2). These findings were also observed with *D. pulex* where $LC_{50}$ and $EC_{50}$ decreased from 64 and 41% v/v to 31 and 19% v/v after treatment of E2. According to the physicochemical analysis, after treatment, there was a slight decrease in the concentrations of all the chemical elements that were initially present in the water, including sulfates.

Table 7.2 Acute and sublethal toxicity for untreated and treated E1 and E2 on *D. magna* and *D. pulex* using reconstituted tap water

| Sample | Organism | Dilution water | $LC_{50}$-48h (% v/v) | $EC_{50}$-48h (% v/v) |
|---|---|---|---|---|
| E1 untreated | *D. magna* | Reconstituted hard water | Not lethal | No effect |
| E1-EC | *D. magna* | Reconstituted hard water | Not lethal | No effect |
| E1 untreated | *D. pulex* | Reconstituted hard water | >100 | >100 |
| E1-EC | *D. pulex* | Reconstituted hard water | >100 | >100 |
| E2 untreated | *D. magna* | Reconstituted hard water | >100 | >100 |
| E2-EC | *D. magna* | Reconstituted hard water | 36 | 32 |
| E2 untreated | *D. pulex* | Reconstituted hard water | 64 | 41 |
| E2-EC | *D. pulex* | Reconstituted hard water | 31 | 19 |

The reason for this increase in toxicity with EC treatment is unclear. These findings are consistent with other studies in the literature that show an evaluated acute toxicity on *D. magna* (Seo et al. 2012). Indeed, the results of the last study showed that the toxicity of the final effluent was higher ($LC_{50}$ of about 6.5 mg/L) than that of the effluent before treatment ($LC_{50}$ of 22.6 mg/L), and were attributed in part to the residual concentration of metals, such as Zn, Al and Fe, that were likely present in the effluent (Seo et al. 2012). Previously, the treatment of a real AMD rich in iron and sulfates (921 and 10831 mg/L, respectively) using a combined system (CaO as treatment and EC as post-treatment) showed residual acute toxicity for *D. magna* even though final concentration

were about 0.047 and 1400 mg/L for iron and sulfates, respectively (Radić et al. 2014). In this last study, the immobilization of *D. magna* was 15% and 20%, after 24 h and 48 h, respectively, in 100% concentration of treated AMD and was essentially attributed to residual sulfate concentration.

### 7.5.3 Dilution water qualities and the EC process's effects on toxicity of real mine effluents

#### *7.5.3.1 Effect of dilution water qualities on immobility and mortality evolution*

In this study, for the tests performed with E1 using natural surface dilution waters, no toxicity effects (0% immobility and mortality) were observed with *D. magna* (Fig 7.1), regardless of the effluent quality (treated and untreated) and dilution level ($LC_{50}$: not lethal; $EC_{50}$: no effect). However, for *D. pulex*, 15% immobility and >10% mortality were observed.

As expected, no mortality or immobility was detected for the different dilution waters (reconstituted hard water and natural waters from S#1 to S#4) for *D. magna* (Figure 7.3 and Figure 7.4). However, 35% mortality and 35% immobility were observed for *D. pulex* with the S#4 (Figure 7.4). For *D. pulex*, distinct patterns were observed (Figure 7.1-c and d, 3 and 4). Indeed, untreated and treated E1 was not toxic ($LC_{50}$ and $EC_{50}$ >100% v/v) when the following dilution waters were used: reconstituted hard water and natural uncontaminated waters issued from sites S#2, S#3 and S#4. Nevertheless, with the dilution water from S#1, the toxicity of the treated effluent disappeared with *D. pulex* ($LC_{50}$ and $EC_{50}$ varied from >100% v/v for untreated E1 to no lethal and no effect for treated E1) (Figure 7.1, a and b). These results could be explained by a protective effect exerted by the components of dilution water from S#1 against the toxicity in the treated effluent E1. The slightly higher concentrations of Ca (12.8 vs 9.6 and 9.8 for S#1 vs S#2 and S#3, respectively) could probably account for this behavior as it can compete with metals and may reduce their availability to affect daphnia species (Semsari and Megateli 2007). In addition, the higher Ca:Mg ratio in S#1 (9) compared to S#2 (7.3), S#3 (3.3) and S#4 (3.4) could explain this result as increasing ration entails reducing toxicity (Davies 2006). Moreover, these findings could be probably be attributed to interactions of chemical elements contained in the water dilution with physiological processes that could occur inside organisms (Meyer et al. 2015).

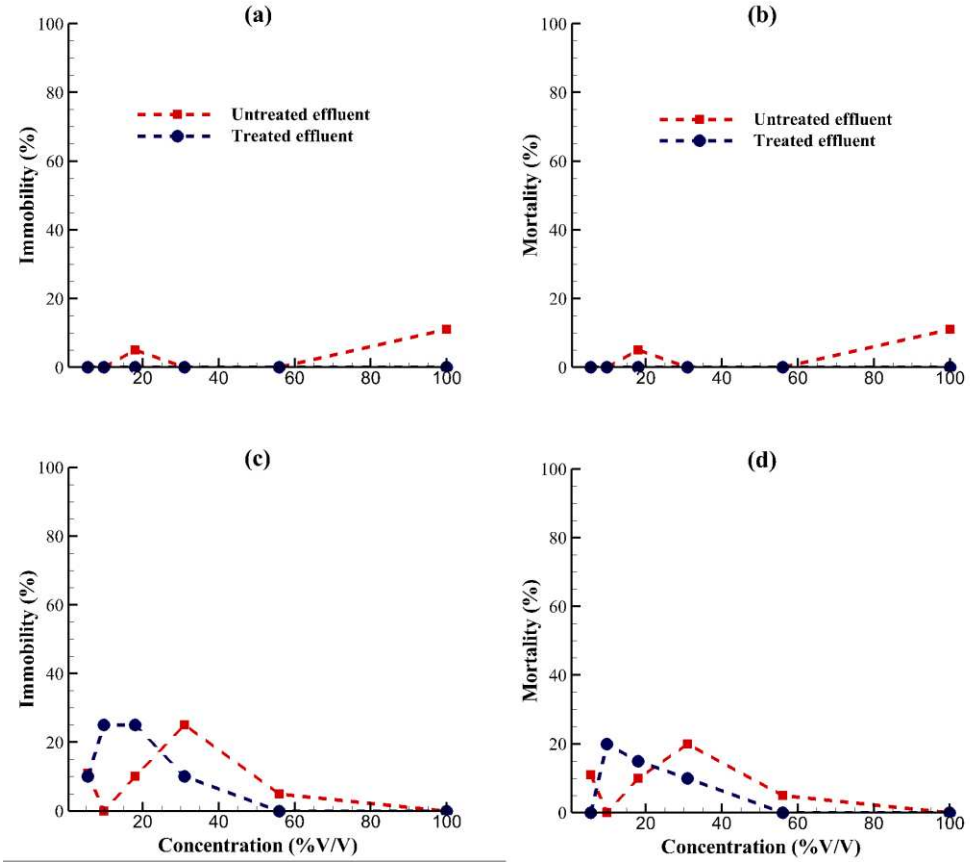



Figure 7.3 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E1 with *D. pulex* using surface dilution waters (a and b: S#1; c and d: S#2)

Globally, the results confirmed the relatively higher sensitivity of *D. pulex* compared to *D. magna* (Song et al. 2015). This effect is more pronounced for E2, which was initially more contaminated than E1. The cause of this toxicity is unclear. However, characterization of dilution waters showed slightly higher concentrations of some cations (e.g. Ca, Na and Mg) and hardness (63 mg/L $CaCO_3$). Previously, it was reported that *D. pulex* showed sensitivity even when exposed to 0.05 mg/L Ca and 0.3 mg/L Cu, separately (Liorti et al. 2016). Indeed, relative survival was only 38% with Ca and 40% with Cu. Nevertheless, *D. pulex* mortality decreased (survival of 71% when 6.4 mg/L Ca and 0.1 mg/L Cu are combined), probably because of a protective effect of calcium against copper toxicity (Liorti et al. 2016). The latter study highlights, however, that a slight increase in Cu concentration from 0.1 to 0.3 mg/L reduced the impact of Ca protective effect (from 71 to 59% survival rate).

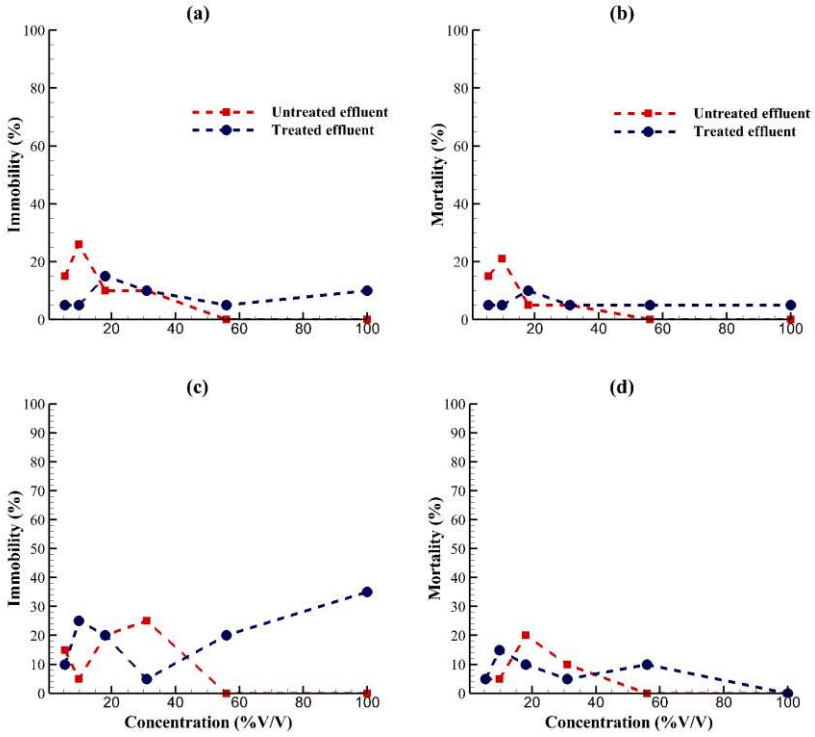



Figure 7.4 Immobility and mortality evolution of untreated and treated E1 with *D. pulex* using surface dilution waters (a and b: S#3; c and d: S#4)

Another study confirmed that increasing hardness reduce the toxicity for *D. pulex* ($LC_{50}$ were 3 to 3.5 times higher in the hard water vs soft water), which further confirms the Ca protective effect (Leonard and Wood 2013). In this context, it should be noted that, depending on the concentration of Ca as well as the water quality (i.e., the presence of certain chemical elements [e.g. metals] in the water and their concentrations), the protective effect and its ability to reduce toxicity may vary or even disappear. In this study, the toxicity of S#4, which was supposed to be safe for aquatic organisms, is still ambiguous and could be partly related to the hardness effect. Concerning *D. magna*, a previous study reported that higher water hardness and alkalinity increased the toxicity for this water flea (Bogart et al. 2016). More precisely, Bogart et al. (2016) showed high mortalities (98–100%) within 96 h after exposure to water hardness of 600 mg/L $CaCO_3$ and alkalinity of 420 mg/L $CaCO_3$. In the present study, despite hardness in reconstituted hard water (50–180 mg $CaCO_3$/L) was higher than that calculated for natural waters S#1, S#2 and S#3 (38, 29 and 37 mg $CaCO_3$/L, respectively), hardness was still >3 times lower that what Bogart et al. (2016) reported.

This difference can explain the absence of toxicity effect. In addition, the toxicity of metal mixing in a real AMD also decreased the sensitivity of *D. magna* with hardness ($LC_{50}$: 4, 12, 894 and 1290 µg/L vs 3, 4, 95 and 300 µg/L for Cd, Cu, Pb and Zn, in hard and soft water, respectively) (Yim et al. 2006). In the present study, by comparing the water quality of different dilution waters, the difference of mortality in the surface waters could be attributed to the presence of different metals (e.g. Fe, Ni, Zn) and cations (e.g. Ca, Na, Mg) in variable concentrations, hardness and Ca protective effects. It should also be noted that the synergic effect of several chemical elements presents in the dilution water (e.g. metals, anions and cations) may affect the toxicity response (Chamorro et al. 2016).

## 7.6 Conclusion

A comparative evaluation of the acute toxicity for *D. magna* and *D. pulex* of saline NMD (E1 and E2) issued from active gold mines, before and after treatment with EC (two iron electrodes during 30 min at 20 $mA/cm^2$), was carried out. Tests were performed using standard and 4 natural surface waters to compare the effect of treatment as well as dilution water characteristics on the response of two species of daphnia. Based on the study results, highly contaminated sulfate effluents could be very challenging for treatment using EC with limited efficiency (from 6 to 8% $SO_4^{2-}$ removal). The results obtained for E2 effluent, which was more contaminated than E1, showed that treated E2 was more toxic than the initial one, especially for *D. pulex* (64% vs 31% of immobility and 41% vs 19% for mortality, for untreated and treated E2, respectively). The same tendency was observed for E1 with a slight increase of effluent toxicity after treatment, even if the final effluent was considered non-toxic. Hence, despite enabling a reduction in salinity of >7.5%, the EC process increased effluent toxicity. The absence of toxicity of E1 effluent after treatment was only shown with dilution water S#1 for *D. pulex*. The toxicity results showed that only surface water from site #4 was toxic for *D. pulex* (>35% mortality and immobility), while all dilution waters were non-toxic to *D. magna*. The dilution effect showed a discrepancy, especially for *D. pulex*, where some lower concentrations showed a more toxic effect than the higher ones. This effect could be attributed to the interference of the species with the chemical elements in the dilution waters. Through all toxicity tests carried out in this study, *D. pulex* showed more sensitivity than *D. magna* towards the same saline NMD (treated or untreated), as well as for dilution waters. These results

highlight the relevance of performing toxicity testing using natural waters from streams near mine sites to evaluate the performance of electrochemical processes in treating real MD.

**Acknowledgements**

This study was funded by the FRQNT (Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologies; Québec's Research Funds - Nature and Technology), Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC), Canada Research Chairs Program, and the industrial partners of the Research Institute on Mines and Environment (RIME) - University of Québec in Abitibi-Témiscamingue (UQAT) - Polytechnique Montréal, including Agnico Eagle, Iamgold, Canadian Malartic Mine, Newmont Goldcorp, Raglan Mine Glencore and Rio Tinto. The authors would like to sincerely thank Nicolas Gruyer for his involvement in the project.

**References**

Bogart SJ, Woodman S, Steinkey D, Meays C, Pyle GG. 2016. Rapid changes in water hardness and alkalinity: Calcite formation is lethal to *Daphnia magna*. *Sci Total Environ 559*: 182-191.

Canton J, Adema DMM. 1978. Reproducibility of short-term and reproduction toxicity experiments with *Daphnia magna* and comparison of the sensitivity of *Daphnia magna* with *Daphnia pulex* and *Daphnia cucullata* in short-term experiments. *Hydrobiologia 59*: 135-140.

CEAEQ (Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec – Québec's Center of Expertise in Environmental Analysis). 2016. Méthode d'analyse. MA. 500 – *D.mag* 1.1. Détermination de la toxicité létale CL50 48h. *Daphnia magna*. Available at: http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA500Dmag11.pdf (last access: 31 July, 2019).

Chamorro S, Hernández V, Monsalvez E, Becerra J, Mondaca MA, Piña B, Vidal G. 2010. Detection of estrogenic activity from kraft mill effluents by the yeast estrogen screen. *Bull Environ Contam Toxicol*, 84: 165-169.

Chamorro S, López D, Brito P, Jarpa M, Piña B, Vidal, G. 2016. Sublethal effects of chlorine-free kraft mill effluents on *Daphnia magna*. *Bull Environ Contam Toxicol* 97: 843-847.

Cloutier V, Rosa E, Nadeau S, Dallaire PL, Blanchette D, Roy M. 2015. Projet d'acquisition de connaissances sur les eaux souterraines de l'Abitibi-Témiscamingue. Final Report, Prepared for Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et de la Lutte Contre les Changements Climatiques (MDDELCC - Québec's Ministry of Sustainable Development, Environment and the Action Against Climate Change), by RIME, UQAT, QC, Canada.

Davies TD, Hall KJ. 2007. Importance of calcium in modifying the acute toxicity of sodium sulphate to *Hyalella azteca* and *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem*, 26: 1243-1247.

Diop A. 2011. Caractéristiques sédimentologiques, volcanologiques et structurales du bassin de Granada dans la ceinture de roches vertes de l'Abitibi (Québec). PhD thesis (Unpublished), University of Québec at Chicoutimi, QC, Canada.

Foudhaili T, Rakotonimaro TV, Neculita CM, Coudert L, Lefebvre O. 2019. Comparative efficiency of microbial fuel cells and electrocoagulation for the treatment of iron-rich acid mine drainage. *J Environ Chem Eng* 7: 103149.

Gonçalves AMM, Castro BB, Pardal MA, Gonçalves F. 2007. Salinity effects on survival and life history of two freshwater cladocerans (*Daphnia magna* and *Daphnia longispina*). *Ann Limnol Int J Lim* 43: 13-20.

Kuokkanen V, Kuokkanen T, Rämö J, Lassi U. 2013. Recent applications of electrocoagulation in treatment of water and wastewater - A review. *GSC* 3: 89-121.

Leonard EM, Wood CM. 2013. Acute toxicity, critical body residues, Michaelis–Menten analysis of bioaccumulation, and ionoregulatory disturbance in response to waterborne nickel in four invertebrates: *Chironomus riparius*, *Lymnaea stagnalis*, *Lumbriculus variegatus* and *Daphnia pulex*. *Toxicol Pharmacol* 158: 10-21.

Lilius H, Hästbacka T, Isomaa B. 1995. A comparison of the toxicity of 30 reference chemicals to *Daphnia magna* and *Daphnia pulex*. *Environ Toxicol Chem* 12: 2085-2088.

Liorti A, Crease T, Heyland A. 2016. Interactive effects of copper and calcium in *Daphnia pulex*. *J Limnol* 76: 281-291.

Mamelkina MA, Cotillas S, Lacasa E, Sáez C, Tuunila R, Sillanpää M, Häkkinen A, Rodrigo, MA. 2017. Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. *Sep Purif Technol* 182: 87-93.

Mamelkina MA, Tuunila R, Sillänpää M, Häkkinen A. 2019. Systematic study on sulfate removal from mining waters by electrocoagulation. *Sep Purif Technol* 216: 43-50.

McCarthy TS. 2011. The impact of acid mine drainage in South Africa. *S Afr J Sci* 107: 1-7.

D019 (Directive 019 sur l'industrie minière - Guidelines for Mining Industry), 2012. MDDELCC, Québec Government, QC, Canada. Available at: http://www.mddelcc.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/index.htm (last access: 31 July 2019).

MDMER (Metal and Diamond Mining Effluent Regulations). 2018. Department of Justice Canada, SOR/2002-222, schedule 4. Available at: http://laws-lois.justice.gc.ca/eng/regulations/SOR-2002-222/ (last access: 31 July 2019).

Meyer JS, Ranville JF, Pontasch M, Gorsuch JW, Adams WJ. 2015. Acute toxicity of binary and ternary mixtures of Cd, Cu, and Zn to *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem* 34: 799-808.

Nariyan E, Wolkersdorfer C, Sillanpää M. 2018. Sulfate removal from acid mine water from the deepest active European mine by precipitation and various electrocoagulation configurations. *J Environ Manage* 227: 162-171.

Oncel MS, Muhcu A, Demirbas E, Kobya M. 2013. A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *J Environ Chem Eng* 1: 989-995.

Qu B, Zhang Y, Kang S, Sillanpää M. 2017. Water chemistry of the southern Tibetan Plateau: an assessment of the Yarlung Tsangpo river basin. *Environ. Earth Sci*, 76: 74.

Radić S, Vujčić V, Cvetković Ž, Cvjetko P, Oreščanin V. 2014. The efficiency of combined CaO/electrochemical treatment in removal of acid mine drainage induced toxicity and genotoxicity. *Sci Total Environ* 466: 84-89.

Robertson A, Rohrs RG. 1995. Sulphate removal of acid mine drainage water after lime treatment. *Proceedings of Sudbury '95: Mining and the Environment* 28: 575-586.

Semsari S, Megateli S. 2007. Effect of cadmium toxicity on survival and phototactic behavior of *Daphnia magna*. *Environ Technol* 28: 799-806.

Seo J, Kang SW, Ji W, Jo HJ, Jung J. 2012. Potential risks of effluent from acid mine drainage treatment plants at abandoned coal mines. *Bull Environ Contam Toxicol* 88: 990-996.

Shaw JR, Dempsey TD, Chen CY, Hamilton JW, Folt CL. 2006. Comparative toxicity of cadmium, zinc, and mixtures of cadmium and zinc to daphnids. *Environ Toxicol Chem* 25: 182-189.

