

Titre: Détermination de la capacité de sorption de la fibre
lignocellulosique phosphorylée pour le traitement passif des
métaux en solution à l'échelle pilote

Auteur: Stéphanie Gagnon-Poirier

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Gagnon-Poirier, S. (2023). Détermination de la capacité de sorption de la fibre
lignocellulosique phosphorylée pour le traitement passif des métaux en solution à
l'échelle pilote [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/54389/>

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/54389/>

Directeurs de recherche: Benoit Courcelles, Gérald J. Zagury, & Thomas Robert

Programme: Génie civil

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Détermination de la capacité de sorption de la fibre lignocellulosique
phosphorylée pour le traitement passif des métaux en solution à l'échelle pilote**

STÉPHANY GAGNON-POIRIER

Département des génies civil, géologique et des mines

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie civil

Juin 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Détermination de la capacité de sorption de la fibre lignocellulosique
phosphorylée pour le traitement passif des métaux en solution à l'échelle pilote**

présenté par **Stéphany GAGNON-POIRIER**

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

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

Benoît BARBEAU, président

Benoît COURCELLES, membre et directeur de recherche

Gérald ZAGURY, membre et codirecteur de recherche

Thomas ROBERT, membre et codirecteur de recherche

Jean-François BLAIS, membre externe

REMERCIEMENTS

J'aimerais d'abord remercier mon directeur de recherche Benoît Courcelles et mes co-directeurs Gérald Zagury et Thomas Robert de m'avoir guidé à travers ce projet, je les remercie pour leur temps, leur support et leur connaissances, qui ont été essentiels à mon apprentissage et à la réalisation de ce projet. J'aimerais remercier Jean-Marc Lauzon pour m'avoir permis d'effectuer ce projet et toute l'équipe de TechnoRem Inc., en particulier Yannick Labrecque et Émily Fitzhenry qui ont grandement contribué à la réalisation de l'essai pilote. Je remercie aussi l'équipe d'Innofibre qui a préparé les fibres pour l'essai pilote et les essais de caractérisation, en particulier David Myja pour son soutien technique et ses idées tout au long de notre collaboration. J'aimerais aussi remercier le personnel de Polytechnique qui a contribué à mes essais de laboratoire, en particulier Éric Turgeon et Samuel Chénier au laboratoire de géotechnique et Zohra Lameiche et Jérôme Leroy au laboratoire de géologie. Merci aussi à Dominique Richard de qui j'ai hérité des protocoles de laboratoire pour réaliser mes essais. Merci à Leïla Mérabet et Stéfany Éthier de m'avoir motivée, à Jessica Căpraru de m'avoir divertie, à Christophe Ronveaux de me supporter et à Audréanne Hétu, Sonia Rabia et Camille Cardinal de m'avoir inspirée.

RÉSUMÉ

Les objectifs de ce projet étaient de 1) déterminer la capacité d'adsorption d'un nouveau médium de filtration, la fibre lignocellulosique phosphorylée (FLP) à l'échelle pilote, 2) d'évaluer le niveau de dégradation du substrat après traitement et 3) de proposer des recommandations pour le traitement à grande échelle d'un site minier abandonné. L'hypothèse derrière ces objectifs était que la FLP est un substrat approprié pour le traitement passif d'une eau affectée par un drainage minier acide et chargée en métaux au moyen d'une barrière perméable réactive. Dans le cadre de ce projet, un essai par pompage et traitement d'une durée de dix semaines a été réalisé sur un ancien site minier et des essais de caractérisation de la FLP ont été réalisés au laboratoire. Les essais de caractérisation du substrat incluaient la détermination de la conductivité hydraulique, la teneur en eau, la capacité d'échange cationique (CEC), le point de charge zéro (PCZ), la capacité tampon, le pH et la cinétique et l'équilibre d'adsorption avec les cations d'intérêts (Ca, Mg, Fe, Mn et Zn).

Les propriétés de surface de la FLP sont prometteuses pour l'enlèvement des métaux en solution avec une CEC de $540 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$, un PCZ de 7,3, une capacité tampon de $13,9 \text{ cmolH}^{+}.\text{kg}^{-1}$ et un relargage de carbone organique limité. Sur le terrain, des capacités d'adsorption de $1\,635 \text{ mg.g}^{-1}$, de Fe, $23,1 \text{ mg.g}^{-1}$ de Mn et $18,1 \text{ mg.g}^{-1}$ de Zn ont été atteintes avec des concentrations moyennes à l'entrée des filtres de $1\,160 \text{ mg.L}^{-1}$, $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ et $16,8 \text{ mg.L}^{-1}$, pour le Fe, Mn et Zn respectivement. Au laboratoire, ces capacités de rétention étaient plutôt de 165 mg.g^{-1} , $1,1 \text{ mg.g}^{-1}$ et $5,8 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le Fe, Mn et Zn, respectivement, ce qui représente une diminution respective de 90 %, 95 % et 66 % par rapport à l'essai de terrain. La rétention du Mn et Zn au laboratoire a atteint des valeurs respectives de $9,8 \text{ mg.g}^{-1}$ et $11,2 \text{ mg.g}^{-1}$ dans des réacteurs sans fer, bien que la rétention totale ait diminué drastiquement dans ces réacteurs (rétention totale (Ca, Mg, Fe, Mn et Zn) de 315 mg.g^{-1} pour l'essai avec fer et 193 mg.g^{-1} sans fer).

De nombreux mécanismes peuvent avoir eu lieu sur le terrain et expliquer la différence avec les résultats de laboratoire. Par exemple, l'amélioration du procédé par sorption d'ions Fe et/ou Mn sur les oxydes de manganèse précipités à la surface des particules de substrat, la formation de complexes avec des éléments inclus dans l'eau du site mais absents de l'eau synthétique (ex : Cu, Cd, etc.) ou la réalisation de réactions de sorption lentes ($> 24\text{h}$). L'essai de terrain et les essais de caractérisation permettent de conclure que la FLP : 1) permet le traitement des métaux en concentrations faibles et élevées, 2) a une faible affinité avec les métaux alcalino-terreux et 3) est

adaptée pour le traitement de débits faibles et élevés. Certaines limites technologiques peuvent également être identifiées : 1) la FLP est endommagée par l'eau acide, 2) le gonflement puis le tassement successif des FLP peut poser des problèmes lors de la mise en place d'une barrière perméable réactive, 3) les FLP relarguent des ions phosphate qui peuvent nuire aux écosystèmes en concentration excessive. Un suivi de ce dernier paramètre et possiblement l'ajout d'un système de polissage pour le phosphore devraient être réalisés avant une application à grande échelle.

Une linéarisation des résultats de terrain suggère que des cellules de traitement de 3 600 m³ à 6 800 m³ (correspondant à 1 598 à 2 968 tonnes de FLP) seraient nécessaires pour l'enlèvement des métaux dans l'eau du site (350 m³.j⁻¹ à 650 m³.j⁻¹). Cependant, la mise en place d'une telle structure, et son remplacement chaque année, semble peu réaliste. Deux alternatives permettraient de limiter ce problème, 1) mettre en place des cellules de traitement plus petites et procéder au remplacement de matériau plus souvent ou 2) modifier le temps de rétention hydraulique. À noter que ce nouveau temps de contact devrait être accompagné d'essais supplémentaires puisqu'il s'agit d'un paramètre critique. En faisant varier la concentration en fer (pour une application sur un autre site par exemple), il est possible de diminuer significativement la masse de FLP nécessaire pour le traitement de 350 à 650 m³.j⁻¹ d'eau contaminée, cependant, comme la rétention du Mn et du Zn était limitée par l'importante concentration en Fe dans l'eau du site, il n'est pas possible d'ajuster la masse de FLP pour l'enlèvement de ces éléments (l'hypothèse est qu'avec une concentration moindre en fer, la rétention de Mn et Zn serait plus grande par rapport à l'essai pilote). En fait, en tenant compte de la masse retenue pendant l'essai pilote, la masse de FLP nécessaire pour le traitement à grande échelle de l'eau du site varie proportionnellement à la masse de fer dans l'eau à traiter. En réduisant de moitié la concentration en fer, la masse de FLP nécessaire est aussi réduite de moitié (703 tonnes de FLP pour 500 mg.L⁻¹ de Fe). Pour des concentrations en Fe, Mn et Zn similaires par rapport au site à l'étude, le traitement de débit équivalents 15 m³.j⁻¹ à 50 m³.j⁻¹ pourrait être réalisé avec 68 à 228 tonnes de FLP par an, respectivement.

ABSTRACT

The objectives were to 1) evaluate the phosphorylated lignocellulosic fiber (PLF) sorption capacity with a pilot-scale trial, 2) to study the degradation of the used substrate and 3) to propose a preliminary design for a full-scale application. The hypothesis underlying these objectives was that the PLF is an appropriate substrate for acidic mine drainage treatment using a permeable reactive barrier. A pump and treat field trial of ten weeks was realised on an abandoned mining site and laboratory experiments were conducted to characterize the substrate. Characterization of the substrate included the determination of its hydraulic conductivity, water content, cation exchange capacity (CEC), point of zero charge (PZC), buffer capacity, pH and kinetic and equilibrium adsorption properties for the key parameters (Ca, Mg, Fe, Mn and Zn).

Surface properties of the PLF are promising for the removal of metal from solution, with a CEC of $540 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$, a PCZ of 7.3, a buffer capacity of $14 \text{ cmolH}^{+}.\text{kg}^{-1}$ and a limited leakage of organic carbon. Adsorption capacities from the field trial were of 1635 mg.g^{-1} , for Fe, 23.1 mg.g^{-1} for Mn et 18.1 mg.g^{-1} for Zn, with average initial concentrations of 1660 mg.L^{-1} , 18.3 mg.L^{-1} et 16.8 mg.L^{-1} , for Fe, Mn and Zn respectively. On the other hand, laboratory experiments showed retention of 165 mg.g^{-1} , 1.1 mg.g^{-1} and 5.8 mg.g^{-1} for Fe, Mn and Zn, respectively. Retention of Mn and Zn increased to 9.8 mg.g^{-1} et 11 mg.g^{-1} respectively in the absence of iron. However, metallic retention was much lower in the experiment without iron (total adsorbed concentration for Ca, Mg, Fe, Mn and Mn of 315 mg.g^{-1} with iron and 193 mg.g^{-1} without iron).