Singh P, Nel A. 2017. A comparison between *Daphnia pulex* and *Hydra vulgaris* as possible test organisms for agricultural run-off and acid mine drainage toxicity assessments. *Water SA* 43: 323-332.

Song L, Vijver MG, Peijnenburg WJ. 2015. Comparative toxicity of copper nanoparticles across three *Lemnaceae* species. *Sci Total Environ* 518: 217-224.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). 2018. National Recommended Water Quality Criteria – Aquatic Life Criteria Table. Available at: https://www.epa.gov/wqc/national-recommended-water-quality-criteria-aquatic-life-criteria-table (last access: 31 July, 2019).

Wieczerzak M, Kudłak B, Yotova G, Tsakovski S, Simeonov V, Namieśnik J. 2018. Impact of inorganic ions and pH variations on toxicity and endocrine potential of selected environmentally relevant pharmaceuticals. *Environ Pollut* 237: 549-558.

Yim JH, Kim KW, Kim SD. 2006. Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using *Daphnia magna*: Prediction of acid mine drainage toxicity. *J Hazard Mater* 138: 16-21.

Zhao G, Li W, Li F, Zhang F, Liu G. 2018. Hydrochemistry of waters in snowpacks, lakes and streams of Mt. Dagu, eastern of Tibet Plateau. *Sci Total Environ* 610: 641-650.

# CHAPITRE 8 : DISCUSSION GÉNÉRALE

L'électrocoagulation est une technologie prometteuse pour le traitement des métaux/métalloïdes et des sulfates contenus dans les eaux industrielles incluant les DM. Son efficacité a été prouvée pour le traitement des fortes contaminations, seule ou comme système de polissage (post-traitement). Par contre, sa performance dépend fortement des conditions opératoires utilisées ainsi que la qualité du DM à traiter. De plus, très peu d'études se sont intéressées à évaluer son efficacité pour le traitement de la toxicité en général et celle associée à la salinité sulfatée en particulier. Cette étude a pour objectif général d'évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter des DM fortement contaminés et d'éliminer la toxicité qui leur est associée. Pour cela, une comparaison de la performance de l'électrocoagulation versus la PCM, une technologie bio-électrochimique, pour le traitement de DM fortement contaminés en fer en termes d'efficacité de neutralisation de l'acidité, d'enlèvement du Fe et de coûts d'opération a été effectuée en premier lieu. Ensuite, une étude paramétrique visant à déterminer les conditions opératoires optimales à l'échelle du laboratoire pour le traitement de différentes qualités de DM (synthétiques ou réels) fortement contaminés en fer et/ou en sulfates a suivi. Une évaluation de son efficacité, seule ou combinée à un système de traitement chimique utilisant la chaux hydratée, la BHD synthétique ou réelle a également été effectuée. Finalement, une évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter la toxicité associée à la salinité sulfatée sur des organismes aquatiques les plus communs dans le contexte canadien, à savoir les daphnies (*D. magna* et *D. pulex*) a été réalisée. Bien que les travaux aient permis d'atteindre l'objectif principal de l'étude, une discussion de certains aspects qui ne sont pas traités dans les chapitres précédents est utile pour mieux comprendre les principaux enjeux relatifs à l'utilisation de l'électrocoagulation comme un système de traitement de DM fortement contaminés. Ainsi, dans ce chapitre, les points suivants seront abordés : (1) la justification du choix des procédés bio-électrochimiques utilisés dans cette étude, à savoir l'électrocoagulation et la PCM; (2) la qualité du DM choisie pour être traitée par électrocoagulation; (3) l'évaluation de l'effet de certaines conditions opératoires susceptibles d'influencer l'efficacité du traitement; (4) la comparaison des résultats obtenus pour le traitement de DM fortement contaminés en sulfates avec l'électrocoagulation seule ou combinée à un système de traitement chimique; (5) et enfin l'évaluation comparative de l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter la toxicité associée à la salinité sulfatée via des organismes aquatiques (*D. magna* vs *D. pulex*).

## 8.1 Choix des procédés bio-électrochimiques étudiés

Pendant les dernières décennies et depuis que les réglementations sont devenues de plus en plus sévères quant aux normes de rejets dans l'environnement, les industries minières ont beaucoup investi pour identifier les méthodes les plus performantes de traitement du DM. Ce drainage présente un problème environnemental majeur, surtout s'il s'agit de fortes contaminations, à cause de ses impacts très néfastes sur la faune, la flore et sur la santé humaine (Bejan et Bunce, 2015; Oncel et al., 2013). Une panoplie de méthodes de traitement conventionnelles actives ou passives a été utilisée, néanmoins, plusieurs limites leur sont associées surtout pour le traitement de fortes contaminations. Les méthodes actives impliquent des coûts d'opération élevés et ne sont pas adaptées pour la restauration des sites miniers fermés et/ou abandonnés (Murdock et al., 1994), tandis que les méthodes passives ont montré des efficacités peu satisfaisantes en ce qui concerne le traitement de fortes contaminations (Genty, 2012; Neculita et al., 2008; Potvin, 2009). La recherche vise ainsi l'émergence de technologies prometteuses qui permettront de traiter une large gamme de qualités de DM, tout en étant le plus économique possible. Parmi ces technologies figurent les procédés bio-électrochimiques (ex. électrocoagulation et PCM). Ces deux procédés présentent l'avantage d'utiliser l'électricité comme source principale pour leur fonctionnement et sont donc avantageux, surtout pour les pays où le coût d'électricité est concurrentiel par rapport à d'autres matériaux. Il sera donc crucial d'évaluer comparativement la performance de ces deux procédés en termes d'efficacité d'enlèvement des contaminants contenus dans le DM ainsi que les coûts d'opération, d'où l'intérêt de cette étude d'identifier la meilleure alternative pour le traitement du DM fortement contaminé.

Au cours de ces dernières années, la PCM a été utilisée pour l'enlèvement des métaux en raison de leur efficacité de traitement, leur capacité à produire de l'énergie ainsi que la production de boues plus stables et faciles à gérer que les autres systèmes conventionnels de traitement (Cheng et al., 2007; You et Han, 2016). En effet, la PCM présente un système qui peut assurer la conversion de la matière organique en énergie électrique en utilisant la catalyse bactérienne (Ieropoulos et al., 2013). Il a également été montré que la PCM peut être utilisée pour traiter du DMA et produire à la fois de l'électricité (Cheng et al. 2011). Néanmoins, une des limites de la PCM est la disponibilité et la mobilité des protons $H^+$ en provenance de l'anode, ce qui a pour conséquence de diminuer

l'énergie produite et par la suite l'arrêt du système. Pour surmonter ce problème, il a été convenu dans ce projet d'utiliser le DMA comme catholyte d'une PCM. L'excès d'ions hydrogène ($H^+$) provenant de l'acidité du DMA pourrait être consommé pour favoriser la réaction de production de l'eau dans le compartiment cathodique. Ceci a pour conséquence d'augmenter l'énergie produite, ainsi, le DMA peut fournir les protons et être traité en même temps.

Il est à noter que les travaux sur la PCM ont été effectués avant l'initiation de ce projet de recherche suivant deux stages au sein de notre équipe. Les premiers travaux visaient à traiter un DMA fortement contaminé en fer (500 mg/L) et de déterminer les conditions opératoires optimales pour une meilleure efficacité de traitement. Les résultats de ces travaux ont été présentés dans le Chapitre 3 lors de sa comparaison avec le procédé d'électrocoagulation. Les travaux qui ont suivi visaient à évaluer l'efficacité de la PCM à traiter des concentrations en fer plus importantes (750 mg/L et 1 000 mg/L). Les résultats de cette étude ont montré que la PCM détenait une capacité à neutraliser le pH et à enlever efficacement le Fe (99 %) pour les plus fortes concentrations (1 000 mg/L), avec une génération d'une puissance maximale de 4,14 mW et d'un voltage de 39 mV aux bornes d'une résistance de 5,8 ±0,5 Ω avec une concentration de 1 000 mg/L d'acétate de sodium. Contrairement au travail précédent où la concentration du substrat (acétate de sodium) a influencé l'efficacité du système, ces derniers essais ont montré que la concentration du substrat n'as pas d'impact sur les performances électriques. Cependant, la force électromotrice et la puissance maximale augmentent avec l'augmentation de la concentration en Fe. Il convient également de souligner que l'électricité produite serait en mesure de compenser une partie des coûts de traitement si le volume du DMA traité était plus important.

Pour l'électrocoagulation, le choix de cette méthode a été porté sur son efficacité à traiter les métaux, les métalloïdes et/ou les sulfates contenus dans différents rejets industriels incluant les DM. Il s'agit d'un système dont la configuration est peu complexe, nécessitant seulement des électrodes et une source d'électricité. Elle demande peu ou pas d'ajout de produits chimiques, ce qui limite donc la production d'une salinité résiduelle. De plus, elle produit moins de quantité de boues faciles à gérer (en raison de leur forte concentration en hydroxydes et en oxydes) que les procédés conventionnels (Da Silva Ribeiro et al., 2019). Elle permet également de diminuer la toxicité liée à la présence des métaux et/ou sulfates contenus dans les DM (Carreño et al., 2018; Radić et al., 2014).

## 8.2 Choix de la qualité du DM à traiter

Les qualités de DM choisies au cours de ce projet sont en lien avec le contexte géologique du Québec et plus précisément de la région de l'Abitibi-Témiscamingue. En effet, au cours des dernières années, la hausse du prix de plusieurs métaux, en particulier celui de l'or, a stimulé l'activité minière sur le territoire. Cette région compte de nombreux sites miniers, susceptibles de générer des problématiques environnementales significatives lors de l'exploitation de nombreux gisements de métaux précieux et usuels tels que l'or, le cuivre, l'argent, le nickel, le zinc. En effet, l'exploitation minière en plein essor cause la génération de différentes qualités de DM dont la plupart sont caractérisées par de fortes contaminations en métaux/métalloïdes (spécialement en fer) et en sulfates. Le projet consiste en effet à traiter différentes qualités de DM fortement contaminés afin d'évaluer l'efficacité du système d'électrocoagulation. Ces DM sont d'origine synthétique et réelle. Pour ce faire, en premier lieu la qualité du DM choisi pour être traité correspond à la même qualité du DM utilisé pour les essais expérimentaux effectués avec la PCM. Il s'agit d'un DMA synthétique fortement contaminé en fer (500 mg/L), préparé à partir de l'électrolyte de $FeCl_3$, afin de permettre une meilleure comparaison de la performance des deux procédés (PCM vs électrocoagulation). Le traitement de ce DMA a fait l'objet des résultats présentés dans le Chapitre 3 (Article 1) et qui a montré que l'électrocoagulation s'avère être le meilleur procédé à utiliser pour le traitement d'une telle qualité par rapport à la PCM en termes d'efficacité d'enlèvement, de temps de réaction et de coûts d'opération. Pour la suite du projet, une qualité semblable de DMA a été utilisée mais tout en employant un autre électrolyte, celui du $Fe_2(SO_4)_3.7H_2O$. Ce choix est basé sur le rajout d'une forte concentration en sulfate au DM pour évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter en même temps le fer et les sulfates, deux contaminants majeurs communs aux DM de la région. En effet, le DMA a été caractérisé par un pH de 2,6 ainsi qu'une concentration de 500 et 1 280 mg/L pour le fer et les sulfates, respectivement. Finalement, des DM réels issus de mines d'or exploitées dans le nord du Québec ont été utilisés. Ces DM ont été échantillonnés à la sortie de la station d'épuration ou à l'étang de décantation. Ils présentent des DMN fortement contaminés en sulfates. En effet, l'un de ces effluents était initialement un DMA qui a été préalablement prétraité par ajout de $Na_2CO_3$. Ces DMN sont caractérisés par des pH : 6,9-7,5; des concentrations de fer variant de 40 à 70 mg/L et des concentrations de sulfates variant de 1 280 à 2 870 mg/L. Le choix de ces DMN réels était dans le but de s'approcher des qualités de

DM synthétiques utilisés lors de leur traitement par le procédé d'électrocoagulation combiné avec un système de prétraitement chimique par la chaux hydratée ou la BHD synthétique ou réelle et qui donnent lieu à des DM neutres fortement contaminés en sulfates. Ceci a permis une meilleure évaluation de l'effet de la combinaison de l'électrocoagulation à un système de traitement chimique conventionnel sur l'efficacité du système de traitement.

## 8.3 Effet des conditions opératoires sur l'efficacité du traitement par électrocoagulation

Dans la littérature, il a été montré que l'efficacité de traitement du DM par le procédé d'électrocoagulation dépend fortement de plusieurs conditions opératoires. Dans cette section, une brève discussion sur les conditions les plus communes, à savoir le matériau des électrodes, la configuration du réacteur, le nombre des électrodes, la distance inter-électrodes, la densité de courant ainsi que le temps de la réaction, sera fournie.

### 8.3.1 Effet du matériau des électrodes

Les électrodes qui ont été testées lors de ce projet sont des électrodes de fer et d'aluminium. Ces deux matériaux sont considérés comme les plus communs à utiliser dans les procédés électrochimiques en général et dans l'électrocoagulation plus spécifiquement. Ceci est dû à la disponibilité de tels matériaux à travers le monde, leur faible coût, leurs efficacités d'enlèvement de différents contaminants ainsi que leurs valences de cations élevées (Barışçı et Turkay, 2016; Deghles et Kurt, 2016; Hussin et Aroua, 2017). Dans ce projet, la comparaison de ces deux matériaux pour le traitement de DM fortement contaminés en fer et/ou en sulfates a montré que les électrodes de fer sont plus efficaces que les électrodes d'aluminium en termes d'efficacité d'enlèvement du fer sous les mêmes conditions opératoires. Ils respectent ainsi de respecter les normes de rejets canadiennes pour le pH (6,0-9,5) (Directive 019, 2012 et REMMMD, 2019). En effet, seulement 50 ± 2% de Fe ont été enlevés lors de l'utilisation d'électrodes d'aluminium par rapport à un enlèvement total avec des électrodes de fer après 60 min de traitement à 400 mA. Il est néanmoins important de noter que le pH reste inférieur aux normes de rejets lors de l'utilisation des électrodes d'aluminium (pH < 5,4). En ce qui concerne l'enlèvement des sulfates, il a été montré que les électrodes d'aluminium sont plus efficaces. En effet, plus de 60% du $SO_4^{2-}$ initial

et 94% du fer ont été enlevés avec des électrodes de fer vs 93% pour le $SO_4^{2-}$ et 55% pour le Fe avec des électrodes d'aluminium après 60 min à 500 mA. Ceci permet de conclure que dépendemment de la qualité du DM à traiter et des contaminants présents, l'efficacité du traitement peut varier. Par contre, il faut signaler qu'une correction de pH de l'effluent final est nécessaire avec les électrodes d'aluminium, ce qui limite leurs utilisations.

### 8.3.2 Effet de la configuration du réacteur d'électrocoagulation

Dans la littérature, il a été montré que la configuration bipolaire où seulement les électrodes externes seront liées au générateur d'électricité est moins complexe que la configuration monopolaire (nécessitant la connexion de toutes les électrodes). Néanmoins, tout dépendamment du matériau d'électrodes utilisées, l'efficacité du système peut différer selon la configuration. En effet, les électrodes d'aluminium ont montré une meilleure efficacité de traitement avec le mode bipolaire, tandis qu'avec les électrodes de fer, la configuration monopolaire est largement préférable (Nariyan et al., 2018). Dans ce projet, des essais préliminaires réalisés et présentés dans le Chapitre 5, visant à évaluer l'effet du nombre d'électrodes sur l'efficacité de l'électrocoagulation, ont été effectués préalablement avec une configuration bipolaire malgré l'utilisation des électrodes de fer. Ce choix est fait exprès à cause de la non-possibilité de l'utilisation de la configuration monoplaire pour un nombre d'électrodes supérieur à 4 (puisque la source d'énergie est limitée à fournir un maximum de 10 A). Cependant, pour le reste des essais effectués seulement avec deux électrodes, la configuration monopolaire a été utilisée systématiquement.

### 8.3.3 Effet du nombre d'électrodes

Selon la littérature, un nombre important d'électrodes pourrait aboutir dans certains cas à de meilleures efficacités de traitement. Néanmoins, dans ce projet, il a été montré que l'efficacité du système diminue tout en augmentant le nombre d'électrodes. Ceci a été attribué à l'augmentation de l'électro-dissolution des anodes sacrificielles, qui dans ce cas, rajoute un surplus de la contamination par le fer. Il s'agit donc d'une charge de contaminant cible supplémentaire qui doit être traitée dans un temps de réaction relativement court, ce qui a pour conséquence de limiter l'efficacité du traitement. Le choix d'un nombre minimal d'électrodes de fer, soit deux électrodes, a donc été effectué.

### 8.3.4 Effet de la distance inter-électrodes

La distance inter-électrodes présente un paramètre opératoire très important lors de l'utilisation du procédé d'électrocoagulation. En effet, la diminution de cette distance permet non seulement de gagner en termes de volume de réacteur, et donc de coûts d'opération, mais également de diminuer la nécessité de rajouter du sel dans la solution, voire de l'éliminer totalement, pour s'opposer à la résistance ohmique à l'intérieur de la cellule. Les résultats présentés dans le Chapitre 4 ont effectivement était en concordance avec ceux de la littérature et qui ont prouvé que la plus courte distance entre les électrodes (0,5 cm) permet d'atteindre de meilleures efficacités de traitement par rapport aux distances plus importantes (80,1% et 69,9% à 0,5 cm vs 49,9% et 24,1% à 4 cm après 360 min, pour l'enlèvement des sulfates et du fer, respectivement).

### 8.3.5 Effet de la densité de courant

Les essais préliminaires présentés dans le Chapitre 3 ont permis de sélectionner l'intensité de courant optimale (500 mA) pour l'enlèvement du fer à partir d'un DMA synthétique fortement contaminé en fer parmi 5 intensités de courant testées (100, 200, 300, 400 et 500 mA). Cette intensité a permis un enlèvement total de fer au bout de 60 min. Selon les dimensions des électrodes utilisées, cette intensité correspond à 19 mA/cm$^2$. Lors de l'utilisation d'un autre DMA synthétique fortement contaminé en fer et en sulfate, cette densité de courant a été testée comparativement avec d'autres densités beaucoup plus importantes (91 mA/cm$^2$) (résultats non pas été présentés) et a permis de conclure qu'elle présente la valeur optimale pour un traitement efficace des sulfates pendant 120 min (58,6 % vs 56.9%, pour 19 et 91 mA/cm$^2$, respectivement) et économe (>4 fois moins cher). De plus la valeur de densité de courant choisi pour le reste des essais (19-20 mA/cm$^2$) présente une valeur moyenne des densités utilisées dans la littérature pour le traitement des DM fortement contaminés en fer et /ou en sulfates.

### 8.3.6 Effet de temps de réaction

Le temps de réaction présente également un paramètre crucial surtout pour une éventuelle installation du système d'électrocoagulation à grande échelle. Il permet en effet de déterminer le volume de réacteur et par conséquent le coût d'installation et d'opération. Dans ce projet, le temps de réaction choisi lors du traitement des DM synthétiques variait de 15 min à 600 min. Ceci a été

effectué afin d'atteindre les efficacités maximales d'enlèvement du fer/et ou de sulfate en guise d'une meilleure estimation de la performance du système. Cependant, pour les essais effectués avec les DM réels, un maximum de 120 min de temps de réaction a été choisi pour permettre une meilleure évaluation de la performance du système pour le traitement de fortes contaminations de sulfates avec le moindre coût possible, surtout après avoir remarqué que l'efficacité du système varie faiblement avec l'augmentation du temps de réaction. Ce qui cause donc des coûts d'opérations supplémentaires sans forcément gagner trop en efficacité.

## 8.4 Enlèvement du fer et des sulfates par électrocoagulation

Comme a été mentionné dans les chapitres précédents (4 et 6), l'électrocoagulation permet l'enlèvement du fer par différents mécanismes dont la précipitation sous forme d'oxydes / hydroxydes métalliques. L'analyse minéralogique des solides obtenus à la suite des essais montrent en effet la présence de tels précipités et montre l'occurrence de la co-précipitation. De plus, à la fin de chaque essai, l'observation visuelle de la cathode montre la présence d'un dépôt à sa surface. Ceci permet de déduire la présence du mécanisme d'électrodéposition. Ainsi, une pesée permet de déterminer la quantité de solide déposée et un bilan de masse permet d'estimer la contribution de ce mécanisme par rapport aux autres (Éq. 8.1).

$$M_{Totale} = M_{d\text{précipite}} + M_{\text{co-précipitée}} + M_{déposée} \quad (2.18)$$

À petite échelle, pour les conditions opératoires optimales (2 électrodes de fer, 400 mA et 60 min), le mécanisme d'électrodéposition contribue par 20% à l'enlèvement du fer tandis-que les procédés de précipitation et co-précipitation contribuent de 80%.