Several mechanisms might have occurred on the field and explain the difference between laboratory and field's results. For instance, formation of surface precipitates of Mn oxydes can enhance sorption capacity, formation of complexes with elements that were not included in the synthetic water for laboratory experiments or the completion of slow sorption reactions ($> 24\text{h}$). The field and laboratory experiments showed that PLF: 1) can be used to treat high or low metal concentrations, 2) has a weak affinity for earth-alkali metals and 3) is adapted for the treatment of high and low flow rates. The following technological limitations were identified : 1) acidic water damages the PLF, 2) swelling and successive settlement of the PLFs can be problematic for the implementation of a permeable reactive barrier and 3) leakage of phosphorous compounds from the PLF can be harmful to aquatic life if excessive, a rigorous follow-up of that parameter and the possible implementation of a polishing step would be necessary before full-scale application.

Linearization of the pilot's results show that a treatment cell of 3 600 m³ to 6 800 m³ (corresponding to 1,598 à 2,968 tons of PLF) would be necessary for the full-scale metal removal (350 m³.d⁻¹ à 650 m³.d⁻¹). However, the implementation of such a structure and its replacement each year doesn't seem realistic. Two alternatives are proposed to limit the space of the treatment cell: 1) the implementation of smaller cells and their replacement more often or 2) a different hydraulic retention time. The implementation of a new hydraulic retention time involves additional experiments since it's a critical parameter in sorption reactions. Moreover, for an application at a different site, given that the iron concentration at that site is less important, it would be possible to significantly reduce the mass of PLF required for a full-scale treatment. However, since Mn and Zn retention were found to be limited by the important iron concentration in the water, it's not possible to calculate the mass of PLF necessary for the treatment of such water (with less iron, it's believed that more Mn and Zn could be bound to the PLF thus changing their respective adsorbed concentration). Actually, based on the pilot's results, the mass of PLF required for a full-scale treatment is proportional to the mass of iron in the influent, meaning that with half the iron concentration in the water, the required mass of PLF is also cut in half (703 tons of FLP for 500 mg.L⁻¹ of Fe). For concentrations of Fe, Mn and Zn similar to the ones found in the influent during the pilot, the full-scale treatment for one year of 15 m³.d⁻¹ to 50 m³.d⁻¹ could be achieved with 68 to 228 tons of FLP, respectively.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
RÉSUMÉ.....	IV
ABSTRACT	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES TABLEAUX.....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XII
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	XIII
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte de l'étude.....	1
1.2 Hypothèse de recherche	2
1.3 Objectifs de recherche	3
1.4 Contenu du mémoire	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE	4
2.1 Traitement passif du DMA.....	4
2.1.1 Enlèvement de l'acidité	5
2.1.2 Enlèvement des métaux.....	6
2.1.3 Durée de vie et conception	7
2.2 Mécanismes de sorption	8
2.2.1 Facteurs d'influence	8
2.2.2 Adsorption	10
2.2.3 Échange ionique	13
2.2.4 Précipitation de surface	14
2.2.5 Complexation à la surface	15

2.3	Biosorption avec des matériaux lignocellulosiques	16
2.4	Fibre lignocellulosique phosphorylée (FLP).....	18
2.5	Mécanismes microbiologiques qui affectent la mobilité des métaux	19
2.5.1	Mécanismes de mobilisation des métaux	19
2.5.2	Mécanismes d'immobilisation des métaux	20
CHAPITRE 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		23
3.1	Essai pilote	23
3.2	Essais de caractérisation.....	24
3.2.1	Teneurs en eau.....	24
3.2.2	Conductivité hydraulique	24
3.2.3	pH de la pâte et capacité tampon.....	26
3.2.4	Point de charge zéro (PCZ)	27
3.2.5	Capacité d'échange cationique (CEC)	27
3.2.6	Essais d'adsorption.....	28
CHAPITRE 4 RÉSULTATS DE CARACTÉRISATION EN LABORATOIRE		32
4.1.1	Teneur en eau	32
4.1.2	Conductivité hydraulique	32
4.1.3	pH de la pâte, capacité tampon, CEC et PCZ.....	32
4.1.4	Cinétique d'adsorption	34
4.1.5	Équilibre d'adsorption.....	37
CHAPITRE 5 ARTICLE 1: PILOT SCALE REMOVAL OF METALS FROM IRON-RICH CONTAMINATED GROUNDWATER USING PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSIC FIBERS		41
5.1	Introduction	41
5.2	Materials and methods	45

5.2.1	Characteristics of the Study Site	45
5.2.2	PLF Preparation.....	45
5.2.3	PLF Characterization.....	46
5.2.4	Pilot-scale Treatment Unit	48
5.3	Results	53
5.3.1	pH, SS, Total Organic Carbon (TOC) and Sulfate.....	53
5.3.2	Metal Removal	54
5.3.3	Degradation Parameters	59
5.4	Discussion	59
5.4.1	Treatment process	59
5.4.2	Treatment efficiency	60
5.4.3	Preliminary Scale-up	61
5.5	Conclusion.....	63
CHAPITRE 6	DISCUSSION GÉNÉRALE	64
CHAPITRE 7	CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	69
RÉFÉRENCES		72

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1: Concentrations initiales dans les réacteurs à l'équilibre.	29
Tableau 4.1: Résultats de caractérisation (pH, capacité tampon, CEC et PCZ)	33
Tableau 4.2: Quantité adsorbée expérimentale et paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre (PFO), pseudo-deuxième ordre (PSO) et Elovich déterminés au laboratoire.	35
Tableau 4.3: Résultats des essais d'adsorption à l'équilibre (isothermes).	38
Tableau 4.4: Valeurs moyennes du pH dans les réacteurs durant l'essai à l'équilibre.	38
Table 5.1: Characteristics of the PLF used in pilot-scale treatment.....	46
Table 5.2 : Equilibrium sorption parameters.....	48
Table 5.3: Operational parameters and general maintenance of the water treatment system.	52
Table 5.4: Influent and effluent characterisation and percentage of metal removal during pilot-scale treatment. Dissolved concentrations of Ca, Mg, Fe, Mn and Zn are in mg.L ⁻¹ . Data of nine (influent) and seven (effluent) sampling campaigns are compiled.	55
Table 5.5: Volume treated until breakthrough.	58
Table 5.6: Used substrate characteristics. Results are compared to the fresh PLF.	59

LISTE DES FIGURES

Figure 3.1 Montage de l'essai de perméabilité avec la FLP.	25
Figure 4.1: Concentration adsorbée en fonction du temps dans les réacteurs de l'essai cinétique et modèles cinétiques de PFO, PSO et Elovich. a) calcium avec fer, b) calcium sans fer, c) manganèse avec fer, d) manganèse sans fer, e) zinc et f) fer.	36
Figure 4.2: Concentration adsorbée en fonction de la concentration finale dans les réacteurs de l'essai à l'équilibre avec fer. a) calcium, b) magnésium, c) manganèse, d) zinc et f) fer.	39
Figure 4.3: Concentration adsorbée en fonction de la concentration finale dans les réacteurs de l'essai à l'équilibre sans fer. a) calcium, b) magnésium, c) manganèse et d) zinc.	40
Figure 5.1: Schematic representation of the water treatment process at pilot-scale.	50
Figure 5.2: Variation of a) pH, b) SS and c) TOC along flow.	54
Figure 5.3: Variation of metal concentration along flow path in pilot-scale water treatment system.	56
Figure 5.4: Total adsorbed concentrations on a dry mass basis of a) iron, b) manganese and c) zinc	57
Figure 5.5: Breakthrough of Ca, Mg, Fe, Mn and Zn in filters a) A, b) B, c) C and d) D.	57
Figure 6.1: Percée des contaminants durant l'essai pilote, C/C_0 en fonction du temps.	66

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

ASTM	American Society for Testing Materials
CEC	Capacité d'Échange Cationique / Cation Exchange Capacity
BPR	Barrière Perméable Réactive
DAC	Drain Anoxique Calcaire
DCO	Drain Calcaire Ouvert
DMA	Drainage Minier Acide
DOC	Drain Oxique Calcaire
D019	Directive 019 sur l'industrie minière
FCRP	Fibre de Carton Recyclé Phosphorylé
FLP	Fibre Lignocellulosique Phosphorylée/Phosphorylated Lignocellulosic Fiber (PLF)
FLP-AR	Fibre Lignocellulosique Phosphorylée selon Adrien Ratier (2017)
GRG	Generalized Reduced Gradient
HDPE	Polyéthylène Haute Densité
LD	Limite de Détection
MELCC	Ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les Changements Climatiques
MES	Matières En Suspension
PCZ	Point de Charge Zéro / Point of Zero Charge (PZC)
RES	Résurgence en Eau de Surface
RPBC	Réacteurs Passifs Biochimiques
RPM	Rotation Par Minutes
SPE	Substance Polymérique Extracellulaire
TRH	Temps de Résidence Hydraulique
SAD	Substrats Alcalins Dispersés

Chapitre 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte de l'étude

L'exploitation minière engendre d'importantes quantités de rejets solides et une gestion inappropriée de ces rejets peut entraîner des problèmes environnementaux majeurs, comme le drainage minier acide (DMA). Le DMA est caractérisé par une eau acide fortement chargée en métaux et en sulfates. Ces métaux peuvent migrer dans les réseaux hydrographiques de surface ou vers les nappes d'eau souterraine et menacer la faune, la flore et la santé humaine. Les métaux sont facilement solubles et leur mobilité et toxicité dépendent de leur état ou spéciation (Ayangbenro & Babalola, 2017). Les métaux ne subissent aucune dégradation et certains auteurs les considèrent comme les contaminants les plus toxiques couramment retrouvés dans les sols (Siegel, 2002; Demirbas, 2008). En plus des activités anthropiques qui peuvent être à l'origine d'importantes concentrations en métaux, les métaux sont présents naturellement dans les sols par processus physiques, chimiques ou sont associés à la matrice minérale des sols (McLean & Bledsoe, 1992; Nikovkaya, 2004). L'adsorption est le principal mécanisme d'enlèvement des métaux dans les eaux souterraines (Bradl, 2004; Ali & Gupta, 2006).

Le traitement physicochimique des métaux en phase dissoute implique souvent l'utilisation de solvants ou de matières résiduelles parfois toxiques (Beom-Goo, 2004; Gupta & Diwan, 2017; Priyadarshane & Das, 2021). Par ailleurs, en restauration minière, il est recommandé d'effectuer le traitement d'un effluent contaminé au moyen d'un système de traitement passif (MERN, 2017). Les principaux défis dans le traitement passif du DMA sont la précipitation des cations trivalents à faible pH et la passivation des matériaux neutralisants (Ben Ali et al., 2019; Hedin et al., 1994; Neculita et al., 2021; Rakotonimaro et al., 2018; Skousen et al., 2016; Taylor et al., 2005). Par ailleurs, de nombreuses études portent sur l'utilisation de la biomasse morte ou vivante pour capter les métaux en solution : la biosorption (Abdolali et al., 2014; Ayangbenro & Babalola, 2017; Priyadarshane & Das, 2021; Qin et al., 2020; Richard, et al., 2020a). Les principaux obstacles à l'application de la biosorption sont la toxicité pour la biomasse vivante et la perte de la structure ou la biodégradation pour la biomasse morte (Na et al., 2020; Qin et al., 2020). De plus, des incertitudes demeurent concernant le lessivage du carbone organique présent dans les biosorbants, qui peut avoir un effet néfaste sur la vie aquatique (Wan Ngah & Hanafiah, 2008; Zhou & Haynes, 2010), et la longévité des biosorbants, qui sont par définition biodégradables (Zhou & Haynes,

2010; Richard et al., 2020a). L'application de la biosorption est généralement simple, peu dispendieuse et applicable à de vastes plages de concentrations (Abdolali et al., 2014; Teles et al., 2020).

Les biosorbants à base de cellulose (Abdolali et al., 2014; Blázquez et al., 2012; Jamshaid et al., 2017; Ronda et al., 2015; Szalaty et al., 2020) et les matériaux ligneux ou lignocellulosiques (Chen et al., 2018; Mohan et al., 2006; Naseer et al., 2019; Supanchaiyamat et al., 2019; Szalaty et al., 2020) offrent d'excellentes capacités d'adsorption des métaux en phase dissoute en plus de la possibilité d'être régénérés. La lignine possède de nombreux sites actifs et une structure tridimensionnelle complexe permettant d'augmenter la résistance mécanique des matériaux cellulosiques (Ge & Li, 2018). Plusieurs procédés de modification de surface ont été étudiés pour optimiser le traitement du DMA avec des matériaux dérivés de la cellulose (Abdolali et al., 2014; Mahapatra et al., 2020; Blázquez et al., 2012; Na et al., 2020; Ronda et al., 2015). En plus d'améliorer les propriétés physiques, le traitement chimique des biosorbants permet d'augmenter significativement leur capacité d'adsorption (en modifiant les groupes fonctionnels et en augmentant le nombre de sites actifs) et de minimiser le lessivage du carbone organique contenu dans les matériaux biologiques (Wan Ngah & Hanafiah, 2008). De nombreux auteurs concluent que des projets à grande échelle sont nécessaires pour faire progresser les connaissances sur la biosorption (Abdolali et al., 2014; Abdulaziz & Musayev, 2017; Ayangbenro & Babalola, 2017; Ofomaja & Ho, 2008; Richard et al., 2020a), mais très peu de publications portent sur le traitement du DMA par biosorption à grande échelle (Ali & Gupta, 2006; Richard et al., 2020a).

La lignine est particulièrement difficile à extraire de la plante et la plus grande source de lignine vient de l'industrie des pâtes et papiers (Szalaty et al., 2020). Un procédé de phosphorylation a été développé et appliqué à la pâte à papier blanchie (Shi et al., 2014), lui permettant d'atteindre une excellente capacité d'adsorption avec un coût et une empreinte écologique moindres (Ratier, 2017; Shi et al., 2015).

1.2 Hypothèse de recherche

L'hypothèse de recherche est que la FLP est un substrat approprié pour le traitement passif d'une eau affectée par un DMA au moyen d'une barrière perméable réactive (BPR). Dans le cadre de ce projet de recherche, une performance acceptable correspondait à l'abaissement des concentrations en métaux sous les valeurs réglementaires prescrites par la Directive 019 sur l'industrie minière

(D019). En outre, dans le cas d'une application par BPR, un substrat approprié devrait être assez réactif pour que les réactions de sorption soient complétées rapidement, avoir une durée de vie d'au moins un an à quelques années avant épuisement de la capacité de sorption et avoir une conductivité hydraulique supérieure à celle du milieu (Obiri-Nyarko et al., 2014).

1.3 Objectifs de recherche

L'objectif général du projet est de valider la capacité d'adsorption de la FLP par un essai pilote et il a été divisé en quatre objectifs spécifiques:

- i. Caractériser la FLP,
- ii. Déterminer la capacité de sorption de la FLP à l'échelle pilote et en laboratoire,
- iii. Évaluer le niveau de dégradation et le niveau d'épuisement de la capacité d'adsorption,
- iv. Proposer des recommandations pour le traitement à grande échelle du site.

1.4 Contenu du mémoire

À la suite de cette introduction, le chapitre 2 présente une revue de littérature sur 1) le traitement passif du DMA, 2) les mécanismes de sorption 3) la biosorption avec des matériaux lignocellulosiques, 4) la fabrication et caractérisation de la FLP et 5) les mécanismes microbiologiques qui affectent la mobilité des métaux. La méthodologie employée pour la réalisation des essais de caractérisation est présentée au chapitre 3 et les résultats de caractérisation font l'objet du chapitre 4. La méthodologie, les résultats et leur interprétation de l'essai pilote sont colligés dans un article scientifique fourni au chapitre 5. Une discussion générale est présentée au chapitre 6 et des conclusions et recommandations sont formulées au chapitre 7.

Chapitre 2 REVUE DE LITTÉRATURE

Les sujets suivants sont abordés dans la revue de littérature : les technologies courantes en traitement passif du DMA, les mécanismes de sorption et leurs facteurs d'influence, la biosorption avec des matériaux lignocellulosiques, la caractérisation et fabrication de la FLP et les mécanismes microbiologiques qui affectent la mobilité des métaux.

2.1 Traitement passif du DMA

Trois approches sont disponibles pour le traitement passif d'un DMA, le traitement passif peut être chimique, biochimique ou une combinaison des deux (Neculita et al., 2021). Lorsque plusieurs traitements différents sont combinés, il s'agit de systèmes multiples (*multistep systems*). Les systèmes chimiques peuvent être abiotiques, généralement composés de drains ou étangs de matériaux naturels neutralisants ou sorbants, avec ou sans oxygène et incluant des séquences d'aération (Neculita et al., 2021). Les traitements biochimiques incluent : les marais aérobie ou anaérobie, les réacteurs biochimiques, les BPR et les biofiltres (Neculita et al., 2007, 2021). Un système de traitement multiple inclut plusieurs étapes successives générant de l'alcalinité et entraînant la sorption ou précipitation des ions métalliques (Macias et al., 2012; Neculita et al., 2021; Rakotonimaro et al., 2018). De tels systèmes ont été développés spécifiquement pour les sites où les concentrations en fer ou en aluminium sont très importantes ($> 500 \text{ mg.L}^{-1}$) (Ayora et al., 2013; Genty et al., 2016; Macias et al., 2017; Rakotonimaro et al., 2018).

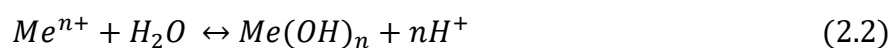
Une BPR avec une étape de prétraitement pour enlever l'acidité est une alternative commune au traitement par pompage (Ott, 2000). Cette technique est appropriée pour les eaux contaminées de faible profondeur ($< 10 \text{ m}$), ce qui limite les coûts d'installation, bien qu'il soit possible d'aménager une BPR pour traiter des eaux plus profondes (Gavaskar, 1999). Pour le traitement des eaux fortement chargées en fer, l'enfouissement du matériel neutralisant permet de limiter la présence d'oxygène lors de l'augmentation du pH et limite ainsi la précipitation du Fe à cette étape (Neculita et al., 2007, 2021; Younger et al., 2002, 2003). Les principaux défis dans l'application d'une BPR concernent la perméabilité et réactivité du substrat (Younger et al., 2003). La réactivité du substrat devrait permettre l'enlèvement des métaux avec un temps de rétention hydraulique (TRH) n'excédant pas quelques jours, sans être trop réactive (ce qui limiterait sa durée de vie); des essais de terrain sont donc essentiels pour déterminer ce TRH (Younger et al., 2003). Le TRH étant

inversement proportionnel à la vitesse de l'eau, la mise en place d'une BPR nécessite une excellente caractérisation hydraulique, hydrogéologique et géologique du milieu (Gavaskar, 1999; Gibert et al., 2011; Obiri-Nyarko et al., 2014) et des informations sur le comportement à long terme du substrat et sa dégradation (Gavaskar et al., 2000; Scherer et al., 2000). Les BPRs peuvent être assujetties à une perte de réactivité en cours d'utilisation, au colmatage et à une diminution du TRH (USEPA, 2014). Obiri-Nyarko et al. (2014) soulignent que le matériel réactif dans une BPR devrait avoir une conductivité hydraulique au moins deux fois supérieure à celle du site à restaurer. À noter que, comme la FLP est mélangée à un gravier de filtration, il est possible d'ajuster sa conductivité hydraulique pour un site donné.