Quant aux sulfates, il a été montré que son enlèvement à partir des DMA est plus important que celui dans les DMN (13 vs 6%) pour une même concentration initiale de sulfates, soit 1.3 g/L. Ceci pourra confirmer l'effet de pH sur les mécanismes l'enlèvement de ce type d'ions. En effet à pH acide, les sulfates peuvent être enlevés par précipitation avec les ions métalliques, suite aux forces électrostatique de surface et encore par coagulation suite à la dissolution anodique des électrodes sacrificielles. À ces deux mécanismes dominants, peut se rajouter le mécanisme d'adsorption une fois les précipités d'oxydes/hydroxydes métalliques commencent à être formés. Néanmoins, à pH neutre, seul le mécanisme d'adsorption peut servir à enlever les sulfates.

Une modélisation via le logiciel Visual MINTEQ permet d'estimer les différentes formes des solides qui peuvent être produits, suite au traitement par électrocoagulation. Il présente en effet, un modèle d'équilibre chimique pour le calcul de la spéciation des métaux, des équilibres de solubilité, de sorption etc. Par conséquence, ce logiciel nous permettre de statuer sur les différents mécanismes impliqués dans le traitement des effluents miniers fortement contaminés par électrocoagulation.

## 8.5 Effet de la concentration sur le traitement des effluents miniers par électrocoagulation

Différentes concentrations d'effluents miniers (synthétiques et réels) ont été utilisés dans ce projet afin d'en déduire leur effet sur l'efficacité du procédé de traitement. Les résultats ont montré ainsi des meilleurs pourcentages d'enlèvement des sulfates pour les plus faibles concentrations (Effluents synthétiques : 37% pour 1,3 g/L vs 13% pour 4,9 g/L après 45 min; effluents réels : 8% pour 1.3 g/L vs 6% pour 2.9 g/L après 30 min). Néanmoins, il est à noter que l'enlèvement (mg/L) est meilleur pour les concentrations les plus élevées (effluents synthétiques : 0.48 de 1.3 g/L et 0.64 de 4.9 g/L; effluents réels : 0.1 g/L pour1.3 g/L et 0.2g/L pour 2.9 g/L). Ceci permet de déduire que l'enlèvement devient de plus en plus difficile lorsque la concentration diminue et peut nécessiter un système de polissage pour compléter le traitement.

## 8.6 Effet de la combinaison de l'électrocoagulation à un système de prétraitement chimique

Dans ce projet, nous visons essentiellement à évaluer l'efficacité du système d'électrocoagulation seul ou combiné à un traitement chimique pour traiter les fortes contaminations en métaux et en sulfates contenus dans différentes qualités de DM. Étant donné que l'enlèvement du fer n'était pas problématique, un intérêt spécial a été porté pour le traitement des sulfates, qui se caractérisent par leur forte solubilité et leur difficulté d'enlèvement. Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour le traitement des sulfates comme le traitement par BHD, filtration membranaire, échange ionique, etc. Néanmoins, ces procédés possèdent plusieurs inconvénients tels que la limite de solubilité du gypse rencontrée dans la BHD et la formation de la saumure et de la salinité résiduelle rencontrées dans les procédés membranaires. Il est à noter que la solubilité du gypse est

déterminée à partir de la constante d'équilibre K et qui présente le produit de solubilité exprimé en fonction de l'activité des espèces ioniques considérées comme références (e.g. $Ca^{2+}$ et $SO_4^{2-}$ pour le gypse). Ce produit dépend également des conditions de température et de pressions. En effet, dans les conditions normales (0 °C et 1 atm), la solubilité du gypse dans l'eau pure est de 2 230 mg/L) soit une concentration en $Ca^{2+}$ et de $SO_4^{2-}$ de 520 et 1 250 mg/L. Cette solubilité varie avec la force ionique de la solution utilisée. L'électrocoagulation représente alors une alternative prometteuse pour le traitement de ce type de contaminant. Néanmoins, il a été montré que ce procédé présente des efficacités faibles lorsqu'il est utilisé seul, d'où la nécessité de sa combinaison avec un autre système de traitement chimique, surtout pour les fortes contaminations. Dans ce projet, trois alternatives ont été testées, à savoir le traitement chimique par l'ajout de la chaux hydratée et de BHD. Les résultats ont montré qu'effectivement, l'électrocoagulation seule a permis un enlèvement faible des sulfates à partir de concentrations > 3 000 mg/L. En effet, seulement 2,7 et 5,4% des sulfates initialement présents ont été enlevés à 30 et 120 minutes, respectivement, à 20 $mA/cm^2$. Compte tenu de ces résultats, il convient de noter que l'électrocoagulation exige une combinaison avec l'une des méthodes de traitement conventionnel pour améliorer l'efficacité d'enlèvement des sulfates. Une comparaison des trois alternatives de traitement chimiques seules a été préalablement effectuée et les résultats ont montré un enlèvement de sulfates de 16%, de 44,8% avec la précipitation chimique à l'aide de $Ca(OH)_2$ et de BHD, respectivement, à partir d'une concentration initiale de sulfates de 5 000 mg/L. Une évaluation comparative a ensuite été effectuée pour statuer sur la méthode de traitement chimique la plus efficace avec laquelle l'électrocoagulation sera combinée pour le traitement de DM fortement contaminés en sulfates. Les résultats ont ainsi montré une meilleure efficacité d'enlèvement des sulfates suite à la combinaison de l'électrocoagulation au traitement chimique avec $Ca(OH)_2$ (56% d'enlèvement par $Ca(OH)_2$ vs 52% avec traitement chimique par BHD) après 120 min de post-traitement par électrocoagulation. Étant donné le faible écart entre les efficacités des trois méthodes de traitement chimique, la BHD est préférée, surtout si elle est produite industriellement, pour plusieurs raisons, à savoir : (1) une meilleure gestion des boues industrielles formées par réutilisation pour le traitement chimique, (2) un gain de traitement dû essentiellement à sa composition variable et riche en éléments et (3) un gain en termes de réduction des coûts d'exploitation supplémentaires liés à l'utilisation de produits chimiques ajoutés.

## 8.7 Évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation à traiter la toxicité associée à la salinité sulfatée via les organismes *D. magna* et *D. pulex*

Dans plusieurs pays du monde, le contrôle de la qualité des effluents est toujours effectué par des analyses physiques et chimiques. Malgré le degré de détails que ces analyses peuvent fournir, elles sont limitées pour une évaluation précise et ciblée. L'analyse toxicologique présente donc un outil complémentaire qui permet de mieux évaluer l'efficacité du système de traitement. Très peu d'études se sont intéressées à l'évaluation de la toxicité des DM pour les organismes aquatiques après traitement par électrocoagulation (Radić et al., 2014). Dans cette section, une brève discussion sur l'efficacité de ce système de traitement pour traiter la toxicité associée à la salinité sulfatée des DM réels sur deux types de daphnies (*D. magna* et *D. pulex*) sera présentée. En effet, deux effluents réels issus de l'activité des mines d'or fortement contaminés en sulfates ont fait l'objet d'une évaluation de leur potentiel de toxicité avant et après traitement par électrocoagulation (deux électrodes en fer, 30 minutes à 20 $mA/cm^2$) a été réalisée en utilisant différentes eaux de dilution : une synthétique provenant du laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) et quatre eaux de surfaces de différentes lithologies provenant du nord du Québec (sites 1, 2, 3 et 4). Les résultats obtenus ont montré que les *D. pulex* présentent une plus forte sensibilité par rapport à la *D. magna* pour les effluents traités ou non traités ou même pour les eaux de dilutions utilisées. Ces résultats pourraient probablement être attribués en partie à la taille des deux espèces. En effet, *D. magna* (2-5 mm) est presque deux fois plus grande que *D. pulex* (1,1-3,5 mm) (Shaw, 2006). De plus, la dureté de l'eau représente un autre paramètre à ne pas exclure pour expliquer ces résultats. En effet, lors des tests toxicologiques réalisés avec *D. magna,* la dureté de l'eau a initialement été corrigée entre 160 et 180 mg/L $CaCO_3$. Cependant, avec *D. pulex*, l'eau a été utilisée telle quelle avec une dureté comprise entre 50 et 100 mg/L de $CaCO_3$. Il a également été montré que seule l'eau de surface du site 4 était toxique pour *D. pulex* (> 35% de mortalité et d'immobilité) alors que toutes les eaux de dilution étaient néanmoins non toxiques pour *D. magna*. Cette eau est caractérisée par une dureté légèrement supérieure à celles des autres eaux de dilutions naturelles (63 mg/L $CaCO_3$ vs 38, 29 et 37 mg/L $CaCO_3$ pour les sites 2, 3 et 4, respectivement).

En comparant les résultats des essais de toxicité sur les deux effluents 1 et 2 avant traitement, il a été constaté une toxicité plus significative avec l'effluent le plus contaminé initialement (2). En effet, sa conductivité électrique était >2 fois supérieure à celle de l'effluent 1 (5160 vs 2207 µS/cm). Dans la littérature, il a été rapporté qu'une augmentation de la salinité engendre une toxicité plus importante en raison de la variation de la force ionique, ainsi qu'aux effets osmotiques directs sur les organismes (Semsari 2001).

Quant à l'effet du traitement, une toxicité plus élevée a été observée pour *D. magna* dans les effluents traités que dans les effluents non traités (effluent 2 traité : $CL_{50}$ : 36 et $CE_{50}$ : 32% v/v vs non traité: $CL_{50}$ et $CE_{50}$ >100% v/v ; effluent 1 traité : $CL_{50}$ et $CE_{50}$ >100% v/v vs non traité: pas de toxicité). Pour *D. pulex*, seulement l'effluent 2 (le plus contaminé en sulfates : 2780 mg/L) a été toxique après son traitement par électrocoagulation (64% vs 31% d'immobilité et 41% vs 19% de mortalité, pour DM non traité et traité, respectivement). Selon les analyses physico-chimiques effectuées après le traitement, il y a eu une légère diminution des concentrations de tous les éléments chimiques initialement présents dans l'eau, y compris les sulfates. La raison de l'augmentation de la toxicité reste inconnue. Un effet contraire a été observé avec l'effluent 1 (1280 mg/L de sulfates), où la toxicité du DM a disparu avec *D. pulex* après son traitement par électrocoagulation avec l'eau de dilution du site 1 ($CL_{50}$ et $CE_{50}$ variant de > 100% v/v pour DM non traité à aucun effet létal et aucune immobilité pour DM traité). Ceci pourrait s'expliquer par un effet protecteur exercé par les composants des eaux de surface contre la toxicité des éléments du DM traité. En effet, les concentrations légèrement plus élevées de Ca (12,8 vs 9,6 et 9,8 pour les sites 1 vs 2 et 3, respectivement) pourraient probablement expliquer ce comportement car elles peuvent concurrencer les métaux et réduire leur disponibilité pour les espèces de daphnie (Semsari, 2001). De plus, le rapport Ca:Mg plus élevé dans le site 1 (9) comparativement au site 2 (7,3) ; site 3 (3,3) et site 4 (3,4) pourrait expliquer ce résultat, puisque l'augmentation de ce ratio entraîne une réduction de la toxicité chez les daphnies (Davies 2006).

L'effet de dilution a montré des résultats contradictoires, en particulier avec les *D. pulex* où certaines concentrations plus faibles ont montré un effet plus toxique que les concentrations élevées. Cela pourrait être attribué à l'interférence physiologique de l'espèce avec les éléments chimiques présents dans les eaux de dilution.

D'après les résultats de la présente étude, malgré sa capacité de diminuer la salinité (>7,5%), l'électrocoagulation peut rajouter de la toxicité aux effluents traités. Il est donc judicieux de passer, en plus des analyses physico-chimiques, par les essais de toxicité afin de statuer sur l'efficacité de la méthode de traitement. De plus, il est nécessaire de réaliser les essais de toxicité en utilisant les eaux naturelles, surtout celles les proches des sites miniers, comme eaux de dilution afin de s'assurer de leur conformité environnementale pour la vie aquatique. Il est également recommandé d'utiliser certaines procédures/outils (p. ex. TIE) pour mieux s'attaquer à la source potentielle de contaminants. La biodisponibilité, y compris les modèles géochimiques, pourrait également être utilisée pour mieux comprendre la réaction des espèces à la contamination.

# CHAPITRE 9 : CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Dans le contexte géologique canadien, l'activité minière est en actuelle effervescence surtout dans la province de Québec et plus précisément dans la région de l'Abitibi-Témiscamingue. Cette région est riche d'une histoire minière avec plus de 170 mines en exploitation ou ayant été exploitées. Ceci a pour conséquence d'enrichir l'économie du pays mais également de produire différentes qualités de DM capables de générer de la salinité sulfatée et des métaux/métalloïdes en solution. Ceci a pour conséquence d'augmenter la toxicité des milieux récepteurs et d'affecter la faune, la flore et la santé humaine. De ce fait, la législation provinciale et fédérale devient de plus en plus sévère quant aux normes de rejets exigeant ainsi aux industries minières un choix judicieux de la méthode de traitement.

Les procédés électrochimiques se sont avérés efficaces pour le traitement d'une large variété de contaminants incluant les métaux lourds, les métalloïdes et les sulfates ainsi que la neutralisation de l'acidité associée au DMA. Elles sont considérées comme des technologies prometteuses pour le traitement des eaux minières par rapport aux procédés conventionnels. Néanmoins, leurs efficacités pour le traitement des DM fortement contaminés en fer et/ou en sulfates ainsi que pour le traitement de la toxicité associée à la salinité sulfatée ont été très peu répertoriée. L'électrocoagulation semble être compétitive par rapport aux autres techniques mais son applicabilité doit être encore testée en identifiant les paramètres opératoires optimums qui peuvent largement influencer sa performance et sa rentabilité.

L'objectif général du présent projet visait à améliorer les connaissances quant à l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de fortes contaminations en métaux (fer) ainsi que de la salinité sulfatée contenus dans différentes qualités de DM. L'approche proposée pour atteindre cet objectif consistait à évaluer différents paramètres opératoires susceptibles d'influencer l'efficacité de l'électrocoagulation surtout pour l'enlèvement du fer et des sulfates afin de sélectionner les conditions optimales permettant un meilleur traitement de la forte contamination en termes d'enlèvement des contaminants ainsi que du traitement de la toxicité associée à la salinité sulfatée. Ainsi, 1'approche de recherche proposée était subdivisée en trois étapes:

1- L'étude comparative de la performance de l'électrocoagulation et de la PCM pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer pour statuer sur la meilleure méthode de traitement. Cette étape comprenait l'examen de l'influence de certains paramètres opératoires de l'électrocoagulation (matériau des électrodes, densité de courant et temps de réaction) et de la PCM (concentration du substrat) à l'aide d'essais en mode batch, ainsi que l'évaluation économique des deux méthodes (coûts d'opération). La méthode la plus performante est utilisée dans le reste du projet.

2- L'évaluation de l'effet de la qualité du DM à traiter (DMA fortement contaminé en fer (500 mg/L) et en sulfates (1 280 mg/L)), ainsi que d'autres paramètres de fonctionnement (ex. nombre des électrodes et distance inter-électrodes) sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour l'enlèvement du fer et des sulfates. Cette étape a été réalisée en utilisant deux cellules à l'échelle laboratoire (volume de travail de 0,25 L) et au pilote de laboratoire (volume de travail de 3,3 L).

3- L'évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation, seule ou combinée à un système de traitement chimique, pour le traitement des DMN synthétiques et réels fortement contaminés en sulfates (>1 300 mg/L). Cette étape consistait à utiliser deux alternatives de traitement chimique ($Ca(OH)_2$, et BHD préparée au laboratoire) avant et après combinaison avec l'électrocoagulation.

4- L'analyse de l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de la toxicité associée à la salinité sulfatée des DM réels avant et après traitement sur deux espèces de daphnies les plus communes (*D. magna* et *D. pulex*). Cette étape a été réalisée via des essais toxicologiques étudiant les critères de mortalité et d'immobilisation en utilisant une variante de cinq eaux de dilutions (une synthétique et quatre réelles).

Les résultats obtenus suite à ces travaux ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'électrocoagulation est plus performante par rapport à la PCM pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer en termes de durée de traitement (minutes vs jours) et de coûts d'opération (0,56 vs 2731 $\$/m^3$), bien que les efficacités de neutralisation de l'acidité (pH : 7,7-7,8) et d'enlèvement sont semblables (> 99 % d'enlèvement du fer);

- L'électrocoagulation seule présente des efficacités limitées ne dépassant pas 6 % pour le traitement de DMN fortement contaminés en sulfates (> 3 000 mg/L);
- La BHD représente la meilleure alternative de traitement chimique de DMN fortement contaminés en sulfates (5 000 mg/L) par rapport à la $Ca(OH)_2$ en termes d'efficacité d'enlèvement (44,8 % vs 16,6 % avec $Ca(OH)_2$).
- La combinaison de l'électrocoagulation (post-traitement) au traitement chimique par la BHD améliore l'efficacité d'enlèvement des sulfates (51 %) au bout de 120 min à une densité de courant de 20 $mA/cm^2$;
- L'électrocoagulation comme post-traitement présente une faible efficacité d'enlèvement de sulfates à partir des DMN réels fortement contaminés en sulfates (8 et 6 % pour des concentrations de 1 280 et 2 870 mg/L, respectivement) après 30 min de traitement, mais cette technologie permet de descendre en bas de la limite de solubilité du gypse, ce que le procédé BHD est incapable de faire;
- La toxicité du DMN réel caractérisé par une concentration initiale de sulfates de 1 280 mg/L a disparu avec *D. pulex* après son traitement par électrocoagulation ($CL_{50}$ et $CE_{50}$ variant de > 100 % v/v pour DMN non traité à aucun effet létal et aucune immobilité pour DMN traité);
- La toxicité du DMN réel avec une concentration initiale de sulfates de 2 870 mg/L est plus élevée après traitement par électrocoagulation, en particulier pour *D. pulex* (64 % vs 31 d'immobilité et 41 vs 19 % de mortalité, pour DMN non traité et traité, respectivement);
- La *D. pulex* est plus sensible à la toxicité associée à la salinité sulfatée que la *D. magna* pour les DMN traités ou non traités ou même pour les eaux de dilutions utilisées.

## 9.1 Recommandations

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse ont permis d'atteindre les objectifs visés et d'améliorer les connaissances quant à l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de DM synthétiques ou réels fortement contaminés en fer et/ou en sulfates ainsi qu'au traitement de la

toxicité associée à la salinité sulfatée. La méthodologie employée dans le cadre de ces travaux a permis de déterminer les paramètres opératoires optimaux pour le traitement de telles qualités de DM et d'analyser leurs toxicités aquatiques.

L'originalité de ce travail réside dans l'évaluation de l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement de la toxicité associée à la salinité sulfatée de DMN réels fortement contaminés en sulfates sur les deux espèces de daphnies les plus communes (*D. magna* et *D. pulex*) dans le contexte canadien. Cette étude a permis d'améliorer les connaissances quant à la performance d'un tel traitement électrochimique pour les fortes contaminations de DM.

À la lumière des résultats obtenus dans le cadre de cette étude, il est recommandé de :

- Étudier l'efficacité du système à plus grande échelle et via des essais en continu;
- Optimiser le traitement par électrocoagulation en incluant d'autres paramètres opératoires pouvant influencer son efficacité, notamment en climat nordique (ex. température);
- Opter pour la combinaison de l'électrocoagulation à d'autres systèmes (de polissage) afin de réduire la salinité sulfatée avant de procéder aux essais toxicologiques;
- Opter pour le prétraitement des DMN réels fortement contaminés permettant d'augmenter l'efficacité du système pour l'enlèvement des sulfates ainsi que la toxicité qui y est associée;
- Évaluer la toxicité de différentes autres qualités de DM (moyennement ou faiblement contaminé) avant et après le traitement par électrocoagulation;
- Élargir les tests toxicologiques sur d'autres organismes aquatiques exigés par la législation canadienne;
- Évaluer l'efficacité et les coûts de l'électrocoagulation pour le traitement de différentes qualités du DM à plus grande échelle (e.g. échelle industrielle).

# RÉFÉRENCES

Acheampong, M. A., Meulepas, R. J., & Lens, P. N. (2010). Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, *85*(5), 590-613.

Ahn, Y., & Logan, B. E. (2010). Effectiveness of domestic wastewater treatment using microbial fuel cells at ambient and mesophilic temperatures. *Bioresource Technology*, *101*(2), 469-475.

Akbal, F., & Camcı, S. (2011). Copper, chromium and nickel removal from metal plating wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, *269*(1-3), 214-222.

Al Aji, B., Yavuz, Y., & Koparal, A. S. (2012). Electrocoagulation of heavy metals containing model wastewater using monopolar iron electrodes. *Separation and Purification Technology*, *86*, 248-254.

Ali, H. E. B., Neculita, C. M., Molson, J. W., Maqsoud, A., & Zagury, G. J. (2019). Efficiency of batch biochemical reactors for mine drainage treatment at low temperature and high salinity. *Applied Geochemistry*, *103*, 40-49.