2.1.1 Enlèvement de l'acidité

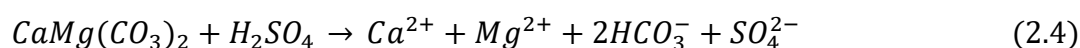
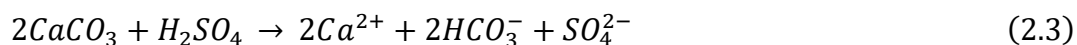
L'enlèvement de l'acidité revient à l'augmentation du pH et de l'alcalinité. L'acidité totale (équation 2.1) comprend l'acidité due au pH (H^+ , OH^-), au dioxyde de carbone (HCO_3^- , H_2CO_3) et au changement d'état des cations (relargage d'ions H^+ lors de la formation de précipités) (équation 2.2 tirée de Neculita et al. (2021)) (Kinniburgh, 1981).

$$Acidité = [HCO_3^-] + 2[H_2CO_3] + [H^+] - [OH^-] + 50 \left[1000(10^{-pH}) + \frac{2[Fe^{II}] + 3[Fe^{III}]}{56} + \frac{2[Mn]}{55} + \frac{3[Al]}{27} \right] \quad (2.1)$$



Ce sont des minéraux naturels neutralisants qui sont utilisés pour augmenter le pH et l'alcalinité, comme la calcite et la dolomite, et les matériaux choisis devraient se trouver à proximité du site à restaurer puisque le transport est souvent limitant économiquement (Cravotta, 2003; Genty et al., 2016). Les méthodes chimiques d'enlèvement de l'acidité les plus courantes sont les drains calcaires ou dolomitiques ouverts (DCO), les drains oxiques ou anoxiques, calcaires ou dolomitiques (DOC ou DAC) (Neculita et al., 2021). Dans un DCO, l'eau circule à la surface des matériaux neutralisants et dans un DOC, l'eau s'écoule à travers ceux-ci (Neculita et al., 2021). Ces systèmes conviennent à une eau contenant au moins 1 mg.L⁻¹ d'oxygène dissous (Hedin et al., 1994). Lorsque l'eau ne contient pas d'oxygène dissous (c.-à-d. si elle n'a jamais été exposée à l'atmosphère ou si elle contient suffisamment de matériaux réactifs pour consommer l'oxygène), les DAC sont plutôt recommandés (Neculita et al., 2021). L'absence d'oxygène dans les DAC

permet d'éviter l'oxydation du Fe(II) en Fe(III) et l'enfouissement du DAC limite l'infiltration et la diffusion de l'oxygène et du CO₂ (USEPA, 2014). L'efficacité de ces systèmes dépend essentiellement des caractéristiques de la source de carbonate utilisée (solubilité, pH, réactivité, taille des grains, etc.), du TRH et de la qualité du DMA (Cravotta, 2003, 2015). Dans tous ces systèmes, le contact de l'eau acide avec le matériel neutralisant permet l'augmentation du pH et de l'alcalinité par la dissolution des minéraux carbonatés (équations 2.3 et 2.4 tirées de Neculita et al. (2021)) (Neculita et al., 2021; USEPA, 2014).



2.1.2 Enlèvement des métaux

La sorption et la précipitation sont les principaux mécanismes responsables de l'enlèvement des métaux en solution. Dans les DOC et les DCO (donc en présence d'oxygène), l'enlèvement des métaux se fait par précipitation classique sous forme d'oxyhydroxides, hydroxydes, sulfates, sulfures et carbonates et par sorption (Potvin, 2009; Potvin et al., 2009; USEPA, 2014). Pour les systèmes de type DAC (donc en absence d'oxygène), l'enlèvement des métaux est réalisé entièrement à la sortie du drain, au moyen d'un bassin d'aération ou d'un marais épurateur; le DAC ne servant par exemple qu'à augmenter le pH et l'alcalinité (Neculita et al., 2021; USEPA, 2014).

Une filière multi-étape de type substrats alcalins dispersés (SAD) est généralement composée de matériel organique grossier et de matériel neutralisant, séparés par des cascades ou étangs d'aération et permet le traitement d'une eau sévèrement contaminée (Ayora et al., 2013; Genty et al., 2012; Macias et al., 2017; Neculita et al., 2021; Rakotonimaro et al., 2018). Dans un tel système, l'enlèvement des métaux se fait principalement par sorption dans les unités de traitement et par précipitation dans les étangs ou cascade d'aération.

Pour les eaux fortement chargées en fer ou en aluminium, une approche multi-étapes comprenant un pré-traitement pour l'enlèvement du fer (ou aluminium) (Ayora et al., 2013; Genty et al., 2016; Rakotonimaro et al., 2018) ou l'augmentation du pH en milieu anoxique permet généralement de contrôler la précipitation excessive des cations trivalents comme le fer et l'aluminium (Neculita et al., 2021).

La chimie complexe du manganèse, plus particulièrement ses nombreux états d'oxydation et sa haute solubilité peuvent entraîner des variations dans l'efficacité des systèmes de traitement, dépendant du pH, des concentrations en Mn, Fe et oxygène dissous et de la présence de ligands ou de bactéries (Neculita et al., 2007, 2021). La précipitation du manganèse est fortement réduite lorsque le ratio $[Fe]/[Mn]$ est supérieur à 4 et certains précipités comme les oxydes de manganèse, réagissant avec des agents organiques, des sulfures et le fer ferreux, peuvent être remis en solution (Calugaru et al., 2018).

2.1.3 Durée de vie et conception

La quantité et la qualité de l'eau à traiter, la spéciation du carbone inorganique, les caractéristiques physiques (granulométrie), chimiques (réactivité et pureté) et hydraulique (porosité et perméabilité) du matériel de remplissage, le TRH et les conditions climatiques sont des facteurs d'influence de la performance des systèmes passifs (Neculita et al., 2021; USEPA, 2014). La durée de vie des systèmes passifs avec des matériaux neutralisants est grandement affectée par de fortes concentrations en métaux trivalents (Fe^{3+} , Al^{3+}) et des teneurs élevées en sulfate ($> 1\,500\,mg.L^{-1}$). Toutefois, si la qualité de l'eau est appropriée, un DAC peut durer de 25 à 30 ans (USEPA, 2014). La précipitation de minéraux secondaires (ex : gypse et oxydes de fer) peut entraîner l'enrobage (ou passivation) du matériel neutralisant et ainsi diminuer l'efficacité des systèmes passifs chimiques; un entretien hebdomadaire peut alors s'avérer nécessaire (Neculita et al., 2021; USEPA, 2014). La qualité (oxygène dissous, acidité, alcalinité, concentration et spéciation du fer) (Hedin et al., 1994) et la quantité d'eau à traiter sont les paramètres les plus critiques relativement à l'efficacité des DAC, une variation saisonnière de ces paramètres pouvant amener une variation d'efficacité (Neculita et al., 2021; USEPA, 2014). De manière générale, le TRH minimal dans un système contenant des matériaux neutralisants est d'au moins 15 h (Cravotta, 2003; Hedin et al., 1994).

En phase de test, les essais pilote permettent de mieux évaluer l'effet d'échelle et de tester la solution choisie avec un DMA réel (Genty et al., 2016; Neculita et al., 2021; Rakotonimaro et al., 2018), alors que les essais au laboratoire ont généralement une performance supérieure aux essais de terrain (Neculita et al., 2007). À l'étape de l'essai pilote, les cinétiques de réaction devraient être estimées (Neculita et al., 2021), de même que la toxicité de l'effluent (Potvin, 2009). À la suite de l'essai pilote, des travaux de modélisation numérique permettent de prédire le comportement

hydrogéochimique et améliorer la conception (Cravotta, 2021; Neculita et al., 2021). Une estimation des coûts subséquente permettra de choisir la solution finale. Plusieurs concepts doivent être compris dans cette estimation (ex : comportement des matériaux à très long terme, activité biologique, bilan de masse, passivation, etc.) et ce calcul peut vite devenir très complexe. Des programmes informatiques ont donc été développés pour simplifier l'estimation des coûts de traitement du DMA (Aubertin et al., 1999; OSMRE, 2021).

2.2 Mécanismes de sorption

La sorption englobe plusieurs mécanismes qui ont tous lieu à la surface des particules solides : adsorption, échange ionique, précipitation de surface et complexation à la surface. L'absorption, ou fixation, de cations à l'intérieur d'une particule de substrat est également possible, mais cette réaction est contrôlée par la diffusion moléculaire et demande généralement plus de temps, les autres mécanismes de sorption étant relativement rapides (Apak, 2002). La dissolution des particules de substrat peut être nécessaire afin de remettre en solution un ion absorbé (Bradl, 2004). Certains auteurs incluent les réactions de complexation et d'échange ionique dans les réactions d'adsorption. La précipitation à la surface du substrat se distingue de la précipitation sous forme minérale ou classique : la précipitation classique a lieu uniquement lorsque la concentration d'un métal en solution devient supérieure à son seuil de saturation et cette forme de précipitation est exclue des mécanismes de sorption. Toutes les réactions de sorption débutent par l'adsorption d'un ion à la surface de l'adsorbant (Apak, 2002).

2.2.1 Facteurs d'influence

Les groupes fonctionnels du substrat, le temps de contact, les caractéristiques de l'eau (pH, température, force ionique, espèces métalliques et concentrations), la présence d'ions compétiteurs et le ratio solide/liquide sont tous des paramètres qui influencent les mécanismes de sorption (Bradl, 2004; Ford, 2012; Kinniburgh, 1981; Robertson & Leckie, 1997; Zhou & Haynes, 2010). Un groupe fonctionnel est une molécule réactive, incluse dans la structure cristalline d'un solide, située à sa surface et en contact avec la solution aqueuse (Bradl, 2004; Ford, 2012). C'est le nombre, le type et la dispersion de ces groupes fonctionnels qui contrôlent les propriétés de sorption et la charge électrique à l'interface (Bradl, 2004; Ford, 2012). La présence de matière organique, particulièrement l'acide humique, a également un impact sur les réactions de sorption. À pH acide, ces molécules complexes, lorsque présentes en concentration élevées, peuvent grandement réduire

la mobilité des cations, et l'effet inverse est observé à pH basique. De plus, la complexation des ligands organiques avec les ions métalliques augmente leur mobilité (Ford, 2012).