Al-Malack, M. H., & Al-Nowaiser, W. K. (2018). Treatment of synthetic hypersaline produced water employing electrocoagulation-membrane bioreactor (EC-MBR) process and halophilic bacteria. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(2), 2442-2453.

Aoudjehane, M., Rezzouk, M., Kellil, A., Aurelle, Y., & Guigui, C. (2010). Étude comparative de l'électrocoagulation et de la coagulation floculation vis-à-vis de la déstabilisation d'une émulsion d'huile de coupe. *Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Science*, *23*(1), 17-30.

Arnold, M., Gericke, M., & Muhlbauer, R. (2016). Technologies for sulphate removal with valorisation options. In *IMWA2016 Annual Conference: Mining Meets Water–Conflicts and Solutions, Leipzig*, 43, 13-20.

Asselin, M., Drogui, P., Benmoussa, H., & Blais, J. F. (2008). Effectiveness of electrocoagulation process in removing organic compounds from slaughterhouse wastewater using monopolar and bipolar electrolytic cells. *Chemosphere*, *72*(11), 1727-1733.

Association minière du Canada. (2017). Faits et chiffre de l'industrie minière au Canada, https://mining.ca/sites/default/files/documents/Faits-et-chiffres-2017.pdf, pp 112.

Aziz, A. R. A., Asaithambi, P., & Daud, W. M. A. B. W. (2016). Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection*, *99*, 227-235.

Azwar, M. Y., Hussain, M. A., & Abdul-Wahab, A. K. (2014). Development of biohydrogen production by photobiological, fermentation and electrochemical processes: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *31*, 158-173.

Balmer, L., & Foulds, A. (1986). Electroflocculation/electroflotation for the Removal of Oil from Oil-in-water Emulsions. *Filtration & Separation*, *23*(6), 366-370.

Barışçı, S., & Turkay, O. (2016). Domestic greywater treatment by electrocoagulation using hybrid electrode combinations. *Journal of Water Process Engineering*, *10*, 56-66.

Bejan, D., & Bunce, N. J. (2015). Acid mine drainage: electrochemical approaches to prevention and remediation of acidity and toxic metals. *Journal of Applied Electrochemistry*, *45*(12), 1239-1254.

Biffinger, J. C., & Ringeisen, B. R. (2008). Engineering microbial fuels cells: recent patents and new directions. *Recent Patents on Biotechnology*, *2*(3), 150-155.

Brahmi, K., Bouguerra, W., Missaoui, K., Tlili, Z., Elaloui, E., Loungou, M., & Hamrouni, B. (2016). Highly cost-effective and reuse-oriented treatment of cadmium-polluted mining wastewater by electrocoagulation process. *Journal of Environmental Engineering*, *142*(11), 04016061.

Bulletin statistique de l'Abitibi-Témiscamingue (2014). Institut de statistique du Québec, 41. http://www.stat.gouv.qc.ca/statistiques/profils/bulletins/2014/08-Abitibi Temiscamingue.pdf

Butler, B. A., Smith, M. E., Reisman, D. J., & Lazorchak, J. M. (2011). Metal removal efficiency and ecotoxicological assessment of field-scale passive treatment biochemical reactors. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *30*(2), 385-392.

Calvo, L. S., Leclerc, J. P., Tanguy, G., Cames, M. C., Paternotte, G., Valentin, G., Rostan, A., Lapicque, F. (2003). An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. *Environmental Progress*, *22*(1), 57-65.

Carreño, G., Cárdenas, B. G., y Alquiza, M. J. P., Avilés, R. M., Azuara, A. J., & Sánchez, C. D. M. (2018). Sulfate ions removal contained in water from abandoned mines using an electrocoagulation process without recirculation. *Meeting Abstracts* (27), 925-925.

Chamorro, S., Barata, C., Piña, B., Casado, M., Schwarz, A., Sáez, K., & Vidal, G. (2018). Toxicological Analysis of Acid Mine Drainage by Water Quality and Land Use Bioassays. *Mine Water and the Environment*, *37*(1), 88-97.

Chamorro, S., Hernández, V., Monsalvez, E., Becerra, J., Mondaca, M. A., Piña, B., & Vidal, G. (2010). Detection of estrogenic activity from kraft mill effluents by the yeast estrogen screen. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *84*(2), 165-169.

Chamorro, S., López, D., Brito, P., Jarpa, M., Piña, B., & Vidal, G. (2016). Sublethal effects of chlorine-free kraft mill effluents on Daphnia magna. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *97*(6), 843-847.

Chapman, P. M., Bailey, H., & Canaria, E. (2000). Toxicity of total dissolved solids associated with two mine effluents to chironomid larvae and early life stages of rainbow trout. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *19*(1), 210-214.

Chen, G. (2004). Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology*, *38*(1), 11-41.

Chen, X., Chen, G., & Yue, P. L. (2000). Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, *19*(1-2), 65-76.

Cheng, S., Dempsey, B. A., & Logan, B. E. (2007). Electricity generation from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. *Environmental Science & Technology*, *41*(23), 8149-8153.

Cheng, S., Jang, J. H., Dempsey, B. A., & Logan, B. E. (2011). Efficient recovery of nano-sized iron oxide particles from synthetic acid-mine drainage (AMD) water using fuel cell technologies. *Water Research*, *45*(1), 303-307.

Crichton, R. R., Wilmet, S., Legssyer, R., & Ward, R. J. (2002). Molecular and cellular mechanisms of iron homeostasis and toxicity in mammalian cells. *Journal of Inorganic Biochemistry*, *91*(1), 9-18.

Cui, R., Kwak, J. I., & An, Y. J. (2018). Comparative study of the sensitivity of Daphnia galeata and Daphnia magna to heavy metals. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 162, 63-70.

Cyr, J. (2005). Les sites miniers abandonnés au Québec: bilan et perspectives. Symposium 2005 sur l'environnement et les mines, 15-18 mai, Rouyn-Noranda, Canada, 10 pp.

Da Silva Ribeiro, T., Grossi, C. D., Merma, A. G., dos Santos, B. F., & Torem, M. L. (2019). Removal of boron from mining wastewaters by electrocoagulation method: Modelling experimental data using artificial neural networks. *Minerals Engineering*, *131*, 8-13.

Deghles, A., & Kurt, U. (2016). Treatment of tannery wastewater by a hybrid electrocoagulation/electrodialysis process. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 104, 43-50.

Del Ángel, P., Carreño, G., Nava, J. L., Martínez, M. T., & Ortiz, J. (2014). Removal of arsenic and sulfates from an abandoned mine drainage by electrocoagulation. Influence of hydrodynamic and current density. *Int. J. Electrochem. Sci*, *9*, 710-719.

Directive 019 sur l'industrie minière, 2012. Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs. http://www.environnement.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/directive019.pdf (Accès le 01 Juillet 2019).

Do, J. S., & Chen, M. L. (1994). Decolourization of dye-containing solutions by electrocoagulation. *Journal of Applied Electrochemistry*, *24*(8), 785-790.

Dold, B., & Fontboté, L. (2001). Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. *Journal of Geochemical Exploration*, *74*(1-3), 3-55.

Doudoroff, P., & Katz, M. (1953). Critical review of literature on the toxicity of industrial wastes and their components to fish: II. The metals, as salts. *Sewage and Industrial Wastes*, 802-839.

Drogui, P., Meunier, N., Mercier, G., & Blais, J. F. (2011). Removal of $Pb^{2+}$ and $Zn^{2+}$ ions from Acidic Soil Leachate: a comparative study between electrocoagulation, adsorption and chemical precipitation processes. *International Journal of Environment and Waste Management*, *8*(3-4), 241-257.

Elabbas, S., Ouazzani, N., Mandi, L., Berrekhis, F., Perdicakis, M., Pontvianne, S., Pons, M.N., Lapicques, F., & Leclerc, J. P. (2016). Treatment of highly concentrated tannery wastewater using electrocoagulation: influence of the quality of aluminium used for the electrode. *Journal of Hazardous Materials*, *319*, 69-77.

Emamjomeh, M. M., & Sivakumar, M. (2009). Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, *90*(5), 1663-1679.

Environnement canada. (2002). Effets sur l'habitat du poisson : étude de la communauté d'invertébrés benthiques. *Guide technique pour l'étude de suivi des effets sur l'environnement des mines de métaux.* https://www.ec.gc.ca/esee-eem/AEC7C481-D66F-4B9B-BA08-A5DC960CDE5E/COM-1434---Tec-Guide-for-Metal-Mining-Env-Effects-Monitoring_Fr_02.pdf (Accès le 01 Juillet 2019).

Ethier, M. P. (2018). *Évaluation de la performance d'un système de recouvrement monocouche avec nappe surélevée pour la restauration d'un parc à résidus miniers abandonné*. PhD thesis, RIME, UQAT, Rouyn-Noranda, Canada, 456p.

Faulwetter, J. L., Gagnon, V., Sundberg, C., Chazarenc, F., Burr, M. D., Brisson, J., Camper, A. k., & Stein, O. R. (2009). Microbial processes influencing performance of treatment wetlands: a review. *Ecological Engineering*, *35*(6), 987-1004.

Fernando, W. A. M., Ilankoon, I. M. S. K., Syed, T. H., & Yellishetty, M. (2018). Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Minerals Engineering*, *117*, 74-90.

Foudhaili, T., Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Coudert, L., & Lefebvre, O. (2019). Comparative efficiency of microbial fuel cells and electrocoagulation for the treatment of iron-rich acid mine drainage. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(43): 103149.

Gao, P., Chen, X., Shen, F., & Chen, G. (2005). Removal of chromium (VI) from wastewater by combined electrocoagulation–electroflotation without a filter. *Separation and Purification Technology*, *43*(2), 117-123.

Gauthier, C., Couture, P., & Pyle, G. G. (2006). Metal effects on fathead minnows (Pimephales promelas) under field and laboratory conditions. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 63(3), 353-364.

Genty, T. (2012). *Comportement hydro-bio-géo-chimique de systèmes passifs de traitement du drainage minier acide fortement contaminé en fer*. PhD, RIME, UQAT, Rouyn-Noranda, Canada, 270p.

Genty, T., Bussière, B., Paradie, M., & Neculita, C. M. (2016). Passive biochemical treatment of ferriferous mine drainage: Lorraine mine site, Northern Quebec, Canada. In *Proceedings of the International Mine Water Association (IMWA) Conference,* July, Leipzig, Germany, 11-15.

Ghosh, P., Thakur, I. S., & Kaushik, A. (2017). Bioassays for toxicological risk assessment of landfill leachate: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *141*, 259-270.

Gonçalves, A. M. M., Castro, B. B., Pardal, M. A., & Gonçalves, F. (2007). Salinity effects on survival and life history of two freshwater cladocerans (*Daphnia magna* and *Daphnia longispina*). In *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology* (Vol. 43, No. 1, pp. 13-20). EDP Sciences.

Gunsinger, M. R., Ptacek, C. J., Blowes, D. W., & Jambor, J. L. (2006). Evaluation of long-term sulfide oxidation processes within pyrrhotite-rich tailings, Lynn Lake, Manitoba. *Journal of Contaminant Hydrology*, *83*(3-4), 149-170.

HACH, DR 890 Colorimeter procedures manual, PDF. *https://www.hach.com/asset-get.download.jsa?id=7639982259*, 2013 (Accessed 27 Juin 2019).

Hai, T., Wen-Cheng, P., Chang-Feng, C., Jian-Ping, X., & Wen-Jun, H. (2016). Remediation of acid mine drainage based on a novel coupled membrane-free microbial fuel cell with permeable reactive barrier system. *Polish Journal of Environmental Studies*, *25*(1).

Hakizimana, J. N., Gourich, B., Vial, C., Drogui, P., Oumani, A., Naja, J., & Hilali, L. (2016). Assessment of hardness, microorganism and organic matter removal from seawater by electrocoagulation as a pretreatment of desalination by reverse osmosis. *Desalination*, *393*, 90-101.

Hedin, R. S. (2006). The use of measured and calculated acidity values to improve the quality of mine drainage datasets. *Mine Water and the Environment*, *25*(3), 146-152.

Heinlaan, M., Ivask, A., Blinova, I., Dubourguier, H. C., & Kahru, A. (2008). Toxicity of nanosized and bulk ZnO, CuO and $TiO_2$ to bacteria *Vibrio fischeri* and crustaceans *Daphnia magna* and T*hamnocephalus platyurus*. *Chemosphere*, *71*(7), 1308-1316.

Holden, W. (1956). Electrolytic dosing of chemicals. *Proceedings of the Society of Water Treatment and Examination*, 5: 120.

Holt, P. K., Barton, G. W., & Mitchell, C. A. (2005). The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology. *Chemosphere*, *59*(3), 355-367.

Huang, K., Li, Q. W., & Chen, J. (2007). Recovery of copper, nickel and cobalt from acidic pressure leaching solutions of low-grade sulfide flotation concentrates. *Minerals Engineering*, *20*(7), 722-728

Huang, L., & Angelidaki, I. (2008). Effect of humic acids on electricity generation integrated with xylose degradation in microbial fuel cells. *Biotechnology and Bioengineering*, *100*(3), 413-422.

Huang, X., Qu, Y., Cid, C. A., Finke, C., Hoffmann, M. R., Lim, K., & Jiang, S. C. (2016). Electrochemical disinfection of toilet wastewater using wastewater electrolysis cell. *Water Research*, *92*, 164-172.

Ibemenuga, K. N. (2016). Bioaccumulation and toxic effects of some heavy metals in freshwater fishes. *Animal Research International*, *10*(3), 1792-1793.

Irki, S., Ghernaout, D., Naceur, M. W., Alghamdi, A., & Aichouni, M. (2018). Decolorization of methyl orange (MO) by electrocoagulation (EC) using iron electrodes under a magnetic field (MF). II. Effect of connection mode. *World*, *3*(2), 56-64.

Jadhav, S. V., Häyrynen, P., Marathe, K. V., Rathod, V. K., Keiski, R. L., & Yadav, G. D. (2018). Experimental and modeling assessment of sulfate and arsenic removal from mining wastewater by nanofiltration. In *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (Vol.16, No.1).

Jo, E. Y., Park, S. M., Yeo, I. S., Cha, J. D., Lee, J. Y., Kim, Y. H., ... & Park, C. G. (2016). A study on the removal of sulfate and nitrate from the wet scrubber wastewater using electrocoagulation. *Desalination and Water Treatment*, *57*(17), 7833-7840.

Kamaraj, R., & Vasudevan, S. (2015). Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution. *Chemical Engineering Research and Design*, *93*, 522-530.

Kang, S. W., Seo, J., Han, J., Lee, J. S., & Jung, J. (2011). A comparative study of toxicity identification using Daphnia magna and Tigriopus japonicus: Implications of establishing effluent discharge limits in Korea. *Marine Pollution Bulletin*, *63*(5-12), 370-375.

Kaushal, S. S., Groffman, P. M., Likens, G. E., Belt, K. T., Stack, W. P., Kelly, V. R., Band, L. E., & Fisher, G. T. (2005). Increased salinization of fresh water in the northeastern United States. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *102*(38), 13517-13520.

Kim, B. H., Chang, I. S., & Gadd, G. M. (2007). Challenges in microbial fuel cell development and operation. *Applied Microbiology and Biotechnology*, *76*(3), 485.

Kobya, M., & Demirbas, E. (2015). Evaluations of operating parameters on treatment of can manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Journal of Water Process Engineering*, *8*, 64-74.

Kobya, M., Demirbas, E., Dedeli, A., & Sensoy, M. T. (2010). Treatment of rinse water from zinc phosphate coating by batch and continuous electrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials*, *173*(1-3), 326-334.

Kokkali, V., & van Delft, W. (2014). Overview of commercially available bioassays for assessing chemical toxicity in aqueous samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *61*, 133-155.

Kozlova, T., Wood, C. M., & McGeer, J. C. (2009). The effect of water chemistry on the acute toxicity of nickel to the cladoceran *Daphnia pulex* and the development of a biotic ligand model. *Aquatic Toxicology*, *91*(3), 221-228.

Kumarasinghe, D., Pettigrew, L., & Nghiem, L. D. (2009). Removal of heavy metals from mining impacted water by an electrocoagulation-ultrafiltration hybrid process. *Desalination and Water Treatment*, *11*(1-3), 66-72.

Lefebvre, O., Neculita, C. M., Yue, X., & Ng, H. Y. (2012). Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage dominated with iron. *Journal of Hazardous Materials*, *241*, 411-417.

Lekhlif, B., Oudrhiri, L., Zidane, F., Drogui, P., & Blais, J. F. (2014). Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI). *J. Mater. Environ. Sci*, *5*(1), 111-120.

Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, 104(2), 222-234.

Liao, J., Ru, X., Xie, B., Zhang, W., Wu, H., Wu, C., & Wei, C. (2017). Multi-phase distribution and comprehensive ecological risk assessment of heavy metal pollutants in a river affected by acid mine drainage. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, *141*, 75-84.

Lin, S. H., & Chang, C. C. (2000). Treatment of landfill leachate by combined electro-Fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*, *34*(17), 4243-4249.

Liorti, A., Crease, T., & Heyland, A. (2017). Interactive effects of copper and calcium in *Daphnia pulex*. *Journal of Limnology*, *76*(2).

Liu, H., Ramnarayanan, R., & Logan, B. E. (2004). Production of electricity during wastewater treatment using a single chamber microbial fuel cell. *Environmental Science & Technology*, *38*(7), 2281-2285.

Logan, B., Cheng, S., Watson, V., & Estadt, G. (2007). Graphite fiber brush anodes for increased power production in air-cathode microbial fuel cells. *Environmental Science & Technology*, *41*(9), 3341-3346.

LTD, S. C. (2004). Priority assessment of metal leaching in neutral drainage. *Draft report submitted to MEND Initiative*, Canmet, 631-22996

Lu, J., Wang, Z., Ma, X., Tang, Q., & Li, Y. (2017). Modeling of the electrocoagulation process: A study on the mass transfer of electrolysis and hydrolysis products. *Chemical Engineering Science*, *165*, 165-176.

Lu, Z., Chang, D., Ma, J., Huang, G., Cai, L., & Zhang, L. (2015). Behavior of metal ions in bioelectrochemical systems: A review. *Journal of Power Sources*, *275*, 243-260.

Luo, H., Liu, G., Zhang, R., Bai, Y., Fu, S., & Hou, Y. (2014). Heavy metal recovery combined with H2 production from artificial acid mine drainage using the microbial electrolysis cell. *Journal of Hazardous Materials*, *270*, 153-159.

Mamelkina, M. A., Cotillas, S., Lacasa, E., Sáez, C., Tuunila, R., Sillanpää, M., Manuel, A., & Rodrigo, M. A. (2017). Removal of sulfate from mining waters by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, *182*, 87-93.

Mamelkina, M. A., Tuunila, R., Sillanpää, M., & Häkkinen, A. (2019). Systematic study on sulfate removal from mining waters by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, 216, 43-50.

Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H., & Bariou, B. (1998). Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes. *Water Research*, *32*(5), 1604-1612.

Maqsoud, A., Mbonimpa, M., Bussière, B., & Benzaazoua, M. (2015). The hydrochemical behaviour of the Aldermac abandoned mine site after its rehabilitation. In *Proceeding of the Canadian Geotechnical Conference,* October, GeoQuébec, QuebeC, Canada.

Mathuriya, A. S., & Yakhmi, J. V. (2014). Microbial fuel cells to recover heavy metals. *Environmental Chemistry Letters*, *12*(4), 483-494.

Meunier, N., Drogui, P., Mercier, G., & Blais, J. F. (2009). Treatment of metal-loaded soil leachates by electrocoagulation. *Separation and Purification Technology*, *67*(1), 110-116.

Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Mercier, G., & Blais, J. F. (2006). Comparison between electrocoagulation and chemical precipitation for metals removal from acidic soil leachate. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(1), 581-590.

Mollah, M. Y., Morkovsky, P., Gomes, J. A., Kesmez, M., Parga, J., & Cocke, D. L. (2004). Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, *114*(1-3), 199-210.

Motsi, T., Rowson, N. A., & Simmons, M. J. H. (2009). Adsorption of heavy metals from acid mine drainage by natural zeolite. *International Journal of Mineral Processing*, *92*(1-2), 42-48.

Murdock, D. J., Fox, J. R. W., & Bensley, J. G. (1994). Treatment of acid mine drainage by the high density sludge process. In *International Land Reclamation and Mine Drainage Conference and the Third International Conference on the Abatement of Acidic Drainage,* April, Pittsburh, USA, 241-249.

Nandi, B. K., & Patel, S. (2017). Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation. *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2961-S2968.

Nariyan, E., Sillanpää, M., & Wolkersdorfer, C. (2017). Electrocoagulation treatment of mine water from the deepest working European metal mine–Performance, isotherm and kinetic studies. *Separation and Purification Technology*, *177*, 363-373.

Nariyan, E., Wolkersdorfer, C., & Sillanpää, M. (2018). Sulfate removal from acid mine water from the deepest active European mine by precipitation and various electrocoagulation configurations. *Journal of Environmental Management*, 227, 162-171.