Les mécanismes de sorption sont étroitement liés à la quantité de substrat présent, à ses propriétés de surface (ex : PCZ, CEC, etc.) et aux propriétés des espèces métalliques (rayon atomique, potentiel d'ionisation, polarisation, constante d'hydrolyse, etc.) (Zhou & Haynes, 2010). Le pH est un paramètre clé qui influence l'état dans lequel se trouvent les métaux, et qui détermine les réactions susceptibles de subvenir, de même que les espèces métalliques qui auront plus ou moins d'affinité avec un substrat (Bradl, 2004; McLean & Bledsoe, 1992; Zhou & Haynes, 2010). Par exemple, l'augmentation du pH augmente l'hydrolyse des cations en plus de faire augmenter la charge négative à la surface du substrat, ce qui favorise généralement l'adsorption spécifique des cations (à $\text{pH} > \text{PCZ}$) (Bradl, 2004; Zhou & Haynes, 2010). Néanmoins, l'augmentation de la charge négative à la surface peut nuire à l'adsorption, en faisant diminuer le potentiel électrostatique à l'interface solide-liquide; cette charge négative peut notamment être compensée par l'adsorption de protons (Bowden et al., 1980). Un pH faible, en plus de favoriser la dissolution des précipités de surface, implique une forte concentration en ions H^+ , qui peuvent faire compétition aux cations métalliques en occupant des sites d'adsorption (Bowden et al., 1980; Zhou & Haynes, 2010). En général, un faible pH n'est pas propice pour la sorption et pour chaque espèce métallique, un intervalle de pH, assez restreint, est optimal (Bradl, 2004). L'effet de la force ionique est plutôt indirect puisque son augmentation n'aura qu'un faible impact sur les réactions de sorption, mais engendrera généralement un changement du pH, de la compétition entre les ions pour les sites d'adsorption, des changements dans l'activité des ions présents et des changements de la charge et/ou du potentiel électrostatique à la surface du substrat (Bradl, 2004; Sepulveda & Santana, 2013; Zhou & Haynes, 2010).

La capacité de sorption est influencée par la granulométrie (c.-à-d. surface de contact) et le contenu en matière organique réactive d'un substrat (Bradl, 2004). La sélectivité d'un substrat dépend du type de groupes fonctionnels, du ratio solide/liquide, du pH, de la force ionique, et de la présence de ligands solubles qui peuvent former des complexes métalliques (Bradl, 2004). Sur des particules d'argile ou de minéraux, la sélectivité tend à diminuer avec l'augmentation de l'adsorption (Hendrickson & Corey, 1981). Ces changements qui surviennent à la surface de l'adsorbant lors des réactions de sorption ne sont pas toujours représentés par les modèles descriptifs, particulièrement celui de Langmuir (Bowden et al., 1980).

La stabilité des complexes formés à la surface du substrat dépend de plusieurs facteurs, comme la configuration des ligands et la nature des cations, à savoir s'ils sont libres (ex : Fe^{2+}) ou liés (ex : Fe-OH). La présence d'ions compétiteurs a pour effet d'inhiber la sorption d'un ion à la faveur d'un autre. La sorption du manganèse en présence de fortes concentrations en fer peut par exemple être problématique (Neculita et al., 2007, 2021). De même, la présence de cuivre inhibe l'adsorption du zinc sur un oxyde de fer (ferrihydrite) (Zhou & Haynes, 2010), bien que le cuivre à l'état naturel soit typiquement lié à de la matière organique (Bradl, 2004). Le zinc est aussi facilement adsorbé aux argiles, alors que dans les sols calciques et alcalins, le zinc devient inaccessible, étant souvent adsorbé aux carbonates, précipité en hydroxyde ou carbonate ou insoluble (Bradl, 2004).

L'importance de tous les paramètres est vraisemblablement à la base de certaines incohérences observées entre les études d'adsorption. Plusieurs auteurs soulèvent la difficulté de comparer des études d'adsorption entre elles, car les conditions d'essai varient (Apak, 2002; Ayangbenro & Babalola, 2017; Richard et al., 2020a). Un substrat bien adapté à l'adsorption spécifique des cations serait doté de charges en surface variables et d'un pH élevé (Zhou & Haynes, 2010). La combinaison de différents substrats peut permettre d'optimiser le traitement d'une eau avec plusieurs espèces métalliques, avec des SAD par exemple (Ayora et al., 2013; Macias et al., 2012; Rakotonimaro et al., 2018).

2.2.2 Adsorption

L'adsorption est définie par l'accumulation de matière à la surface de l'adsorbant à l'interface solide-liquide. L'adsorption est essentiellement contrôlée par les interactions entre les molécules de soluté et de substrat, correspondant aux différents mécanismes de sorption (Bradl, 2004). L'adsorption spécifique désigne les ions qui sont retenus sur l'adsorbant par des liens forts (chemisorption), il s'agit de réactions qui sont difficilement réversibles (Apak, 2002; Ford, 2012; Sparks, 2003). L'échange ionique est considéré comme de l'adsorption non-spécifique, les forces qui interviennent lors de l'adsorption non-spécifique étant strictement électrostatiques (Apak, 2002; Sparks, 2003), et peut être considérée comme un complexe externe lorsque les cations sont liés au substrat par des liaisons covalentes (Bradl, 2004).

Certains auteurs définissent l'adsorption comme un enchainement de formation de complexes de surface, c'est-à-dire plusieurs réactions entre le soluté et les groupes fonctionnels à la surface de

l'adsorbant qui forment des complexes stables ou instables (Ford, 2012). Similairement, l'adsorption spécifique est parfois décrite comme la formation d'un complexe de surface stable, lorsque l'ion métallique se lie fortement à un groupe fonctionnel de surface (Bradl, 2004).

2.2.2.1 Modèles descriptifs

Plusieurs modèles ont été développés pour décrire la cinétique et l'équilibre d'adsorption pour une vaste gamme de substrats et la principale différence entre ces modèles est la définition de la couche électronique à l'interface solide-liquide (Apak, 2002; Zhou & Haynes, 2010). L'inclusion d'une double couche à l'interface solide-liquide permet de décrire plus fidèlement la formation de complexes (Robertson & Leckie, 1997). Les modèles descriptifs peuvent être empiriques ou mécanistiques, c'est-à-dire que le choix du modèle est réalisé après l'observation des résultats d'adsorption ou défini par un bilan de masse selon la charge à la surface du substrat, respectivement (Bradl, 2004). La spectroscopie et les rayons X ont permis d'affiner les modèles descriptifs en identifiant les groupes fonctionnels qui participent à la sorption et en confirmant leur capacité de sorption avec des essais expérimentaux et des bilans masses (Bradl, 2004).

Il existe deux types de modèles descriptifs : les modèles d'adsorption diffusifs et les modèles de réactions d'adsorption. Les modèles diffusifs se basent sur 1) la diffusion des particules de soluté dans le liquide à l'interface solide-liquide, 2) la diffusion du soluté dans l'eau interstitielle du substrat et 3) l'adsorption et la désorption aux sites actifs (Qiu et al., 2009). Le choix du modèle devrait être fait selon les données expérimentales et les hypothèses simplificatrices des modèles (Qiu et al., 2009; Tran et al., 2017). Les modèles descriptifs ne permettent pas de faire la distinction entre les mécanismes de sorption, alors que les modèles diffusifs décrivent généralement mieux les résultats expérimentaux (Qiu et al., 2009). De nombreuses erreurs peuvent être liées à l'utilisation de modèles descriptifs, les plus fréquentes étant des conditions frontières inadéquates (Qiu et al., 2009) et une mauvaise application des modèles (non-respect des hypothèses fondatrices ou des mécanismes) (Tran et al., 2017).

Modèles à l'équilibre (isothermes)

Les modèles à l'équilibre, ou isothermes, tentent de décrire la quantité maximale d'adsorbat pouvant être adsorbé par un substrat. Les modèles empiriques de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisés. Le modèle de Langmuir a été développé pour décrire l'adsorption de gaz sur une surface solide (Langmuir, 1918). Ce modèle tient uniquement compte des réactions

électrostatiques (faibles) (Richard et al., 2020a) et assume que le substrat est doté de sites actifs homogènes répartis uniformément sur une monocouche à sa surface (Ge & Li, 2018). Ce modèle décrit donc l'adsorption comme augmentant proportionnellement en fonction de la concentration finale du soluté (Zhou & Haynes, 2010), assumant l'atteinte d'un équilibre entre la fraction adsorbée et la concentration aqueuse. Ce modèle est pratique pour comparer des substrats entre eux, mais comme les hypothèses fondatrices ne sont généralement pas respectées (sites réactifs non-uniformes et structure complexe), la quantité maximale adsorbée définie selon l'équation de Langmuir ne correspond pas à la capacité maximale d'adsorption (Richard et al., 2020a; Zhou & Haynes, 2010). Le modèle de Freundlich a été développé pour décrire la variation d'énergie d'adsorption en fonction du nombre de sites actifs occupés (Freundlich, 1907). Ce modèle décrit l'adsorption comme étant non-uniforme et permet d'inclure des sites actifs hétérogènes (Ge & Li, 2018), assumant que les différents sites actifs n'ont pas la même affinité avec un soluté (Davis, Volesky, & Mucci, 2003; McLean & Bledsoe, 1992). Ainsi, lorsque des réactions de précipitation de surface participent à la sorption, le modèle de Freundlich est plus adapté (Bradl, 2004).