Ndlovu, S. (2017). Acid Mine Drainage Treatment Technologies. *Management and Mitigation of Acid Mine Drainage in South Africa: Input for Mineral Beneficiation in Africa*, 216.

Neculita, C. M., Vigneault, B., & Zagury, G. J. (2008). Toxicity and metal speciation in acid mine drainage treated by passive bioreactors. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *27*(8), 1659-1667.

Nordstrom, D. K. (2000). Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters. *International Geology Review*, *42*(6), 499-515.

Nordstrom, D. K., Blowes, D. W., & Ptacek, C. J. (2015). Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage: an update. *Applied Geochemistry*, *57*, 3-16.

Oh, S. E., Kim, J. R., Joo, J. H., & Logan, B. E. (2009). Effects of applied voltages and dissolved oxygen on sustained power generation by microbial fuel cells. *Water Science and Technology*, *60*(5), 1311-1317.

Okamoto, A., Yamamuro, M., & Tatarazako, N. (2015). Acute toxicity of 50 metals to *Daphnia magna*. *Journal of Applied Toxicology*, *35*(7), 824-830.

Oncel, M. S., Muhcu, A., Demirbas, E., & Kobya, M. (2013). A comparative study of chemical precipitation and electrocoagulation for treatment of coal acid drainage wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *1*(4), 989-995.

Orescanin, V., & Kollar, R. (2012). A combined CaO/electrochemical treatment of the acid mine drainage from the "Robule" Lake. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, *47*(8), 1186-1191.

Pagnanelli, F., De Michelis, I., Di Muzio, S., Ferella, F., & Vegliò, F. (2008). Bioassessment of a combined chemical–biological treatment for synthetic acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials*, *159*(2-3), 567-573.

Pandey, P., Shinde, V. N., Deopurkar, R. L., Kale, S. P., Patil, S. A., & Pant, D. (2016). Recent advances in the use of different substrates in microbial fuel cells toward wastewater treatment and simultaneous energy recovery. *Applied Energy*, *168*, 706-723.

Pane, E. F., McGeer, J. C., & Wood, C. M. (2004). Effects of chronic waterborne nickel exposure on two successive generations of Daphnia magna. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *23*(4), 1051-1056.

Pant, D., Van Bogaert, G., Diels, L., & Vanbroekhoven, K. (2010). A review of the substrates used in microbial fuel cells (MFCs) for sustainable energy production. *Bioresource Technology*, *101*(6), 1533-1543.

Park, S. M., Shin, S. Y., Yang, J. S., Ji, S. W., & Baek, K. (2015). Selective recovery of dissolved metals from mine drainage using electrochemical reactions. *Electrochimica Acta*, *181*, 248-254.

Peiravi, M., Mote, S. R., Mohanty, M. K., & Liu, J. (2017). Bioelectrochemical treatment of acid mine drainage (AMD) from an abandoned coal mine under aerobic condition. *Journal of Hazardous Materials*, *333*, 329-338.

Picard, T. (2000). *Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation*. PhD thesis, Université de Limoges, Limoges, France, 173p.

Pinto, P. X., Al-Abed, S. R., Balz, D. A., Butler, B. A., Landy, R. B., & Smith, S. J. (2016). Bench-scale and pilot-scale treatment technologies for the removal of total dissolved solids from coal mine water: a review. *Mine Water and the Environment*, *35*(1), 94-112.

Plassard, F., Winiarski, T., & Petit-Ramel, M. (2000). Retention and distribution of three heavy metals in a carbonated soil: comparison between batch and unsaturated column studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, *42*(2-4), 99-111.

Rabaey, K., Van de Sompel, K., Maignien, L., Boon, N., Aelterman, P., Clauwaert, P., Schamphelaire , L.D., Pham, H. T., Vermeulen, J., Verhaege, M., Lens, P., & Verstraete, W. (2006). Microbial fuel cells for sulfide removal. *Environmental Science & Technology*, *40*(17), 5218-5224.

Radić, S., Vujčić, V., Cvetković, Ž., Cvjetko, P., & Oreščanin, V. (2014). The efficiency of combined CaO/electrochemical treatment in removal of acid mine drainage induced toxicity and genotoxicity. *Science of the Total Environment*, *466*, 84-89.

Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussière, B., & Zagury, G. J. (2017). Comparative column testing of three reactive mixtures for the bio-chemical treatment of iron-rich acid mine drainage. *Minerals Engineering*, *111*, 79-89.

REMMMD. (2019). Règlement sur les effluents des mines de métaux et des mines de diamonds. Publié par le ministère de la justice SOR/2002-222. https://laws-lois.justice.gc.ca/PDF/SOR-2002-222.pdf (Accès le 01 Juillet 2019).

Robertson, A., & Rohrs, R. G. (1995). Sulphate removal of acid mine drainage water after lime treatment. *Proceedings of Sudbury '95: Mining and the Environment*, *28*.

Rodenas Motos, P., ter Heijne, A., van der Weijden, R., Saakes, M., Buisman, C. J., & Sleutels, T. H. (2015). High rate copper and energy recovery in microbial fuel cells. *Frontiers in Microbiology*, *6*, 527.

Sahu, O., Mazumdar, B., & Chaudhari, P. K. (2014). Treatment of wastewater by electrocoagulation: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(4), 2397-2413.

Sandoval, M. A., Nava, J. L., Coreño, O., Carreño, G., Arias, L. A., & Méndez, D. (2017). Sulfate ions removal from an aqueous solution modeled on an abandoned mine by electrocoagulation process with recirculation. *International Journal of Electrochemical Science, 12*, 1318-1330

Sardari, K., Fyfe, P., Lincicome, D., & Wickramasinghe, S. R. (2018). Combined electrocoagulation and membrane distillation for treating high salinity produced waters. *Journal of Membrane Science*, *564*, 82-96.

Sarmiento, A. M., Grande, J. A., Luís, A. T., Dávila, J. M., Fortes, J. C., Santisteban, M., Curiel, J., Luisa de la torre, M., da Silva, E. F. (2018). Negative pH values in an open-air radical environment affected by acid mine drainage. Characterization and proposal of a hydrogeochemical model. *Science of the Total Environment*, *644*, 1244-1253.

Semsari, S., & Haït-Amar, A. (2001, June). Effets de la salinité et de la dureté de l'eau sur la toxicité des métaux vis-à-vis de Daphnia magna Strauss. In *Annales de Limnologie-International Journal of Limnology* (Vol. 37, No. 2, pp. 75-83). EDP Sciences. Seo, J., Kang, S. W., Ji, W., Jo, H. J., & Jung, J. (2012). Potential risks of effluent from acid mine drainage treatment plants at abandoned coal mines. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, *88*(6), 990-996.

Seo, J., Kwon, D., Yoon, T. H., & Jung, J. (2010). Potential risks of the natural nanoparticles from the acid mine drainage and a novel approach for their toxicity assessment. *Toxicology and Environmental Health Sciences*, *2*(4), 215-220.

Shaw, J. R., Dempsey, T. D., Chen, C. Y., Hamilton, J. W., & Folt, C. L. (2006). Comparative toxicity of cadmium, zinc, and mixtures of cadmium and zinc to daphnids. *Environmental Toxicology and Chemistry*, *25*(1), 182-189.

Skousen, J., Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2017). Review of passive systems for acid mine drainage treatment. *Mine Water and the Environment*, *36*(1), 133-153.

Song, L., Vijver, M. G., & Peijnenburg, W. J. (2015). Comparative toxicity of copper nanoparticles across three Lemnaceae species. *Science of the Total Environment*, *518*, 217-224.

Stantec Consulting Ltd. (2004). Priority assessment of metal leaching in neutral drainage. In: *Review of water quality issues in neutral pH drainage: examples and emerging priorities for the mining industry in Canada*. MEND Initiative Report 10.1, Ref. 631–22996, July 2004. MEND, Ottawa, ON, Canada, 58p

Strigul, N., Vaccari, L., Galdun, C., Wazne, M., Liu, X., Christodoulatos, C., & Jasinkiewicz, K. (2009). Acute toxicity of boron, titanium dioxide, and aluminum nanoparticles to *Daphnia magna* and *Vibrio fischeri*. *Desalination*, *248*(1-3), 771-782.

Stuart, F.E. (1946). Electronic principle of water purification. *Journal of New England*, 60: 236.

Sun, H., Wang, H., Wang, H., & Yan, Q. (2018 a). Enhanced removal of heavy metals from electroplating wastewater through electrocoagulation using carboxymethyl chitosan as corrosion inhibitor for steel anode. *Environmental Science: Water Research & Technology*, *4*(8), 1105-1113.

Sun, W., Cao, L. M., & Yang, J. (2018 b). Effect of crystallographic structure of iridium based oxides on electrochemical degradation. *Electrochimica Acta*, *260*, 483-488.

Sun, W., Nešić, S., & Woollam, R. C. (2009). The effect of temperature and ionic strength on iron carbonate (FeCO3) solubility limit. *Corrosion Science*, *51*(6), 1273-1276.

Sykora, J. L., Smith, E. J., & Synak, M. (1972). Effect of lime neutralized iron hydroxide suspensions on juvenile brook trout (Salvelinus fontinalis, Mitchill). *Water Research*, *6*(8), 935-950.

Tao, H. C., Li, W., Liang, M., Xu, N., Ni, J. R., & Wu, W. M. (2011). A membrane-free baffled microbial fuel cell for cathodic reduction of Cu (II) with electricity generation. *Bioresource Technology*, *102*(7), 4774-4778.

Ter Heijne, A., Liu, F., Van Rijnsoever, L. S., Saakes, M., Hamelers, H. V., & Buisman, C. J. (2011). Performance of a scaled-up microbial fuel cell with iron reduction as the cathode reaction. *Journal of Power Sources*, *196*(18), 7572-7577.

USEPA, US Environmental Protection Agency, 1974, electrochemical treatment of acid mine drainage. *Water Pollution Control Research Series, Projet No 14010 FNQ*, pp81.

Van Dam, R. A., Harford, A. J., Lunn, S. A., & Gagnon, M. M. (2014). Identifying the cause of toxicity of a saline mine water. *PloS one*, *9*(9), 1-13.

Van den Brand, T. P., Roest, K., Chen, G. H., Brdjanovic, D., & van Loosdrecht, M. C. (2015). Effects of chemical oxygen demand, nutrients and salinity on sulfate-reducing bacteria. *Environmental Engineering Science*, *32*(10), 858-864.

Vasudevan, S., Lakshmi, J., & Sozhan, G. (2013). Electrochemically assisted coagulation for the removal of boron from water using zinc anode. *Desalination*, *310*, 122-129.

Verep, B., Terzi, E., & Besli, E. S. (2016). A research on the sensitivity of trouts (*Oncorhynchus mykiss*) to some metals ($HgCl_2$, $ZnSO_4$, $PbCl_2$). *Feb-Fresenius Environmental Bulletin*, 25(10), 4141-4147.

Von Rheinbaben, F., & Werner, S. (2014). Diaphragm-electrolysis procedure–Generation of disinfectant agents and water treatment. *Dialyse aktuell*, 18(03), 148-152.

Wang, H., & Ren, Z. J. (2014). Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: a review. *Water Research*, *66*, 219-232.

Wang, J. W., Bejan, D., & Bunce, N. J. (2003). Removal of arsenic from synthetic acid mine drainage by electrochemical pH adjustment and coprecipitation with iron hydroxide. *Environmental Science & Technology*, *37*(19), 4500-4506.

Wellner, D. B., Couperthwaite, S. J., & Millar, G. J. (2018). The influence of coal seam water composition upon electrocoagulation performance prior to desalination. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *6*(2), 1943-1956.

Westholm, L. J., Repo, E., & Sillanpää, M. (2014). Filter materials for metal removal from mine drainage—a review. *Environmental Science and Pollution Research*, *21*(15), 9109-9128.

Wieczerzak, M., Kudłak, B., Yotova, G., Tsakovski, S., Simeonov, V., & Namieśnik, J. (2018). Impact of inorganic ions and pH variations on toxicity and endocrine potential of selected environmentally relevant pharmaceuticals. *Environmental Pollution*, *237*, 549-558.

Wu, D., Huang, L., Quan, X., & Puma, G. L. (2016). Electricity generation and bivalent copper reduction as a function of operation time and cathode electrode material in microbial fuel cells. *Journal of Power Sources*, *307*, 705-714.

Yim, J. H., Kim, K. W., & Kim, S. D. (2006). Effect of hardness on acute toxicity of metal mixtures using Daphnia magna: Prediction of acid mine drainage toxicity. *Journal of Hazardous Materials*, *138*(1), 16-21.

You, H. J., & Han, I. S. (2016). Effects of dissolved ions and natural organic matter on electrocoagulation of As (III) in groundwater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *4*(1), 1008-1016.

Zhai, L. F., Song, W., Tong, Z. H., & Sun, M. (2012). A fuel-cell-assisted iron redox process for simultaneous sulfur recovery and electricity production from synthetic sulfide wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, *243*, 350-356.

Zhang, S., Zhang, J., Wang, W., Li, F., & Cheng, X. (2013). Removal of phosphate from landscape water using an electrocoagulation process powered directly by photovoltaic solar modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, *117*, 73-80.

Zheng, Y. M., Yunus, R. F., Nanayakkara, K. N., & Chen, J. P. (2012). Electrochemical decoloration of synthetic wastewater containing rhodamine 6G: behaviors and mechanism. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *51*(17), 5953-5960.

Zhong, C. M., Xu, Z. L., Fang, X. H., & Cheng, L. (2007). Treatment of acid mine drainage (AMD) by ultra-low-pressure reverse osmosis and nanofiltration. *Environmental Engineering Science*, *24*(9), 1297-1306.

# ANNEXE

# ANNEXE A PROTOCOLE MONTAGE D'UNE PILE A COMBUSTIBLE MICROBIENNE

**Département, Institut de recherche Mines et Environnement (IRME)**

**Université du Québec à Abitibi- Témiscamingue (UQAT)**

Mots clés : Pile à combustible microbienne (PCM), inoculum, fer ferrique ($Fe^{3+}$), minéralogie

## SANTE, SECURITE ET HYGIENE AU LABORATOIRE

*Tiré du Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM*

*(Mai 2010)*

### Règlements et directives en bref

1. **L'accès au laboratoire :** Heure d'opération : 8h à 17h, du Lundi au vendredi
2. **On ne doit pas travailler seul en laboratoire** : avertir de sa présence et de son départ aux personnes présentes au laboratoire. Signaler le 2911 en cas d'urgence ou d'accident.
3. **Planification du travail de laboratoire** : Planifier l'utilisation de l'équipement de travail. Consulter la fiche signalétique avant utilisation de produits.
4. **Tenue vestimentaire** : **Utiliser l'équipement de protection prévue (obligatoire)**: gants, lunettes, sarrau. Port de lentilles cornéennes (verres de contact) interdites, bijoux, coiffures ou autres ornements encombrants. Les jambes et les pieds doivent être protégés.
5. **S'abstenir de boire, de manger et de fumer dans le laboratoire.**
6. **Laisser les objets personnels, y compris nourriture et boisson à l'extérieur**.
7. **Les vêtements de protection doivent demeurer à l'intérieur du laboratoire**
8. **Signaler tout accident ou déversement (même) mineur au responsable le plus près.**
9. **Les rebuts doivent être jetés dans les contenants à usage spécifique :** verre brisé irrécupérable dans le local de chimie D113.5 et près de hotte de chimie D-013. Les produis chimiques à éliminer doivent être versés dans les contenants appropriés. Ne pas laisser les produits chimiques dans la verrerie après utilisation ; rincer avec le solvant approprié et jeter les résidus dans les contenants appropriés.
10. **Il est interdit de pipeter avec la bouche :** toujours utiliser des propipettes.
11. **Les cylindres de gaz doivent toujours être bien fixés :** inspecter et fixer tous les cylindres de gaz comprimé.
12. **Tout récipient contenant un produit chimique doit être identifié :** nom du produit, formule chimique, concentration, nom de l'utilisateur, mention appropriée (inflammable, acide toxique etc…), date de réception.
13. **Les montages en opération laissés sans surveillance doivent être identifiés au nom de leur utilisateur.**
14. **Ranger son poste de travail, éteindre les appareils et bien se laver les mains avant de quitter le laboratoire.**
15. **Il est obligatoire d'avoir suivi une formation avant d'utiliser les instruments**

**Objectifs de travail**

Ce travail est conçu pour mener une expérience en laboratoire sur le montage et l'utilisation d'une pile à combustible microbienne (PCM) pour le traitement du DMA dominé par le fer. L'objectif de base est d'évaluer la performance de la membrane utilisée dans la PCM pour le traitement du DMA synthétique (par augmentation du pH et enlèvement du fer ferrique, $Fe^{3+}$) et en même temps pour l'efficacité énergétique.

**Principe**

Le principe est surtout basé sur le montage de la PCM selon le design et en accord avec l'objectif précisé/formulé ci-dessus. Ce protocole est un outil d'aide et d'indication pour les démarches à faire avant, pendant et après chaque essai sur les matériaux et les produits (réactifs) nécessaires, les appareils de mesure, les équipements utilisés, ainsi que les calculs à faire sur les résultats obtenus.

**Démarches du travail**

Afin de bien s'organiser, le travail doit se dérouler selon les étapes de préparation et de réalisation suivantes :

Étape 1 : Procuration des matériaux, des réactifs, des matériels

Étape 2 : Identification des outils d'analyses

Étape 3 : Montage de la pile

Étape 4 : Mise en marche : test et opération

Étape 5 : Mesures des paramètres

Étape 6 : Collecte des données

**Les matériels et réactifs nécessaires**

Le design de la PCM choisie ici est deux chambres avec un séparateur. Pour l'opération:

- Balances de 0,01 g et de 0,0001g de précision (préalablement calibrées)
- Ballons volumétriques 500ml
- Barres de graphite (crayons) (conductivité de 0,2 $\Omega .m^{-1}$) (Logan, 2008)

- Barreaux magnétiques
- Béchers 100ml
- Piles à deux chambres (thermoplastiques), de volume 630 ml
- Coupelles en plastique jetables (38/25 mm et 63,3/127mm)
- Electrodes de référence Ag/AgCl
- Entonnoir (60-80mm d'ouverture avec 3-10mm d'embouts)
- Fils de cuivre (1m avec diamètre de 0,3-0,5 mm)
- Fioles de 500 ml, 1000ml
- Granules de graphites de 1,5- 5 mm de diamètre (conductivité de 0,5-1 $\Omega .m^{-1}$)
- Membrane échangeuse d'anions (AMI-7001, Membrane International Inc.).
- Les caractéristiques sont présentées dans le tableau 1
- Micropipette avec embouts (0,1µl- 10ml)
- Papier filtre de 0,45µm
- Plat magnétique
- Pissette
- Pompe d'aquarium (Pompe à air aquarium Rena 300/débit réglable) ou avec de l'air comprimé (réglable)
- Seringues jaugées en plastiques (volume 10ml, 20ml)
- Spatule, cuillère
- Tuyau en silicone (diamètre 4mm à 6mm)
- Valves pour la sortie de gaz

Tableau A.1 Caractéristiques de la membrane échangeuse d'anions (MEA) (*http://www.membranesinternational.com/tech-ami.htm)*

MEMBRANES INTERNATIONAL INC.
219 Margaret King Avenue, Ringwood, NJ 07456 * USA
Phone: 973-998-5530 / Fax: 973-998-5529
customerservice@membranesinternational.com

**AMI-7001 Anion Exchange Membranes**
**Technical Specifications**

| Technical Specification | AMI-7001S | AMI-7001CR |
|---|---|---|
| | Single Sheet | Continuous Roll |
| Functionality | Strong Base Anion Exchange Membrane | |
| Polymer Structure | Gel polystyrene cross linked with divinylbenzene | |
| Functional Group | Quaternary Ammonium | |
| Ionic Form as Shipped | Chloride | |
| Color | Light Yellow | |
| Standard Size: US<br>: Metric | 48in x 120in<br>1.2m x 3.1m | 48in x 120ft<br>1.2m x 37m |
| Standard Thickness (mils)<br>(mm) | 18±1<br>0.45±0.025 | 20±1<br>0.50±0.025 |
| Electrical Resistance ($Ohm.cm^2$)<br>0.5 mol/L NaCl | <40 | <40 |
| Permselectivity (%)<br>0.1 mol KCl/kg / 0.5 mol KCl/kg | 90 | 90 |
| Total Exchange Capacity (meq/g) | 1.3±0.1 | 1.3±0.1 |
| Water Permeability<br>($ml/hr/ft^2$) @5psi | <3 | <10 |
| Mullen Burst Test strength (psi) | >80 | >80 |
| Thermal Stability (°C) | 90 | 90 |
| Chemical Stability Range (pH) | 1-10 | 1-10 |
| Preconditioning Procedure | Membranes should be preconditioned by emersion in a 5% NaCl solution at 40°C for 24 hours to allow for membrane hydration and expansion. | |

All information described in this bulletin is based upon tests and data believed to be reliable. It is the user's responsibility to determine performance and suitability of the products. No guarantee, expressed or implied, is made by Membranes International Inc., nor does Membranes International Inc. assume any liability for patent infringement arising from the use of these products.