Dans l'équation générale du modèle de Langmuir (équation 2.5), q_e est la quantité adsorbée au temps t (mg.g^{-1}), C_e la concentration finale en solution (mg.L^{-1}), Q_0 la quantité maximale adsorbée sur une monocouche uniforme (mg.g^{-1}) et K_L la constante d'adsorption (L mg^{-1}) (Zhou & Haynes, 2010). Dans l'équation générale de Freundlich (équation 2.6), K_F ($\text{L}^n \text{mg}^{n-1} \text{g}^{-1}$) et n (-) sont des paramètres empiriques décrivant respectivement la capacité d'adsorption et le degré de non-linéarité de l'adsorption en fonction de la concentration finale (Zhou & Haynes, 2010).

$$q_e = \frac{K_L Q_0 C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.6)$$

Modèles cinétiques

L'ordre de la réaction permet de déterminer le temps avant l'épuisement d'un substrat, en plus d'aider à déterminer un TRH optimal. La cinétique de réaction permet également de déterminer quels types de réactions ont lieu. Une réaction de pseudo-deuxième ordre (PSO) indique par exemple que l'adsorption est contrôlée par les interactions chimiques (forces de liaisons faibles et

fortes), alors qu'une réaction de pseudo-premier ordre (PFO) décrit plutôt une prédominance des phénomènes de physisorption (forces de liaisons faibles) (Ge & Li, 2018). Le modèle PFO de Lagergren (1898) décrivait à l'origine l'adsorption d'acide sur du charbon et est défini par les équations 2.7 et 2.8, alors que le modèle PSO (équations 2.9 et 2.10) a été développé pour décrire l'adsorption de métaux sur des zéolites (Blanchard et al., 1984). Le modèle d'Elovich (équations 2.11 et 2.12) a été développé pour décrire l'adsorption du monoxyde de carbone sur le dioxyde de manganèse (Roginsky & Zeldovich, 1934); ce modèle considère que l'adsorption est illimitée et n'est donc pas adapté pour atteindre l'équilibre d'adsorption (Tran et al., 2017). Dans ces modèles, q_e et q_t correspondent aux quantités adsorbées (mg.g^{-1}), respectivement à la fin de l'expérience et au temps t ; k_1 (min^{-1}) et k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) sont les constantes cinétiques respectives de PFO et PSO; α ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1}$) est une constante cinétique et β (mg.g^{-1}) est une constante de désorption. Le coefficient de détermination (R^2) est déterminé avec l'équation 2.13.

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2.7)$$

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2.8)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2.9)$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (2.10)$$

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha e^{-\beta q_t} \quad (2.11)$$

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t) \quad (2.12)$$

$$R^2 = 1 - \sum \frac{(q_{e(\text{exp.})} - q_{e(\text{cal})})^2}{(q_{t(\text{exp.})} - q_{e(\text{moyenne})})^2} \quad (2.13)$$

2.2.3 Échange ionique

L'échange ionique a lieu lorsqu'un cation dissous dans l'eau interstitielle se fait remplacer par un cation issu de la solution à l'interface solide-liquide. Cette réaction implique des forces de rétention électrostatiques faibles. La vitesse des réactions d'échange ionique est généralement contrôlée par les mécanismes de transport et est souvent limitée par la vitesse lente de diffusion des solutés à

travers la couche de Nernst à la surface de l'adsorbant (Apak, 2002; Bunzl, 1974). La concentration initiale en ions est directement proportionnelle à la vitesse d'échange ionique au moment de l'ajout du soluté et évolue lorsque la concentration diminue (Bunzl, 1974). Bunzl (1974) a observé que la vitesse absolue de l'échange ionique (avec le plomb et la fraction organique d'un sol) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Cependant, la vitesse relative (en considérant les autres réactions de sorption) affiche un comportement plus complexe et est limitée par la vitesse de diffusion. L'épaisseur de la couche électronique recouvrant les particules de substrat est inversement proportionnelle à la vitesse d'échange ionique et la présence d'ions compétiteurs et leur concentration influencent la cinétique des échanges ioniques (Bunzl, 1974).

2.2.4 Précipitation de surface

C'est le pH de la solution et la concentration en ions qui contrôlent la précipitation (Bradl, 2004; Ford, 2012; Zhou & Haynes, 2010). En considérant les particules d'adsorbant, la précipitation de surface peut survenir à une valeur de pH moindre par rapport à la précipitation classique (Apak, 2002). La concentration en ions à l'interface solide-liquide devient telle que, localement, il peut y avoir sursaturation et donc précipitation (Ford, 2012; Zhou & Haynes, 2010). Il est aussi possible que l'adsorbant joue un rôle catalyseur dans la réaction de cristallisation et que celle-ci se produise avant d'atteindre la sursaturation (Sparks, 2003). Les solides les plus communs formés lors de la précipitation de surface sont des hydroxydes, oxydes, carbonates, sulfates et phosphates et peuvent contenir un ou plusieurs cations de la même espèce ou non (Ford, 2012).

Il existe une certaine continuité entre les réactions d'adsorption spécifique et de précipitation de surface : lorsque la concentration en ions à l'interface solide-liquide est faible, c'est l'adsorption qui domine, et lorsque beaucoup d'ions sont adsorbés et que la concentration à l'interface est grande, c'est la précipitation qui domine (Ford, 2012; Zhou & Haynes, 2010). Stumm and Morgan (1996) et Zhou and Haynes (2010) expliquent que plusieurs réactions de précipitation ont lieu avant de former un précipité stable. Initialement, le solide formé est amorphe, instable et facilement remis en solution et, avec le temps, ce solide devient plus stable, prend une forme cristalline et devient considérablement moins soluble. Les réactions de précipitation et dissolution à l'interface solide-liquide sont plus lentes que les réactions d'adsorption et une augmentation du pH aura tendance à promouvoir les réactions d'adsorption plutôt que de précipitation, jusqu'à saturation des sites d'adsorption (Ford, 2012).

Ce sont les produits de solubilité de chaque ion qui déterminent si la solution est sursaturée et ces données varient d'une étude à l'autre. Ces différences peuvent être expliquées par l'hétérogénéité de la solution, la réactivité différente du substrat selon les différents sites actifs, l'omission d'ions compétiteurs dans les produits de solubilité, ou encore l'absence d'une correction pour l'activité des ions lorsque la force ionique est différente de celle à laquelle la constante d'équilibre a été obtenue (Stumm & Morgan, 1996).

2.2.5 Complexation à la surface

Lorsque les liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant sont uniquement électrostatiques, le complexe sera formé à la surface externe de l'adsorbant (complexe externe). Il s'agit alors d'ions adsorbés non spécifiquement et facilement remis en solution. À l'inverse, lorsque l'adsorbat est fortement lié, le complexe se forme à l'intérieur de la structure de l'adsorbant (complexe interne) (Apak, 2002). Dans un complexe interne, le substrat est directement en contact avec l'adsorbat, alors que dans un complexe externe, ces derniers sont séparés par au moins une molécule de liquide (Ford, 2012). Dans un premier temps, un cation va se lier à un site avec une liaison faible et si le temps de contact est suffisant, une liaison plus forte avec un autre groupe fonctionnel peut se former (Ford, 2012; Zhou & Haynes, 2010). La diffusion d'un cation à travers la matrice solide de l'adsorbant (complexe interne) est appelée, par certains auteurs, l'absorption ou fixation de l'ion (Ford, 2012).

La complexation de surface peut être décrite avec les modèles de Langmuir lorsque la concentration en soluté est faible et avec le modèle de Freundlich lorsque la concentration est élevée (Bradl, 2004). La spectroscopie et la densité des sites réactifs permettent de confirmer les prédictions des modèles (Robertson & Leckie, 1997). Des hétérogénéités dans la structure du substrat, dans les sites réactifs et dans la solution peuvent faire varier les résultats d'essais expérimentaux et ces hétérogénéités sont généralement moindres à pH constant (Robertson & Leckie, 1997). La complexation de surface peut faire intervenir des réactions de type acide-base de Lewis, par exemple lors de la dissociation d'un groupe hydroxyde au profit d'un ion métallique (le H^+ est remis en solution et le O forme un complexe avec un cation) (Ford, 2012).

2.3 Biosorption avec des matériaux lignocellulosiques

Le terme biosorbant fait référence à un matériel biologique, mort ou vivant (Zhou & Haynes, 2010). La lignine est un élément structural dont un des rôles est d'augmenter la résistance mécanique chez les plantes (Ratier, 2017; Teles et al., 2020). Il s'agit, avec la cellulose, du matériau le plus abondant sur la planète (Supanchaiyamat et al., 2019) et du biopolymère le plus important du 21^e siècle (Szalaty et al., 2020). Pour des raisons principalement économiques, la recherche et le développement pour trouver une alternative au charbon actif pour le traitement des eaux contaminées prend de l'importance et la cellulose et la lignine sont des composés très intéressants à ce niveau, avec leur coût et leur impact environnemental très faibles, en plus de leur abondance et biodégradabilité (Abdolali et al., 2014; Ge & Li, 2018; Teles et al., 2020). Plus précisément, ce sont les groupes fonctionnels phénol, carboxyl et hydroxyl présents dans la structure de la lignine qui lui permettent de se lier aux polluants comme les métaux, en plus de sa structure polycyclique complexe qui lui procure une charge négative (Guo et al., 2008; Ge & Li, 2018; Teles et al., 2020). Quant à la cellulose, elle est dotée de nombreux groupes fonctionnels qui lui permettent de participer à plusieurs réactions simultanément et son efficacité pour l'enlèvement des métaux en solution dépend de sa cristallisation, son degré de polymérisation et sa surface spécifique (Demirbas, 2008). Le gonflement des fibres issues de bois au contact de l'eau a également un impact positif sur les réactions de sorption, augmentant la surface spécifique (Beom-Goo, 2004; Mantanis et al., 1995; Zhou & Haynes, 2010).

De nombreux auteurs soulignent qu'une modification de la lignine avant son utilisation permet d'augmenter significativement sa capacité de rétention des polluants (Teles et al., 2020) et d'autres stipulent que la modification de la lignine est essentielle pour en faire un bon adsorbant (Ge & Li, 2018; Supanchaiyamat et al., 2019). La lignine est insoluble dans l'eau (Demirbas, 2008) et sa surface spécifique est d'environ $180 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Sjöström, 1993). La lignine est particulièrement difficile à extraire de la plante et le plus grand producteur de lignine est présentement l'industrie des pâtes et papiers, notamment la lignine Kraft (Supanchaiyamat et al., 2019; Szalaty et al., 2020). Une des limitations à l'utilisation de la lignine est son importante hétérogénéité (Supanchaiyamat et al., 2019), sa structure et sa capacité d'adsorption étant étroitement liées au procédé d'extraction et à la source de lignine (Ge & Li, 2018; Szalaty et al., 2020). Par exemple, Guo et al. (2008) soulignent que la lignine a une affinité avec le Cu^{2+} et Pb^{2+} , alors que Šćiban et al. (2011) ont montré que l'adsorption du Cr(VI) est favorisée par rapport au Cu^{2+} . Demirbas (2008) précise par

ailleurs que le taux d'enlèvement de Cu^{2+} augmente considérablement avec l'augmentation du temps de résidence.