## Appareils de mesure

- Chronomètre
- Multimètre
- pH- mètre (préalablement calibré)

**Outils d'analyse-Équipements**

- Spectromètre d'émission atomique (ICP-AES)
- Microscope électronique à balayage couplé avec une analyse dispersive en énergie-spectroscopie des rayons X (SEM-EDX)
- Colorimètre

**Réactifs**

- Acétate de sodium, $CH_3COONa$
- Acide acétique concentré, $CH_3COOH$
- Acide borique, $H_3BO_3$
- Acide folique ou Vitamine B9
- Acide lipoïque, $C_8H_{14}O_2S_2$
- Acide nicotinitique, $C_6H_5NO_2$
- Acide nitrilotriacetique poudre, NTA ou $C_6H_9N_1O_6$
- Acide nitrique concentré, $HNO_3$
- Acide p-aminobenzoïque ou PABA, $H_2NC_6H_4CO_2H$
- Aluminium sulfate de potassium, $AlK(SO_4)_2$
- Bicarbonate de sodium, $NaHCO_3$
- Biotine, $C_{10}H_{16}N_2O_3S$
- Boues de station d'épuration industrielles ou sédiments de rivière (Martin, 2011)
- Chlorure d'ammonium, $NH_4Cl$
- Chlorure de Calcium, $CaCl_2$
- Chlorure de cobalt, $CoCl_2$ ou Sulfate de Cobalt, $CoSO_4$

- Chlorure de fer ferrique hexa-hydraté, $FeCl_3.6H_2O$
- Chlorure de nickel hexahydraté, $NiCl_2.6H_2O$
- Chlorure de potassium, KCl
- Chlorure de sodium, NaCl
- Chlorhydrate de pyridoxine ou Vitamine $B_6$, $C8H_{11}NO_3.HCl$
- Chlorhydrate de Thiamine, $C_{12}H_{17}CIN_4OS$-HCl
- Dihydrate de chlorure de Calcium, $CaCl_2.2H_2O$
- Dihydrate de sulfate de manganèse ou sel d'Epsom, $MnSO_4.2H_2O$
- Dihydrogénophosphate de sodium, $NaH_2PO_4$
- Di-sodium hydrogénophosphate, $Na_2HPO_4$
- DL- panthoténate de calcium ou Vitamine $B_5$, $C_{18}H_{32}CaN_2O_{10}$
- Eau déionisée
- Eau usée (ou boue activée)
- Molybdate de sodium, $Na_2MoO_4$
- Molybdate de sodium dihydraté, $Na_2MoO_4.2\ H_2O$
- Monohydrate Phosphate monosodique, $NaH_2PO_4.H_2O$
- Riboflavine, $C_{17}H_{20}N_4O_6$
- Sulfate de cuivre pentahydraté, $CuSO_4.5H_2O$
- Sulfate ferreux heptahydraté, $FeSO_4.7H_2O$
- Sulfate de magnésium heptahydraté, $MgSO_4.7H_2O$
- Sulfate de zinc, $ZnSO_4$
- Tissu de type J-Cloth
- Tube de silicone
- Vitamine $B_{12}$, $C_{72}H_{100}CoN_{18}O_{17}P$

**Mode opératoire**

**Préparations**

***Préparation de l'anolyte***

- ✓ Dans une fiole de 1000ml, mélanger la solution nutritive avec 1L d'eau déionisée, qui contient les composants suivants : $NaHCO_3$ (3,13 g), $NH_4Cl$ (0,31 g), $NaH_2PO_4H_2O$ (0,75g), KCl (0,13 g), $NaH_2PO_4$ (4,22 g), $Na_2HPO_4$ (2,75g) (Yue, 2011).
- ✓ Peser ensuite une masse donnée d'acétate de sodium ($CH_3COONa$ ; masse molaire= 82,0 $g.mol^{-1}$ ; masse molaire $CH_3COO^-$= 59,04 $g.mol^{-1}$) sur une coupelle en plastique jetable de 38/25 mm selon la formule :
- ✓ $m_1 = \frac{C_{CH3COO^-}}{MM_{CH3COO^-}} \times MM_{CH3COONa} = \frac{x}{59,04} \times 82,03$
- ✓ Transvaser directement à partir de la coupelle en plastique dans la fiole de 1000 ml contenant la solution nutritive
- ✓ Dissoudre dans de l'eau déionisée en bien mélangeant (ajouter un barreau aimanté et mettre sur un plateau magnétique)
- ✓ Après dissolution complète, ajuster la concentration en complétant avec de l'eau déionisée
- ✓ Répéter les mêmes opérations et ajuster la masse d'acétate de sodium pour avoir les concentrations de travail voulues selon le tableau A.2
- ✓ Dissoudre les vitamines dans 1L d'eau déionisée selon le tableau A.3
- ✓ Synthétiser la source de minéraux en trace selon le tableau A.4 dans 1L d'eau déionisée.

Tableau A.2 Masse d'acétate de sodium nécessaire pour un litre de solution à une concentration donnée

| Concentration d'acétate (x) (mg/L) | Masse $CH_3COONa$ (s) (mg) |
|---|---|
| 100 | 138,94 |
| 200 | 277,88 |
| 400 | 555,76 |
| 1000 | 1389,40 |
| 1500 | 2084,09 |

Tableau A.3 Réactifs à synthétiser pour une solution de vitamines *(tiré de Yue, 2011)*

| Composants | Masse (mg) |
|---|---|
| Biotine | 2 |
| Acide folique | 2 |
| Chlorhydrate de pyridoxine | 10 |
| Chlorhydrate de thiamine | 5 |
| Riboflavine | 5 |
| Acide nicotinique | 5 |
| DL-pantothénate de calcium | 5 |
| Vitamine B12 | 0,1 |
| Acide p-aminobenzoïque | 5 |
| Acide lipoïque | 5 |

- ✓ Dissoudre ensuite 12,5 ml de solution de vitamines et 12,5ml de solution contenant des oligoéléments (minéraux en trace) dans 1L de solution de base (acétate et solution nutritive) (Yue, 2011).

Tableau A.4 Réactifs à synthétiser pour une solution d'oligoéléments *(tiré de Yue, 2011)*

| Composants | Masse (mg) |
|---|---|
| $AlK(SO_4)_2$ | 10 |
| $CaCl_2.2H_2O$ | 100 |
| $CoCl_2$ (ou $CoSO_4$) | 100 |
| $CuSO_4.5H_2O$ | 10 |
| $FeSO_4.7H_2O$ | 100 |
| $H_3BO_3$ | 10 |
| $MgSO_4.7H_2O$ | 3000 |
| $MnSO_4.2H_2O$ | 500 |
| $Na_2MoO_4$ | 25 |
| $Na_2MoO_4.2H_2O$ | 10 |
| NaCl | 1000 |
| $NiCl_2.6H_2O$ | 24 |
| Acide nitrilotriacetique | 1500 |
| $ZnSO_4$ | 100 |

***Préparation de la catholyte***

- ✓ Dans une fiole de 1000 ml, dissoudre une masse donnée « $m_2$ » de $FeCl_3.6H_2O$ (masse molaire 270,31g mol $^{-1}$) selon la formule :
- ✓ $m_2 = \frac{C_{Fe^{3+}}}{MM_{Fe}} \times MM_{FeCl_3 \cdot 6H_2O} = \frac{500}{56} \times 270{,}31 = 2{,}4g$ dans environ 500 ml d'eau
- ✓ Ajuster la concentration de fer ferrique ($Fe^{3+}$)[1] à 500 mg $L^{-1}$ en ajoutant de l'eau déionisée
- ✓ Bien mélanger en agitant manuellement
- ✓ Préparation de la membrane
- ✓ Selon la procédure de prétraitement de la membrane (tableau 1) :
- ✓ Tremper la membrane dans une solution de chlorure de sodium (NaCl) à 5% pendant 24 heures à 40°C.

[1] masse molaire Fe= 56g mol $^{-1}$

- ✓ Le choix de cette membrane repose sur sa capacité à séparer les deux chambres à différents pH, l'exclusion du transfert des cations entre elles et surtout de son efficacité montrée dans les précédentes expériences menées par Yue (2011).
- ✓ Préparation de l'inoculum

Les boues de STEP (station d'épuration d'eau) et l'eau usée collectées frais ont été fournies par la station d'épuration de ville de Rouyn-Noranda.

**Opération et suivi**

**Opération : Montage de la pile**

- ✓ Prendre les deux piles (une pour l'expérience et l'autre pour le contrôle) à deux chambres déjà usinées par Plastique $G^+$ dont le design est inspiré des travaux précédents.
- ✓ Placer la membrane prétraitée en sandwich entre les deux tissus (nylon face à l'anode et J-cloth face à la cathode) et placer au milieu des chambres, puis, fixer avec des boulons.
- ✓ Vérifier l'étanchéité des piles avec de l'eau. En cas de fuite, identifier le point de fuite, sécher et colmater avec de la silicone. Laisser sécher selon les instructions de la silicone et réitérer l'opération jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de fuite.
- ✓ Remplir les trois quarts de la chambre anodique et de la chambre cathodique de granules de graphite de façon à avoir un volume de travail final de 175 ml.
- ✓ Accrocher les barres de graphite aux fils de cuivre.
- ✓ Introduire la barre de graphite accroché au fil de cuivre qui collecte le courant.
- ✓ Pour la sortie d'eau, utiliser une seringue pour vider la chambre
- ✓ Assembler le dispositif de contrôle de la même façon que le dispositif expérimental et avec les mêmes matériaux.
- ✓ L'expérience se déroulera en mode batch discontinu. Les solutions dans les chambres sont changées par de fraîches solutions de mêmes composants à chaque fin de batch. La fin de chaque batch correspond à une chute de tension au-dessous de 0,4mV.
- ✓ Les essais seront réalisés à la température du laboratoire.

- ✓ Procéder à l'inoculation avec la boue de STEP à raison de 50-100 ml et compléter avec 150-170 ml d'eau usée
- ✓ Remplir la cathode avec la solution de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$
- ✓ (avec une concentration de $Fe^{3+}$ de 500mg $L^{-1}$) (Yue, 2011 ; Lefebvre et al., 2011, 2012)
- ✓ Remplir par la suite la chambre d'anode de la solution d'anolyte composée d'une solution d'acétate, d'oligoéléments et de vitamines
- ✓ Placer dans chacune des chambres les barres de graphite reliée par du fil de cuivre pour collecter le courant
- ✓ Placer l'électrode de référence (préalablement ajusté) de façon à ce qu'on puisse mesurer le potentiel de l'anode et le potentiel de la cathode
- ✓ Fermer la chambre anodique
- ✓ Aérer en continue la cathode avec l'air comprimé réglable (60-70 L $h^{-1}$)
- ✓ Mettre en marche l'air comprimé en laissant passer l'air à travers une bouteille ou une colonne humide contenant de l'eau déionisée pour obtenir de l'air humide pour empêcher l'évaporation des solutions
- ✓ Procéder de la même manière avec le dispositif de contrôle
- ✓ Mesurer les paramètres mais cette fois-ci, le dispositif de contrôle restera avec le circuit externe ouvert pendant toute l'expérience
- ✓ Conduire l'expérience en tenant compte des conditions suivant le tableau A.5

Tableau A.5 Conditions d'opération : pH initial; Concentrations d'acétate (PCM et contrôle) quand la concentration en $Fe^{3+}$ est fixée à 500 mg/L

| | **Anolyte** | | **Catholyte** | |
|---|---|---|---|---|
| | Concentration en acétate (mg/L) | pH initial | Concentration en $Fe^{3+}$ (mg/L) | pH initial |
| PCM expérimentale | 100 | 7 | 500 | 2,4 |
| | 200 | 7 | 500 | 2,4 |
| | 400 | 7 | 500 | 2,4 |
| | 1000 | 7 | 500 | 2,4 |
| PCM de Contrôle | 100 | 7 | 500 | 2,4 |
| | 200 | 7 | 500 | 2,4 |
| | 400 | 7 | 500 | 2,4 |
| | 1000 | 7 | 500 | 2,4 |

**Suivi : matériels de mesure et paramètres à mesurer**

**pH**

Mesurer le pH avec un pH mètre (VWR SB 90M5) préalablement calibré. Le pH est mesuré au début et à la fin de l'essai selon la méthode standard (APHA, 2005).

**Performance électrique**

*Voltage- Potentiel*

La mesure ponctuelle du voltage peut se faire avec un potentiostat en branchant les électrodes de travail (anode) et l'électrode qui sert de compteur (cathode) par rapport à l'électrode de référence (Cercado, 2009 ; Martin, 2011).

OU avec un multimètre numérique (Fluke 87, Symphony) dont les relevés des données seront faits chaque heure. Les données collectées seront ensuite reportées et analysées dans Microsoft Excel à la fin du test batch.

Dépendant du choix de matériel de mesure, (potentiostat Versastat 3, Amtek OU multimètre Fluke 87, Symphony)

Mesurer le potentiel de l'anode et de l'anode par rapport à l'électrode de référence Ag/AgCl

Débrancher la résistance de 5Ω pendant deux heures pour atteindre le voltage en circuit ouvert (VCO) (c'est-à-dire pas de courant).

Enregistrer la courbe de polarisation obtenue avec le potentiostat (état pseudo-linéaire : dans la zone 2 de la figure A.1).

Calculer le courant en divisant la tension mesurée avec la somme des résistances externes : $I = \frac{E_{mesurée}}{R_{ext}}$

Où $E_{mesurée}$ est la tension mesurée : $E_{mesurée} = E_{fem} - IR_{\text{int}}$

$R_{ext}$ : Résistance externe (somme des résistances externes)

En utilisant la régression linéaire, l'inclinaison et l'intersection avec l'axe des y est la force électromotrice ($E_{fem}$). La valeur absolue d'inclinaison est la résistance interne ($R_{int}$) (Figure A.1).

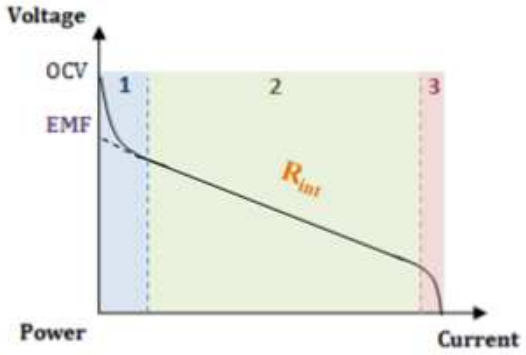



Figure A.1 Courbe de polarisation *(tiré de Yue, 2011)*

*Puissance*

La puissance maximale est calculée à partir de la mesure de voltage :

$$P = \frac{E^2_{mesurée}}{I} = \frac{(E_{fem} - IR_{int})^2}{I}$$

$E_{fem}$ : Force electromotrice

$R_{int}$ : Résistance interne

I : Intensité

La puissance est maximale quand $I = \frac{E_{fem}}{2R_{int}}$ ce qui donne $P_{max} = \frac{E_{fem}}{4R_{int}}$ (Figure A.2)

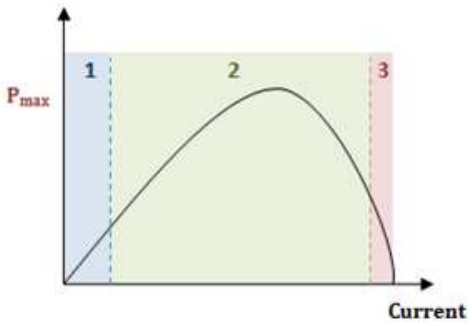



Figure A.2 Courbe de la puissance maximale vs courbe de courant *(tiré de Yue, 2011)*

**Acétate**

Filtrer l'acétate avec un papier filtre de 0,45µm dans un tube ICP de 15ml pour avoir un filtrat de 10ml pour l'échantillon et 5 ml pour rinçage du tube pour éviter toute contamination

- Analyser l'acétate à la chromatographie ionique

**Concentration de Fe**

La concentration du fer est analysée au début et à la fin du test par Spectromètre d'émission atomique couplé à un plasma induit (ICP-AES ; Optima 3100 RL, Perkin Elmer).

Selon le protocole de préparation des solutions à analyser au laboratoire ICP, acidifier la solution en diluant dans de l'acide nitrique ($HNO_3$) à 2% (v/v) après avoir filtré avec un filtre de 0,45µm.

**Test de la membrane**

Deux analyses peuvent être faites :

- **Examen au microscope optique**
- **Examen au Microscope Électronique à Balayage (MEB) couplé avec une analyse dispersive en énergie- Spectroscopie Rayon-X (EDX)**

L'examen de membrane se fait après avoir séché la membrane, coupée morceaux (environ en rayon de 3cm) et pulvérisée au carbone.

**Références**

Cercado Quezada, B. (2009). *Traitement de déchets issus de l'industrie agro-alimentaire par pile à combustible microbienne* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Toulouse).

Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM, (2010). Santé, Sécurité et Hygiène au Laboratoire.

Eaton, A. D. (2005). Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater, American Public Health. *American Water Works Association, Water Environment*, Washington, D.C., 21st Edition: APHA-AWWA-WEF.

Lefebvre, O., Al-Mamun, A., & Ng, H. Y. (2008). A microbial fuel cell equipped with a biocathode for organic removal and denitrification. *Water Science and Technology*, *58*(4), 881-885.

Lefebvre, O., Mihaela, Neculita, C., Yue, X., & Ng, H. Y. (2011). Treatment of acid mine drainage (AMD) by microbial fuel cell (MFC): effect of the design. In *20th Joint KKNN (KAIST-KYOTO-NTU-NUS) Symposium on Environmental Engineering*.

Logan, B.E. (2008). Microbial fuel cells. *John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken*, New Jersey. United States of America. 200 pages.

Martin, E. (2011). *Étude de la performance de piles à combustible microbiennes et l'effet des matériaux d'électrodes* (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).

Yue, X. (2011). Application of microbial Fuel Cells in Acid Mine Drainage. *Rapport de projet de fin d'étude*, Département des génies civil et de l'environnement, Université Nationale de Singapour, 101 pages.

# ANNEXE B MONTAGE D'UN ESSAI BATCH D'ÉLECTROCOAGULATION

**Département, Institut de recherche Mines et Environnement (IRME)**

**Université du Québec à Abitibi- Témiscamingue (UQAT)**

Mots clés : Électrocoagulation, Drainage minier acide, Drainage minier neutre

# SANTE, SECURITE ET HYGIENE AU LABORATOIRE

*Tiré du Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM*

*(Mai 2010)*

## Règlements et directives en bref

1. **L'accès au laboratoire :** Heure d'opération : 8h à 17h, du Lundi au vendredi
2. **On ne doit pas travailler seul en laboratoire** : avertir de sa présence et de son départ aux personnes présentes au laboratoire. Signaler le 2911 en cas d'urgence ou d'accident.
3. **Planification du travail de laboratoire** : Planifier l'utilisation de l'équipement de travail. Consulter la fiche signalétique avant utilisation de produits.
4. **Tenue vestimentaire** : **Utiliser l'équipement de protection prévue (obligatoire)**: gants, lunettes, sarrau. Port de lentilles cornéennes (verres de contact) interdites, bijoux, coiffures ou autres ornements encombrants. Les jambes et les pieds doivent être protégés.
5. **S'abstenir de boire, de manger et de fumer dans le laboratoire.**
6. **Laisser les objets personnels, y compris nourriture et boisson à l'extérieur**.
7. **Les vêtements de protection doivent demeurer à l'intérieur du laboratoire**
8. **Signaler tout accident ou déversement (même) mineur au responsable le plus près.**
9. **Les rebuts doivent être jetés dans les contenants à usage spécifique :** verre brisé irrécupérable dans le local de chimie D113.5 et près de hotte de chimie D-013. Les produis chimiques à éliminer doivent être versés dans les contenants appropriés. Ne pas laisser les produits chimiques dans la verrerie après utilisation ; rincer avec le solvant approprié et jeter les résidus dans les contenants appropriés.
10. **Il est interdit de pipeter avec la bouche :** toujours utiliser des propipettes.
11. **Les cylindres de gaz doivent toujours être bien fixés :** inspecter et fixer tous les cylindres de gaz comprimé.
12. **Tout récipient contenant un produit chimique doit être identifié :** nom du produit, formule chimique, concentration, nom de l'utilisateur, mention appropriée (inflammable, acide toxique etc…), date de réception.
13. **Les montages en opération laissés sans surveillance doivent être identifiés au nom de leur utilisateur.**
14. **Ranger son poste de travail, éteindre les appareils et bien se laver les mains avant de quitter le laboratoire.**
15. **Il est obligatoire d'avoir suivi une formation avant d'utiliser les instruments**

**Contexte**

Une des opérations physico-chimiques les plus utilisées en matière de traitement des eaux, aussi bien industrielles que domestiques est la coagulation. C'est un processus qui permet l'enlèvement des particules colloïdales grâce à leur déstabilisation chimique, par addition d'un électrolyte. Elle est suivie de leur agrégation en particules plus grosses ou flocs (floculation), puis de leur précipitation sous forme d'hydroxydes.

La coagulation peut, d'autre part, être induite par l'action d'un champ électrique, dans une cellule électrolytique et donner lieu à l'électrocoagulation (déstabilisation électrochimique). Le courant électrique permet la dissolution d'anodes solubles entraînant la coagulation et la floculation des particules en favorisant la migration et le transport de celles-ci.

**Procédé d'électrocoagulation**

**Principe**

Le principe de l'électrocoagulation consiste à générer in situ dans la cellule d'électrolyse (figure B . 1), les ions susceptibles de provoquer la coagulation des particules colloïdales par dissolution d'anodes solubles sous l'action d'un courant afin d'enlever la pollution.

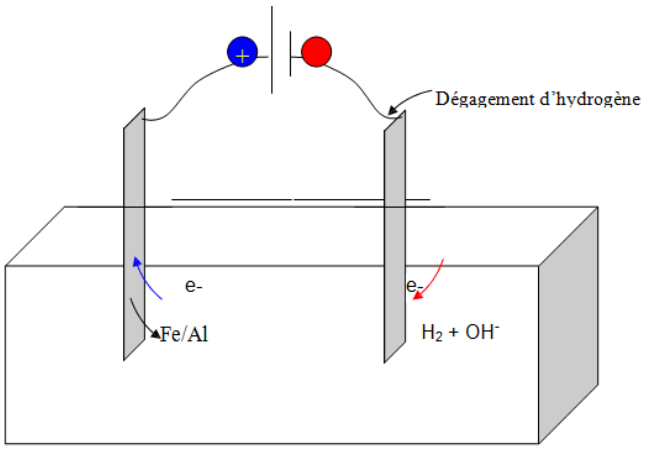



Figure B.1 Schéma de la cellule électrolytique à deux électrodes

Les principales réactions mises en jeu sont :

À l'anode : Oxydation du métal $M \Longrightarrow M^{n+} + ne^-$ (B.1)

À la cathode : Réduction de l'eau $6H_2O + 6e^- \Longrightarrow 3H_2O + 6OH^-$ (B.2)

Les cations issus de l'anode réagissent systématiquement avec l'eau pour donner des complexes hydroxylés polymérisés solubles suivant le pH du milieu. Ces espèces jouent le rôle de coagulant permettant tout d'abord la déstabilisation des particules colloïdales à éliminer par compression de la double couche électrochimique, puis la floculation ou l'agrégation en flocs de celles-ci. On parlera dans ce cas d'électrocoagulation. Les flocs formés pourront être transportés par le gaz formé lors de l'électrolyse par électroflottation. Si l'électrolyse se poursuit vers des pH basiques les flocs pourront s'adsorber sur les hydroxydes formés par précipitation des polymères hydroxylés solubles. On parlera alors d'électroprécipitation.

L'oxydation de l'aluminium à l'anode donne, dans un premier temps, des ions $Al^{3+}$, qui ensuite forment l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$.

La dissolution d'électrodes de fer conduit à la formation d'ions $Fe^{2+}$ donnant ensuite un hydroxyde $Fe(OH)_3$.

A la cathode les réactions sont les mêmes avec l'électrode d'aluminium et l'électrode de fer.

**Objectifs**

**Objectif principal**

Tester l'efficacité de la méthode de l'électrocoagulation pour traiter différentes qualités de DM fortement contaminé en fer et/ou sulfates.

**Objectifs spécifiques**

***Essai 1***

Évaluer l'influence de certains paramètres de fonctionnement [e.g. matériau des électrodes (Fe et Al), intensité de courant (100-500 mA) et temps de réaction (15-90 min)] sur l'efficacité du procédé d'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA synthétique fortement contaminé en fer et/ou en sulfates, suivant une petite échelle (volume de travail : 250 mL)

***Essai 2***

Évaluer l'influence d'autre paramètres de fonctionnement [e.g. nombre des électrodes (2-10), distance entres électrodes (0,5-4 cm)] sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA synthétique fortement contaminé en fer et en sulfates suivant une mise à l'échelle (volume de travail de 3.3 L).

***Essai 3***

Tester l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement des DMN réels fortement contaminés en sulfates (>1 280 mg/L).

**Démarches du travail**

Le travail doit se dérouler selon les étapes de préparation et de réalisation suivantes :

Étape 1 : Se procurer des matériaux, matériels et réactifs nécessaires

Étape 2 : Monter les batch (réacteurs d'électrocoagulation)

Étape 3 : Préparer les solutions

Étape 4 : Effectuer les tests en changeant les paramètres opératoires (nature de la solution synthétique, densité du courant, temps de réaction, la nature des électrodes, le voltage, le nombre des électrodes, la distance entre électrodes)

Étape 5: Mesurer les paramètres analytiques

Étape 6 : Collecter les données

**Important** : Tout matériel de laboratoire utilisé au cours des essais sera nettoyé avec un détergent sans phosphate, trempé dans 10% (v/v) d'acide nitrique pendant 24 h, puis dans l'eau distillée, et enfin rincée trois fois avec de l'eau desionisée.

**Matériels et réactifs nécessaires**

***Matériels nécessaires pour le batch et la préparation de la solution :***

- Source d'énergie digitale « Générateur électrique »
- Anodes et cathodes de fer et d'aluminium
- Fils conducteurs
- Pinces
- Papier abrasif ou brosse électrique
- Bechers de 100 mL

- Balances de 0,01 g et de 0,0001g de précision (préalablement calibrées)
- Erlenmeyers de 500 mL
- Agitateur magnétique
- Barreaux magnétiques
- Entonnoir (60-80mm d'ouverture avec 3-10mm d'embouts)
- Fioles de 500 mL, 1000mL
- Micropipette avec embouts (0,1µl- 10mL)
- Papier filtre de 0,45µm
- Pissette
- Spatule, cuillère
- Fiole de 1000 mL

***Matériel pour l'échantillonnage***

- Seringues de 20 mL
- Filtres à seringue 0,45 µm
- Pipette automatique de capacité 20-1000 µL

***Matériel pour les analyses :***

- pH-mètre Orion model 920 (capable de mesurer le pH, le potentiel d'oxydoréduction (Eh) et la T°)
- Conductivimètre
- ICP-AES (pour solutions complexes)
- Spectromètre d'émission atomique (ICP-AES)
- Kit HACH DR/2010

***Réactifs***

- Sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3 \bullet xH_2O$
- Sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3 \bullet 18H_2O$

- Sulfate de cuivre (II) pentahydraté $CuSO_4 \bullet 5H_2O$
- Sulfate de magnésium heptahydraté $MgSO4 \bullet 7H_2O$
- Sulfate de manganèse hydraté $MnSO_4 \bullet H_2O$
- Sulfate de nickel $NiSO_4 \bullet 6H_2O$
- Sulfate de sodium décahydraté $Na_2SO_4 \bullet 10H_2O$
- Sulfate de zinc heptahydraté $ZnSO_4 \bullet 7H_2O$
- Chlorure de fer hexahydraté $FeCl_3.6H_2O$
- Chlorure de sodium NaCl
- Acide chlorhydrique HCl
- Acide nitrique $HNO_3$
- Préparation des solutions

Les solutions étudiées sont préparées suivant la concentration désirée en prélevant une certaine masse du réactif m, qui sera mélangée dans un volume V d'eau.

$$n = \frac{m}{MM} = C * V$$

$$m = MM * C * V$$

Avec n : Nombre de moles

m : Masse du réactif à prélever

MM : Masse molaire du réactif

C : Concentration désirée

V : Volume de la solution

**NB :**

*Il est très important de faire attention à la pureté du réactif.*

**Préparation des DMA synthétiques**

Pour la solution de chlorure de fer $FeCl_3.6H_2O$ :

Dans une fiole de 1000 ml, dissoudre 2.4 g de $FeCl_3.6H_2O$ (masse molaire 270,31g mol $^{-1}$) dans environ 500 ml d'eau

$$m = \frac{C_{Fe^{3+}}}{MM_{Fe}} * \text{MM } FeCl_3.6H_2O = \frac{500}{56} = 2{,}4 \text{ g}$$

Ajuster la concentration de fer ferrique ($Fe^{3+}$) à 500 mg $L^{-1}$ en ajoutant de l'eau déionisée jusqu'à 1000 ml et bien mélanger.

Pour la solution de sulfate de fer $Fe_2(SO_4)_3 \bullet xH_2O$:

- ✓ Avant de commencer, il faut absolument déterminer x qui peut être 7 ou 9, puis vérifier la concentration de fer en utilisant la technique colorimétrique (kit Hack).
- ✓ Pour x=7 :
- ✓ Dans une fiole de 1000 ml, dissoudre 2,347 g de $Fe_2(SO_4)_3 \bullet 7H_2O$ (masse molaire 525,88 g mol $^{-1}$) dans environ 500 ml d'eau
- ✓ Ajuster de la même manière la concentration de fer à 500 mg $L^{-1}$ en ajoutant de l'eau déionisée jusqu'à 1000 ml et bien mélanger.
- ✓ Pour x=9 :
- ✓ Dans une fiole de 1000 ml, dissoudre 2,508 g de $Fe_2(SO_4)_3 \bullet 7H_2O$ (masse molaire 561,88 g mol $^{-1}$) dans environ 500 ml d'eau
- ✓ Ajuster de la même manière la concentration de fer à 500 mg $L^{-1}$ en ajoutant de l'eau déionisée jusqu'à 1000 ml et bien mélanger.
- ✓ Mesurer la concentration du fer total par le kit Hack des deux solutions mères préparées (dilution 1000 fois est requise)
- ✓ Déterminer x

**Montage du batch**

Le système Batch : consiste en un réacteur fonctionnant en système discontinu, c'est-à-dire en un système dans lequel l'effluent traité est évacué à la fin de l'opération. Il est utilisé dans les unités industrielles, dans lesquelles le volume à traiter est faible et la charge polluante élevée.

L'inconvénient rencontré dans ce cas est d'après ( Catonne, 1996), la passivation des électrodes induite par précipitation des hydroxydes sur les anodes si la convection est mal assurée.

***Batch à petite échelle***

**Objectif :**

Cette partie de travail a pour objectif d'évaluer l'influence de certains paramètres opératoires sur l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un DMA fortement contaminé en fer et/ou en sulfates (Fe : 500 mg/L; $SO_4^{2-}$ > 1 280 mg/L), et ce en termes de neutralisation de l'acidité et d'enlèvement des contaminants.

**Montage**

Le montage est composé d'une cellule électrolytique en pyrex d'un volume de 500 ml, muni de deux électrodes identiques en aluminium ou en fer parallèlement positionnés, de dimensions 75 mm ×35 mm × 2,5 mm. La distance entre électrodes est de 4 cm. L'homogénéisation de la solution est effectuée à l'aide d'un agitateur magnétique. La tension aux bornes des électrodes est fixée par un générateur de courant continu, un potentiel de 6V est maintenu constant durant l'expérience à température ambiante).

Ces essais seront effectués avec ajout du sel (NaCl) afin de s'opposer à la résistance ohmique de la solution et seront opérés avec des solutions synthétiques simples.

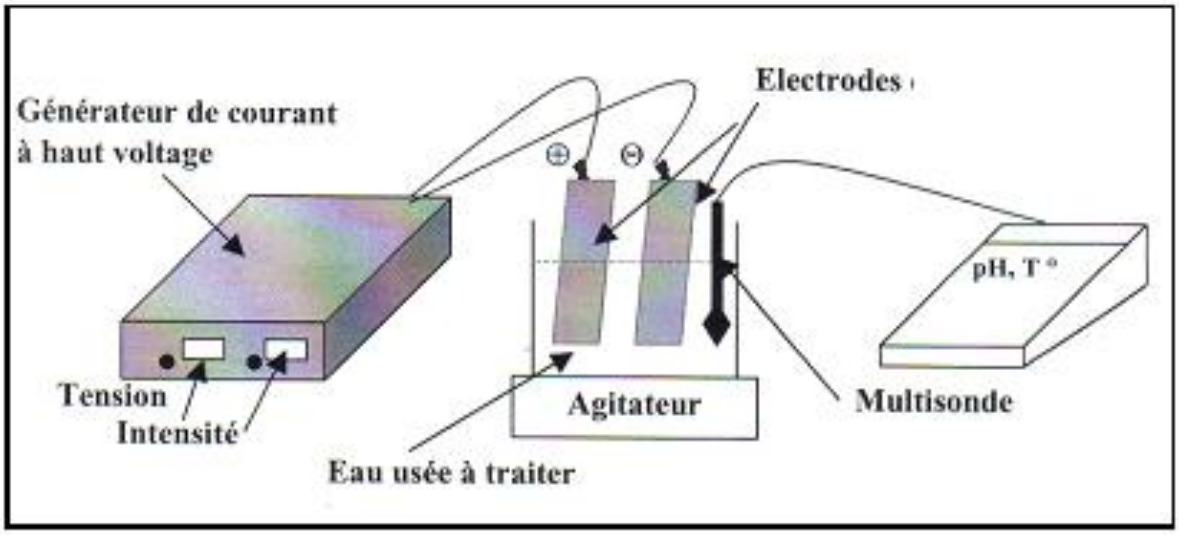



Figure B.2 Schéma d'une cellule d'électrocoagulation à deux électrodes

**Paramètres opératoires**

Afin d'évaluer l'efficacité de l'électrocoagulation pour l'enlèvement du fer et/ou de sulfates, certains paramètres opératoires ont été testés, à savoir la nature de l'électrode, l'intensité du courant électrique et le temps de réaction (Figure B.3).

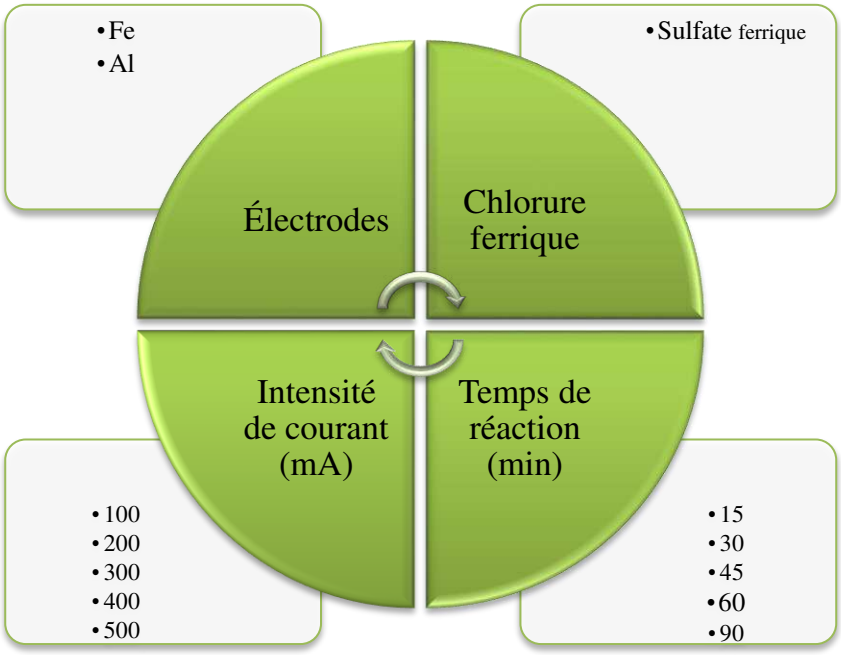



Figure B.3 Matrice des paramètres opératoires.

***Mise à l'échelle***

**Objectif**

Cette partie de travail a pour objectif d'évaluer l'effet d'échelle (volume, charge de la solution, nombre d'électrodes ainsi que la distance qui les sépare).

**Montage**

Le montage est composé d'une cellule électrolytique en pyrex d'un volume de 3.7L, muni de minimum quatre électrodes identiques en aluminium ou en fer parallèlement positionnés, de dimensions 110mm ×100 mm × 0,2 mm. Les conditions opératoires optimales déterminées à partir des essais en batch à petite échelle vont être réutilisées afin de valider la performance du système dans de telles conditions. Le nombre des électrodes ainsi que la distance qui les sépare sera variée afin de se statuer sur l'effet d'échelle. L'homogénéisation de la solution est effectuée à l'aide d'un

agitateur magnétique. La configuration utilisée dans ce montage est la configuration bipolaire (permettant de fixer une intensité de courant plus faible que la configuration monopolaire) (figure B.4).

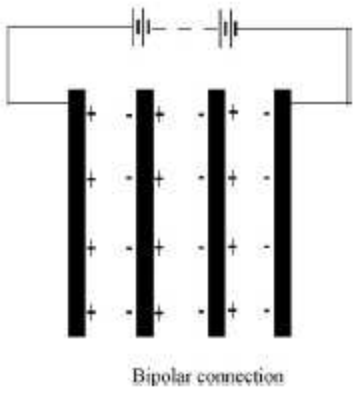



Figure B.4 Schéma d'une cellule d'électrocoagulation à quatre électrodes en configuration bipolaire (Adaptée de Golder et al., 2007)

**Paramètres opératoires**

Afin de reproduire les mêmes conditions opératoires du système à petite échelle, l'intensité de courant sera déterminée en fonction de la surface spécifique des nouvelles électrodes.

Tableau B.1 Paramètres opératoires utilisés pour les essais en batch à petite et grande échelle

| Échelle | Électrodes | Surface spécifique ($cm^2$) | Intensité de courant (mA) | Densité de courant ($mA/cm^2$) |
|---|---|---|---|---|
| Petite | Al | 26,25 | 400 | 15,23 |
| | Fe | | 500 | 19,05 |
| Grande | Al | 110 | 1676 | 15,23 |
| | Fe | | 2095 | 19,05 |

**PS :** Afin d'ajuster l'intensité de courant en fonction du voltage, une quantité de sel rajoutée sera nécessaire pour s'opposer à la résistance de la solution.

Les essais batch à grande échelle seront divisés en deux parties.

**Première partie :**

Les essais seront effectués avec ajout de sel et suivront les étapes suivantes :

*Étape 1* : Validation des paramètres opératoires optimales des essais en batch à petite échelles (valider le choix d'électrode).

*Étape 2* : Déterminer la distance inter-électrode optimale (d=4 ; 2 ; 1,5 ; 1 et 0,5 cm)

*Étape 3* : Déterminer le nombre des électrodes optimal (n=2; 4 ; 6 ; 8 et 10 électrodes)

**PS :** Les étapes 2 et 3 seront effectuées avec les électrodes les plus performants. L'étape 3 sera réalisée avec la distance entre électrode optimale.

**Deuxième partie :**

L'objectif de cette partie est de s'intéresser essentiellement au traitement de la salinité contenu dans des DMA synthétiques (>1280 mg/L de $SO_4^{2-}$). Les conditions opératoires optimales déterminées à partir de la première partie (nature d'électrode, distance entre électrode et nombre d'électrode) seront utilisés. D'autres conditions seront ensuite évaluées, à savoir, la densité de courant (20; 55 et 80 mA/cm$^2$) ainsi que la concentration initiale de sulfates (1 280 et 4 940 mg/L). Dans cette partie les essais seront effectués sans ajout de sel.

**DMN réel**

Les conditions opératoires optimales seront utilisées par la suite pour la validation de l'efficacité de l'électrocoagulation pour le traitement des DMN réels fortement contaminés en sulfates (> 1 280 mg/L).

**Analyse et suivi des essais**

Après avoir monté les batch, les échantillons sont prélevés du réacteur toutes les15 min, pendant le temps de réaction testé puis filtrés en utilisant des membranes de 0,45 µm afin d'être analysés (mesurer le pH, POR, conductivité, température et concentration en sulfate et en métaux).

Les analyses seront effectuées à l'extérieur de la cellule de façon à éviter l'influence du pH propre aux électrodes puisque celui-ci est acide proche de l'anode et basique proche de la cathode.

L'appareil utilisé pour les mesures de pH est un pH-mètre Orion model 920

L'étalonnage est effectué en utilisant des solutions tampons de pH 4,0; 7,00 et 10,00.

Après chaque prise de mesure les électrodes sont quotidiennement nettoyées à l'acide chlorhydrique 0,1 M et entreposées dans une solution 3,8 M KCl. Entre deux mesures les électrodes

sont nettoyées à l'acide chlorhydrique 5% pendant au moins 15 min, et nettoyées à l'aide d'une éponge, puis rincées à l'eau distillée.

La conductivité est suivie à l'aide d'un conductimètre. Celui-ci est étalonné avant chaque essai avec des solutions étalons.

La mesure des métaux (pour les solutions complexes) sera effectuée par ICP-AES

L'analyse des ions ferreux peut être déterminée par la méthode colorimétrique en utilisant le réactif **1,10-phénanthroline (sachets de poudre)**

L'analyse des sulfates peut être déterminée par la méthode turibidimétrique en utilisant la solution de chlorure de barium ou colorimétrique ou mesuré par chromatographie ionique.