Demirbas (2008) a comparé plusieurs biosorbants issus de résidus agricoles et conclu que le taux de lignine dans un sorbant n'a pas d'influence sur sa capacité d'adsorption : des sorbants contenant très peu (environ 3%) de lignine peuvent capter jusqu'à $5,5 \text{ mg.g}^{-1}$ de cuivre alors que d'autres sorbants contenant 19 % de lignine n'en retiennent que $0,3 \text{ mg.g}^{-1}$. Un certain taux de lignine est cependant nécessaire pour que les résidus agricoles soient efficaces pour l'enlèvement des métaux (Beom-Goo, 2004; Demirbas, 2008). Les mécanismes de sorption étant grandement dépendants des conditions d'opération et de la qualité de l'eau à traiter, la comparaison d'études entres-elles est difficile et parfois trompeuse (Zhou & Haynes, 2010).

La lignine à l'état naturelle possède une faible performance pour l'adsorption des métaux en solution et a tendance à relarguer des éléments potentiellement dangereux pour la vie aquatique (tanins, carbone organique et augmentation de la demande biologique en oxygène) (Abdolali et al., 2014; Wan Ngah & Hanafiah, 2008) et la cellulose naturelle manque généralement de résistance mécanique (Jamshaid et al., 2017). Une simple modification chimique et/ou mécanique peut pallier ces problèmes, par exemple avec des acides, des bases, des agents oxydants ou complexants, des composés organiques (Szalaty et al., 2020; Wan Ngah & Hanafiah, 2008; Zhou & Haynes, 2010) ou encore des liquides ioniques (Duan et al., 2018; Szalaty et al., 2020). L'objectif est d'obtenir des groupes fonctionnels avec des électrons libres pour participer aux réactions de sorption. Typiquement, ces groupes fonctionnels contiennent de l'oxygène, de l'azote ou du soufre et parfois des composés phosphorés (Ge & Li, 2018). L'éventail de modifications chimiques et mécaniques disponible offre la possibilité de créer des biosorbants sur mesure pour des polluants spécifiques (ex : hydrophobes ou hydrophiles) ou encore de modifier des substrats pour leur permettre de supporter des plages de pH plus importantes ou augmenter leur sélectivité (Ge & Li, 2018).

La lignine est un polymère très stable et n'a pas tendance à participer aux réactions chimiques, une délignification est parfois nécessaire pour rendre les modifications possibles (Demirbas, 2008). Typiquement, les matériaux lignocellulosiques préparés pour la biosorption ont un taux de lignine inférieur à 30 % (Szalaty et al., 2020) et certains auteurs étudient le mélange de la lignine avec d'autre matériaux que la cellulose, la chitine par exemple (Duan et al., 2018).

2.4 Fibre lignocellulosique phosphorylée (FLP)

Le procédé de fabrication de pâte à papier (MDDEFP, 2012) permet de retirer une quantité considérable de lignine du bois (Ratier, 2017). Certains auteurs ont évalué la performance de la lignine contenue dans la liqueur noire extraite lors de la fabrication de la pâte à papier Kraft pour capter des métaux en solution, tous soulignent l'influence du pH sur le procédé de sorption et la multitude de réactions possibles avec les groupes fonctionnels de la lignine (Duong et al., 2006a; Mohan et al., 2006; Wu et al., 2008; Chen et al., 2018). Chen et al. (2018) concluent que la lignine extraite du procédé Kraft a plus d'affinité avec le Pb par rapport au Cd et Ni. Des capacités d'adsorption sur la lignine Kraft de 87 mg.g^{-1} (Cu^{2+}), de 137 mg.g^{-1} (Cd^{2+}) (Mohan et al., 2006) et de 18 mg.g^{-1} (Cr^{3+}) (Wu et al., 2008) ont été rapportées. Depuis quelques années, l'industries des pâtes et papiers au Québec est à la recherche de nouvelles utilisations possibles de leurs produits, la demande en papier ayant diminué considérablement (FAO, 2014, 2018). Les boues issues des procédés de fabrication de papier ont généralement un pH entre 7.5 et 9, une capacité tampon de 5 à $8 \text{ mM H}^+.\text{kg}^{-1}$ et un taux de matière organique d'environ 16 à 30 % (Zhou & Haynes, 2010). De manière générale, la matière organique augmente la formation de complexes métalliques et la capacité tampon favorise les réactions de précipitation de surface (Zhou & Haynes, 2010). Ces propriétés sont donc intéressantes pour le traitement du DMA.

Un procédé de phosphorylation a été développé et appliqué à la pâte à papier blanchie (Shi et al., 2014), lui permettant d'atteindre une excellente capacité d'enlèvement des métaux avec un coût et une empreinte écologique moindres, ce qui la rend compétitive par rapport à plusieurs sorbants commerciaux (Shi et al., 2015; Ratier, 2017). Ce procédé a été ajusté selon la disponibilité de certains réactifs et l'ester de phosphate, particulièrement difficile à obtenir, a été remplacé par de l'acide phosphorique. Pour obtenir une fibre phosphorylée, le taux de lignine doit être suffisant pour que le produit final possède une certaine structure mécanique et suffisamment faible pour permettre de greffer les groupements phosphates. La faible proportion de lignine contenue dans la pâte Kraft blanchie semble parfaite pour obtenir une FLP (Ratier, 2017).

Après phosphorylation, la charge anionique des fibres est environ 40 fois supérieure à celle de la pâte initiale, passant d'environ 90 meq.kg^{-1} à plus de $3\,600 \text{ meq.kg}^{-1}$ (Shi et al., 2015). Les ions phosphates et sodium rendent la FLP hydrophile, lorsque saturée. De plus, la FLP absorbe de l'eau et gonfle, augmentant ainsi sa surface spécifique et la disponibilité des groupes fonctionnels

(Ratier, 2017). Néanmoins, le gonflement des FLP peut entraîner des défis en traitement en augmentant les risques de colmatage. De fortes concentrations en H^+ auront tendance à diminuer l'efficacité du traitement (par sorption des ions H^+ plutôt qu'un cation métallique) et réduire la durée de vie du substrat (par dissolution des fibres au contact de l'eau acide). Afin de réduire les risques de colmatage et limiter la présence d'acidité dans les filtres de FLP, les FLP sont mélangées à un matériel structurant inerte et perméable pour assurer un bon écoulement et un pré-traitement est aménagé pour augmenter le pH de l'eau.

2.5 Mécanismes microbiologiques qui affectent la mobilité des métaux

Les microorganismes naturellement présents dans les sols influencent la spéciation des métaux (Nikovkaya, 2004; Violante et al. , 2013). Les principaux mécanismes microbiologiques qui affectent les métaux sont la biosorption, la production de SPE, la lixiviation et les réactions d'oxydoréduction. Ces mécanismes de défense sont dépendants des conditions environnementales et ont un impact sur la mobilité et la toxicité des métaux.

2.5.1 Mécanismes de mobilisation des métaux

Lixiviation hétérotrophique et autotrophique

L'acidification du milieu par les microorganismes est réalisée selon deux mécanismes : 1) le transfert de protons à travers la membrane plasmique (H^+ -ATPases) et 2) le déséquilibre des charges par accumulation de produits de respiration (Gadd, 2004). La diminution du pH a un impact direct sur la solubilité des métaux et l'abondance de proton crée une compétition avec les ions métalliques, menant à la dissolution de métaux par désorption (des ions métalliques se font remplacer par des H^+). En plus d'affecter l'état des métaux, la production d'acides organiques contribue à la détérioration du sol et influence la pédogénèse (Gadd, 2004).

Les principaux mécanismes de lixiviation autotrophe sont conduits par des bactéries chémoautotrophes, dont la source d'énergie provient de l'oxydation d'une source inorganique (ex : Fe^{3+} et composés soufrés) (Gadd, 2004). Ces réactions d'oxydation ou de réduction tendent à diminuer le pH (c.-à-d. solubilisation) et des mécanismes similaires sont réalisés par des bactéries oxydantes du soufre, du fer et oxydantes du soufre et du fer (Gadd, 2004). Les SPE peuvent également être responsables de corrosion microbienne, plus spécifiquement pour les bactéries

réductrices du sulfate (Flemming, 2001). Ce phénomène résulte d'une réaction chimique (ex : chélation, échange ionique, etc.) entre une SPE et un métal qui induit la dissolution du métal.

Sidérophores

Les sidérophores sont des ligands de faibles poids moléculaires sécrétés par des microorganismes pour leur permettre d'assimiler et d'utiliser le fer ferrique (Fe^{3+}) (Gadd, 2004). En présence de plusieurs métaux, il est possible que ces ligands se lient à un autre métal (ex : Mg, Mn) et causent sa remise en solution (Gadd, 2004; Violante, et al. , 2013).

Biométhylation

La biométhylation de certains métaux ou métalloïdes par voie enzymatique est réalisable par de nombreux champignons ou bactéries, ce procédé ne s'applique cependant pas à toutes les espèces métalliques (Gadd, 2004). La solubilité, volatilité et toxicité des composés méthylés est variable et une espèce microbienne peut méthyler plus d'une espèce métallique (Gadd, 2004).

2.5.2 Mécanismes d'immobilisation des métaux

Lorsque l'immobilisation, qui se traduit par une accumulation, est excessive, elle peut causer un déséquilibre ionique et la remise en solution de certains ions (Gadd, 2004; Nikovkaya, 2004; Violante, et al. , 2013).

Biosorption

En plus des paramètres identifiés à la section 2.2.1, les propriétés et caractéristiques du biosorbant, le type de sites disponibles et la présence ou l'absence de communautés microbiennes ont tous un impact sur la biosorption (Abdulaziz & Musayev, 2017; Ledin, 1999; Priyadarshane & Das, 2021). La biosorption peut survenir via les SPE des bactéries (Diep et al., 2018; Ledin, 1999; Li & Yu, 2014) ou leur membrane cellulaire chargée négativement. Les mécanismes qui agissent sont physiques ou chimiques et l'accumulation intracellulaire est le seul mécanisme biologique (Gupta & Diwan, 2017). La composition des SPE varie énormément, peu de données de grande échelle sont disponibles et le rôle des SPE dans la biosorption suscite certaines contradictions (Li & Yu, 2014; Priyadarshane & Das, 2021).