**Procédures d'analyses**

**pH, Eh, POR et conductivité pour des échantillons liquides**

Se munir d'un pH-mètre capable de mesurer le pH, Eh et la température (par exemple un appareil pH-mètre / mV / thermomètre de marque Orion model 920 de précision+/- 0.01 pH et muni d'un senseur Pt/ Ag/ AgCl de précision relative +/- 0.2 mV) et d'un conductimètre capable de mesurer une conductivité entre 0– 1999 µS avec une précision de +/- 1%

Ne pas oublier de calibrer les appareils avant chaque utilisation

Plonger la sonde de pH-mètre dans l'échantillon, remuer et prendre les mesures lorsque la valeur est à peu près stable

Mesurer ensuite la conductivité en plongeant la sonde du conductimètre dans l'échantillon liquide, puis lire la valeur obtenue

**Métaux totaux**

Avant l'analyse des métaux totaux, acidifier l'échantillon comme suit :

- ✓ Pour toute l'opération, travailler sous la hotte.
- ✓ Porter des gants, un sarreau et des lunettes.
- ✓ Préparer les matériels
- ✓ Préparer le nécessaire à filtration : seringues de 20 mL et filtres à seringue 0,45 µm), pipette automatique de capacité 20-200 µL

- ✓ Préparer les fioles volumétriques de 10 mL.
- ✓ Verser de l'acide nitrique concentré ($HNO_3$) dans un bécher.
- ✓ Préparer une pipette automatique de capacité 20-200 µL et ajuster le volume à 200 µL.
- ✓ Préparer des tubes à ICP en indiquant les informations suivantes :
- ✓ Nom de l'échantillon (avec référence à vous ou votre projet)
- ✓ Date de prélèvement
- ✓ La mention : « 2 % $HNO_3$ »
- ✓ Procéder à l'acidification
- ✓ Prélever 15 mL de l'échantillon à l'aide de la seringue.
- ✓ Installer le filtre à seringue.
- ✓ Filtrer quelques millilitres d'échantillon directement dans la fiole volumétrique de 10 mL
- ✓ Rincer la fiole et jeter le filtrat.
- ✓ Répéter les étapes 3 et 4.
- ✓ Filtrer environ 8 mL directement dans la fiole volumétrique de 10 mL rincée.
- ✓ Placer la seringue et le filtre contenant l'échantillon de côté.
- ✓ Ajouter 200 µL d'acide nitrique concentré à la fiole.
- ✓ Filtrer directement dans la fiole suffisamment d'échantillon pour apporter le mélange au trait de jauge de la fiole volumétrique.
- ✓ Placer le capuchon sur la fiole et agiter en maintenant le bouchon enfoncé.
- ✓ Transférer le contenu de la fiole volumétrique dans le tube à ICP préalablement identifié.
- ✓ Rangement
- ✓ Jeter la pointe utilisée de la pipette dans la poubelle à verre brisé.
- ✓ Vider l'excédent d'acide nitrique dans la bouteille d'origine.
- ✓ Sous la hotte, rincer le bécher utilisé pour l'acide nitrique avec un peu d'eau et vider cette solution de rinçage dans les déchets acides.

- ✓ Nettoyer ensuite toute la verrerie utilisée :
- ✓ Rincer 3 fois à l'eau du robinet.
- ✓ Rincer 3 fois à l'eau déminéralisée.
- ✓ Replacer la verrerie dans les armoires.
- ✓ Placer les tubes à échantillons dans la boîte « Lixiviats à analyser » du local de l'ICP (D-113.5).
- ✓ Ranger les tubes vierges aux côtés de la boîte « Lixiviats à analyser ».
- ✓ Ranger la pipette automatique dans le portoir du local de l'ICP.

**Spéciation des sulfates :**

À la fin des essais en batch à grande échelle avec les conditions opératoires optimales, une spéciation des sulfates sera nécessaire. Pour cela, plusieurs techniques peuvent etre adoptées chromatographie ionique, ou colorimétrie et des sulfures par colorimétrie.

**Analyse des sulfates : Méthode 5051 (Kit Hach)**

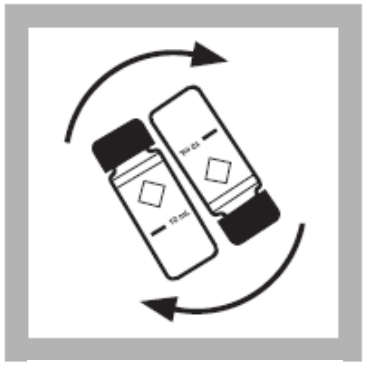
- ✓ Le tube d'échantillon et le bouchon doivent être soigneusement nettoyés après chaque utilisation. Si cela n'est pas fait, un film blanc se forme sur eux et affecter les résultats.
- ✓ Laver tous les appareils de laboratoire entre les tests. La contamination peut fausser les résultats des tests. Nettoyer avec un détergent non abrasif ou avec un solvant tel que l'alcool isopropylique.
- ✓ Utiliser un chiffon doux pour essuyer ou assécher. Ne pas utiliser des serviettes en papier ou de tissu sur les tubes d'échantillons.
- ✓ Rincer à l'eau propre (de préférence eau déminéralisée)
- ✓ Rincer soigneusement toutes les cellules échantillon avec l'échantillon d'eau avant le test
- ✓ Prélever 250µL d'échantillon liquide avec une seringue et diluer dans 20 ml

1. Appuyez sur la touche POWER pour allumer l'appareil. La flèche doit indiquer

2. Remplir une tube d'échantillon de 10 ml,

avec l'échantillon dilué

3. Ajouter le contenu d'un SulfaVer 4 sachet de poudre dans le tube d'échantillon (préparé l'échantillon). Couvrir

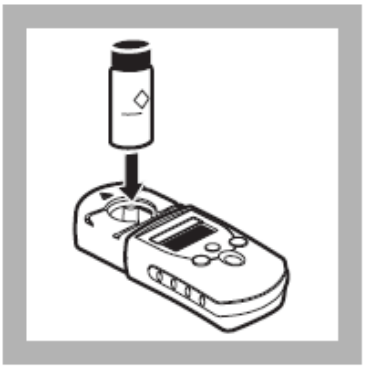


4. Inversez le tube à échantillon plusieurs fois pour mélanger. Essuyer

tout liquide ou empreintes

5. Attendre 5 minutes. Laisser reposer le tube

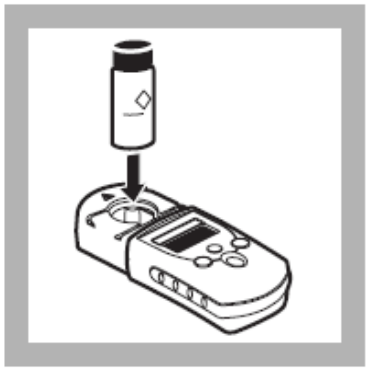
6. Remplir un tube d'échantillon avec 10 mL de l'échantillon (le blanc). Essuyer tout liquide



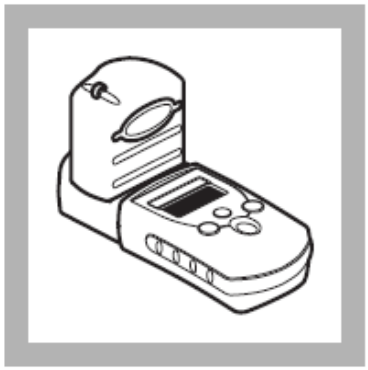
7. Placer le blanc dans le

8. Couvrir le blanc avec le

9. Appuyez sur ZERO / SCROLL. L'écran affiche "---", Puis "0". Retirer le blanc de la porte-cuve.



10. Dans les 5 minutes qui suivent la durée, placer l'échantillon préparé dans le porte-cuve.



11. Couvrir le tube d'échantillon avec le capot de l'appareil.

12. Appuyez sur READ / ENTER. L'écran affiche "---", Suivre par les résultats en mg / L de sulfate.

**Dosage Fer ferreux ($Fe^{2+}$) par colorimétrie 1,10-phénanthroline (sachets de poudre) Méthode 8146**

Dans les procédures Hach, la méthode 1,10-phénanthroline est la plus connue essai pour le fer. Son indicateur réagit avec un réactif de fer ferreux dans l'échantillon pour former une couleur orange et selon la concentration en fer (plage de détection: 0 à 3 mg/L de fer pour les dosages colorimétriques). Le fer ferrique ($Fe^{3+}$), ne réagit pas mais la concentration peut être déterminée

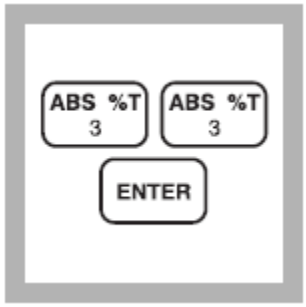
par soustraction de la concentration en fer ferreux à partir des résultats d'un test en fer total (méthode ICP). Cette procédure nécessite que l'échantillon soit analysé le plus rapidement possible pour évider l'oxydation du fer ferreux.

- Prélever 25 µl d'échantillon puis diluer dans 25 ml
- Utiliser les contenants du kit comme suit :
    - Échantillon: 25 mL pour l'échantillon dilué à analyser et 25 mL pour le blanc (eau déminéralisée)
    - Réactif: 1,10 - phénanthroline (oreillers en poudre) : 1 paquet de 100 analyses (1 analyse par réactif d'oreiller de poudre)

**Procédure**

- Suivre les instructions 1 à 4

**1.** Entrer le numéro de programme mémorisé pour le fer ferreux - sachets de poudre




**2.** Presser: 33 ENTER

L'écran affichera mg/L, Fe et l'icône ZERO

**3.** Remplir un tube avec 25 mL de l'échantillon (le blanc)

*Note: Le blanc ne doit pas contenir de fer*

**4.** Placer le blanc dans le port de cellule. Couvrir avec le capot de l'appareil

- Appuyer sur l'oreiller (sur la surface dure) pour mettre le réactif en poudre dans le fond
- Couper le dessus de l'oreiller, de B à A, en tenant l'oreiller loin de votre visage
- Avec deux mains, pousser les deux parties l'une vers l'autre pour former un bec verseur
- Verser le contenu d'oreiller pour les instructions 5 à 10. Appuyez sur l'oreiller pour enlever la poudre à partir des coins.
- Suivre les instructions 5 à 10

**5.** Appuyez sur ZERO

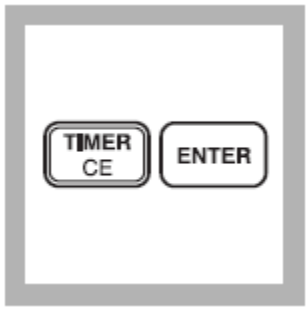
Le curseur se déplace vers la droite, puis l'écran affiche

0,00 mg / L Fe

**6.** Remplir un autre tube d'échantillon avec 25 mL 'échantillon

**7.** Ajouter les contenus d'un réactif de fer ferreux au tube d''échantillon de l'étape 6. Boucher et retourner pour bien mélanger.

*Note: Les poudres non dissoutes n'affectent pas la précision*




**8.** Presser: 33 ENTER

L'écran affichera mg/L, Fe et l'icône ZERO

**9.** Placer l'échantillon préparé dans le support du tube. Couvrir avec le capot de l'appareil

**10.** Presser READ

Le curseur se déplace vers la droite, puis le résultat en fer ferreux mg /L s'affichera

## Références

Catonne, J.C. (1996). Traitement de surface par voie humide. Techniques de l'ingénieur M.1428, pp 1-16.

Document de synthèse de santé et sécurité au laboratoire de l'URSTM, (2010). Santé, Sécurité et Hygiène au Laboratoire.

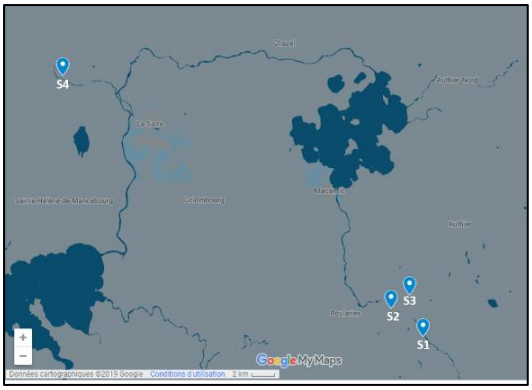
Golder, A.K., Samanta, A.N., Ray, S. (2007). Removal of $Cr^{3+}$ by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configurations. Journal of Hazardous Materials141(3), 653-661.

# ANNEXE C ELECTRONIC SUPPLEMENTARY MATERIALS (CHAPITRE 7)

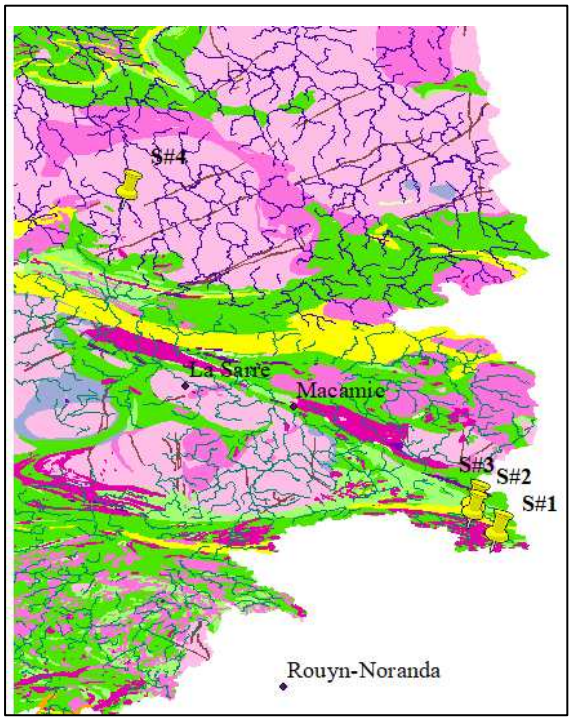
## Sampling and dilution water sites selection

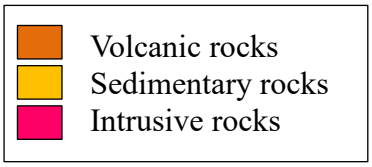
The toxicity experiments were carried out using five different dilution waters, four of which are natural surface waters, while the fifth is a reconstituted hard water. A sampling campaign was carried out in summer 2018 to collect natural water samples from rivers located in northwestern of Quebec (Figure C.1). Such area is characterized by a wide variety of igneous, metamorphic and sedimentary rocks of the Canadian Shield (Cloutier 2015; Diop 2011). Interactions between surface water and different watershed lithologies affect the natural water quality. Sampling sites were chosen following strict selection criteria. To start with, the selection is based on the absence of anthropogenic activity, mining industry or agriculture near the watershed that could lead to water toxicity. The second criteria involve collection of water samples from areas characterized by different types of lithologies (e.g. sedimentary, volcanic and intrusive). Indeed, the geochemical composition of natural waters differs from watershed to another depending on its associated lithology. Besides, the accessibility of sites that meet selection criteria is a very important factor. Sites with difficult access are removed from the list of choices. Respecting criteria mentioned above, 18 sites were chosen and sampled. After chemical characterization, non-impacted four sites were selected with no signs of anthropogenic (e.g. $NO_3^-$, $NO_2^-$ and $Cl^-$) or industrial activity and with a variability in watershed's lithologies (e.g. sedimentary, volcanic and intrusive) (Figure C.1). Sites geographic coordinates were determined using a GPS (Global Positioning System) (Table S1).

(A)




(B)




(C)

Figure C.1 (A) Localisation map of the study area, (B) Localisation of sampling sites in the study area, (C) Localisation of sampling sites in the Canadian Shield

Table C.1. Geographic coordinates of four sampling sites in northwestern of Quebec

| Site | GPS data (X) | GPS data (Y) | River's name | Lithology |
|---|---|---|---|---|
| **S#1** | 48°31'34.59"N | 78°37'21.34" W | Abitibi River | Volcanic rocks |
| **S#2** | 48°33'54.24"N | 78°39'53.85" W | Abitibi River | Sedimentary rocks |
| **S#3** | 48°34'57.37"N | 78°39'52.42" W | Abitibi River | Volcanic rocks |
| **S#4** | 49° 9'14.34"N | 79°18'10.55" W | Turgeon River | Intrusive rocks |

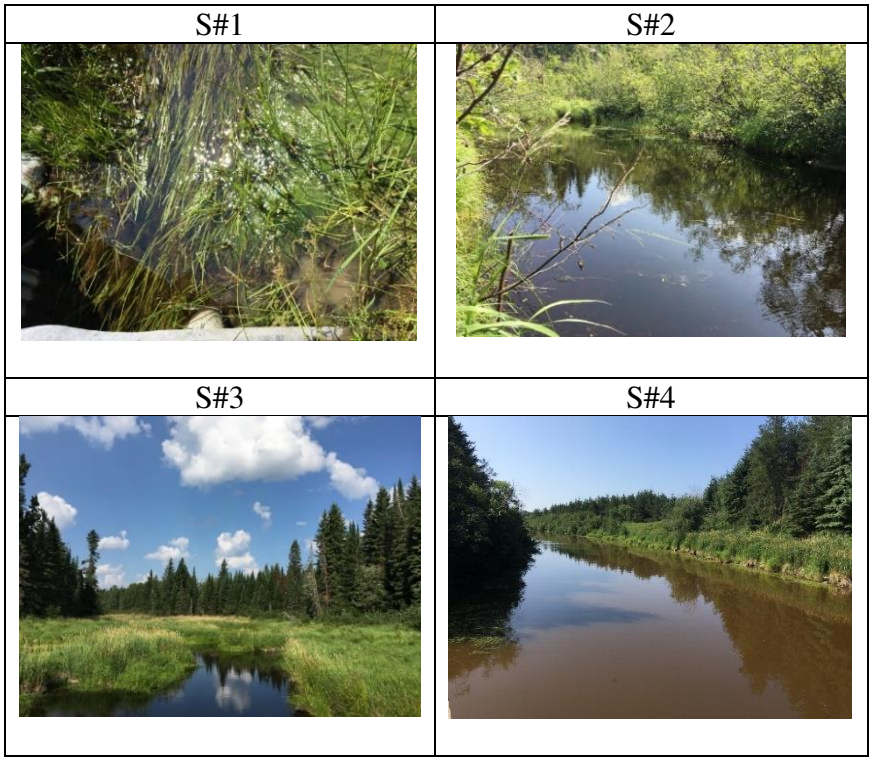



Figure C.2. Selected sampling dilution water sites

In situ parameters (pH, electrical conductivity, temperature, dissolved oxygen) were measured using a professional plus YSI 556 multi-parameter probe. Filtered (0.45 µm filter) and acidified (2% v/v of $HNO_3$) samples were analyzed for total metal contents by Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission spectrometry (ICP-AES; Optima 3100 RL, Perkin Elmer, USA, relative precision of 5%), relative precision of 5%) and Inductively Plasma-Atomic Mass Spectrometry (ICP-MS). Anionic elements were analyzed by ion chromatography (Methrom, 881 Compact IC Pro,

Riverview, FL, USA) on filtered samples using a device coupled to an 863 compact autosampler and equipped with a Metrohm 6.1006.520 separation column).

Table C.2. Physicochemical characterization of reconstituted hard water (CEAEQ) and surface dilution waters

| Parameter | CEAEQ | S#1 | S#2 | S#3 | S#4 |
|---|---|---|---|---|---|
| Physical characterization | | | | | |
| pH | 7.0-8.3 | 6.8 | 6.9 | 6.8 | 7.0 |
| ORP (mV) | - | 519 | 488 | 519 | 430 |
| Electric conductivity (µS/cm) | 200-300 | 88 | 59.6 | 73.7 | 132.7 |
| Hardness (mg/L $CaCO_3$)- *D. magna* | 160-180 | 38 | 29 | 37 | 63 |
| Hardness (mg/L $CaCO_3$)- *D. pulex* | 50-100 | | | | |
| DO (mg/L) | >7.4 | 7.5 | 7.8 | 6.2 | 5.8 |
| T ($^oC$) | 20.4 | 25.0 | 22.2 | 27.0 | 22.0 |
| Chemical characterization (mg/L) | | | | | |
| Ca | <30 | 12.8 | 9.60 | 9.80 | 17.1 |
| Fe | <0.05 | 0.08 | 0.41 | 0.55 | 0.16 |
| K | <1.5 | 0.07 | 0.14 | 0.55 | 0.65 |
| Mg | <6.5 | 1.42 | 1.32 | 2.97 | 5.02 |
| Mn | <0.004 | 0.02 | 0.03 | 0.41 | 0.15 |
| Na | <20 | 0.87 | 0.92 | 1.38 | 1.75 |
| Ni | <0.02 | 0.01 | <0.01 | 0.02 | 0.03 |
| $SO_4^{2-}$ | <30 | 4.1 | 3.0 | <1 | <1 |
| Zn | <0.003 | 0.01 | 0.07 | 0.02 | 0.02 |