Chez les bactéries Gram-positives, c'est le peptidoglycan, composé d'acide téichoïque et des groupements phosphoryles et carboxyles, qui procure à la cellule une charge négative

(Priyadarshane & Das, 2021; Violante et al. , 2013). Les groupements phosphates des lypopolysaccharides et la membrane des phospholipides sont les principaux sites de captation des métaux des bactéries Gram-négative (Priyadarshane & Das, 2021). Chez les champignons, les groupements carboxyles, phénoliques, carbonyles et méthoxylés sont tous d'importants sites d'interaction avec les métaux (Gadd, 2004).

La complexation du cadmium a, entre autres, été réalisée par les groupements amines et phosphates présents à la surface cellulaire de deux espèces de bactéries Gram-positive mortes (*Kocuria palustris* et *Micrococcus luteus*) (Priyadarshane & Das, 2021). Les ions citrate ou oxalate, sécrétés par certains microorganismes, peuvent également former des complexes stables avec de nombreux métaux (Gadd, 2004). Certains métabolites peuvent aussi induire la précipitation de métaux, par exemple des phosphatases alcalines sécrétées par *Escherichia coli* (C90) (Priyadarshane & Das, 2021). Au-delà d'une certaine concentration en métal, il devient difficile de maintenir les fonctions vitales de la cellule (Gupta & Diwan, 2017) et certains auteurs se penchent sur la métagénomique pour déterminer les communautés microbiennes qui ont le meilleur potentiel de résistance aux métaux (Ojuederie & Babalola, 2017). Les Eubactéries auraient le meilleur potentiel de biosorption, suivis des Pantae et des champignons (Mejias et al., 2018).

Sécrétion de biomolécules

Les mécanismes d'interactions entre les SPE et les métaux sont essentiellement les mêmes que ceux impliqués dans la biosorption, à l'exception de la bioaccumulation. La charge des SPE, généralement négative, est influencée par les groupes fonctionnels (ex : amine, carbonyl, phosphate, hydroxyl, etc.) des biomolécules qui les composent (Flemming, 2001; Li & Yu, 2014; Mahapatra et al., 2020; Redmile-Gordon & Chen, 2017). Le contenu des SPE varie largement selon l'espèce, les conditions de croissance et l'environnement (Beech & Cheung, 1995). Les acides organiques simples, les alcools, les polysaccharides et les acides humique et fluvique sont notamment impliqués dans la complexation des métaux (Gadd, 2004; Violante, et al. , 2013).

Précipitation par réduction, par la phosphatase ou l'uréase

De nombreux microorganismes ont la capacité d'oxyder ou de réduire des ions métalliques et ces réactions sont généralement accélérées si le milieu contient des substances humiques (Gadd, 2004; Violante, et al. , 2013). Pour plusieurs métaux, la réduction implique une diminution de sa mobilité et de sa toxicité (Gadd, 2004). Les bactéries réductrices du sulfate rejettent des sulfures, qui peuvent

réagir fortement avec les ions métalliques pour former des sulfures de métaux insolubles (Beech & Cheung, 1995; Gadd, 2004). C'est le cytochrome c qui régule le processus de réduction de métaux chez ces bactéries (Gadd, 2004). La réduction du sulfate par les bactéries spécialisées entraîne des conditions fortement réductrices, ce qui peut se traduire par l'augmentation de la précipitation d'ions métalliques sous forme de sulfures (Gadd, 2004).

Chez de nombreuses bactéries, la phosphatase utilise un phosphate organique (ex : glycérol 2-phosphate) pour libérer des ions phosphates dans l'environnement; ces ions ont ensuite la capacité de faire précipiter certains ions métalliques (Gadd, 2004). En présence d'ammonium, la production d'ions hydroxydes par l'uréase induit la précipitation des métaux (Mahapatra et al., 2020).

Minéralisation biologique

La biominéralisation fait référence à la synthèse de minéraux (ex : calcite, aragonite, etc.) en réponse à l'activité microbienne. La biominéralisation est contrôlée lorsqu'elle a lieu à l'intérieur ou à la surface de la cellule et elle est induite quand la synthèse des minéraux est extracellulaire (Mahapatra et al., 2020). Dans les deux cas, la synthèse de minéraux est due à un changement de concentration ionique dans le milieu.

Chapitre 3 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Dans le cadre de la présente étude, un essai pilote a été réalisé par pompage et traitement d'une eau souterraine chargée en métaux affectée par un DMA avec cette fibre lignocellulosique phosphorylée (FLP). Des essais de caractérisation des propriétés de surface de la FLP ont également été réalisés. Dans cette section, l'équipement employé et la méthodologie adoptée pour la réalisation de ce projet sont présentés. Une brève description des grandes lignes pour la réalisation de l'essai pilote est d'abord présentée. Les protocoles des essais de caractérisation générale du substrat sont ensuite présentés et le chapitre se termine avec la méthode employée pour la réalisation des essais d'adsorption au laboratoire.

3.1 Essai pilote

Un site minier abandonné dont l'eau souterraine présente les caractéristiques suivantes, 1) très forte concentration en fer ($> 1 \text{ g.L}^{-1}$), 2) plusieurs cations dissous en compétition et 3) concentration élevée en matières en suspension (MES), a été sélectionné pour la réalisation de l'essai pilote. Ces caractéristiques sont intéressantes pour le développement d'un nouveau procédé pour les raisons suivantes, respectivement, 1) une forte concentration en fer est un obstacle au traitement passif du DMA (Neculita et al., 2007; 2021), 2) la sélectivité et la compétition en sorption demeurent un défi en adsorption (Violante et al., 2003; Violante, 2013) et 3) de fortes concentrations en MES peuvent causer des problèmes de colmatage (Ayora et al., 2013).

Les principales étapes de l'essai de terrain incluaient la caractérisation de l'eau du site, la préparation des FLP, la réalisation d'essais en colonne pour préciser le prétraitement et les paramètres d'opération, la mise en place des équipements sur le site, la réalisation de l'essai pilote par pompage et traitement et l'interprétation des résultats. Les objectifs de traitement ont été établis selon l'origine du site étudié. Comme il s'agit d'un site minier abandonné, les concentrations limites acceptables de la Directive 019 sur les industries minière (D019) (MDDEP, 2012) ont été visées. En vue de mieux définir le potentiel de la technologie de traitement par les FLP, les critères de résurgence en eau de surface (RES) du Guide d'intervention – Protection des sols et réhabilitation des sols contaminés (Beaulieu, 2021) du ministère de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques (MELCC) ont également été comparés aux concentrations dans l'eau traitée. L'essai pilote est présenté en détail dans l'article scientifique au chapitre 5.

3.2 Essais de caractérisation

Trois types de fibres phosphorylées ont été préparées pour les essais de caractérisation. Ces trois fibres ont des charges anioniques de surface de 4 066 meq.kg⁻¹ (FLP), 4 686 meq.kg⁻¹ (FLP-AR) et 2 767 meq.kg⁻¹ (FCRP). Ces charges ont été obtenues par dosage conductimétrique avec de la soude tel que décrit dans Ratier (2017) et ont été fournies par Innofibre. La caractérisation de ces trois types de fibre avait pour objectif de 1) faire le pont entre la caractérisation des FLP issue de la littérature (FLP-AR) (c.-à-d. vérifier si les différences dans la méthode de phosphorylation affectent les propriétés de la fibre), 2) comparer les caractéristiques de la FLP avec celles d'une fibre de carton recyclé phosphorylé (FCRP) et 3) observer l'effet de la variation de la charge anionique de surface sur les propriétés mesurées. L'alternative de la FCRP permettrait de rendre le procédé d'autant plus intéressant en revalorisant un déchet. Pour tous les essais de caractérisation, une mesure de la teneur en eau a été réalisée en parallèle pour déterminer la masse de matériel sec. Toutes les masses ont été pesées avec la balance TA-64 de Cole-Parmer. Les volumes inférieurs à 10 mL ont été mesurés avec des pipettes électroniques de 10-100 µL (E4-100XLS+, Rainin), 100-1 000 µL (E41000-XLS+, Rainin) ou 1-10 mL (No. 4861000759, Eppendorf Xplorer).

3.2.1 Teneurs en eau

La détermination de la teneur en eau des fibres phosphorylées a été réalisée selon la norme de l'American Society for Testing Materials (ASTM) D 2216-98 (ASTM, 1999) avec une étuve à 60°C. Une masse de fibre (M_t) a été mise au four jusqu'à obtention d'une masse constante après séchage (M_s), la masse d'eau dans l'échantillon (M_w) est obtenue par la différence entre ces deux masses. Une période d'au moins cinq jours a été nécessaire pour sécher complètement les fibres. La teneur en eau (w en %) a été calculée avec l'équation 3.1.

$$w = \frac{M_t - M_s}{M_s} * 100 = \frac{M_w}{M_s} * 100 \quad (3.1)$$

3.2.2 Conductivité hydraulique

Un essai de perméabilité à charge constante a été réalisé conformément à la norme D 2434-68 (ASTM, 2000) dans un perméamètre à paroi rigide de 1 163,6 cm³, avec une longueur de 11,4 cm entre les deux piézomètres et une section d'écoulement de 102,07 cm². L'essai de perméabilité a été réalisé avec la FLP et la FCRP. Les proportions volumiques de FLP ou FCRP: gravier de

filtration (sable de silice grade III de 1,6 à 3,2 mm de diamètre (Atlantic Silica Inc.)) étaient de 75 : 25. L'homogénéisation des fibres et des particules grossières inertes a été réalisée par brassage manuel. Le perméamètre a été rempli une cuillère (60 mL) à la fois, en appuyant légèrement avec la cuillère et en brassant le matériel restant entre les ajouts. Une fois le perméamètre rempli jusqu'à au moins un centimètre au-dessus du piézomètre du haut (Figure 3.1a), une pression négative de 6,8 kPa a été appliquée pendant au moins 15 minutes. La saturation lente du specimen s'est faite du bas vers le haut (Figure 3.1b) avec une eau distillée et désaérée jusqu'à ce l'eau à la sortie du perméamètre ne présente aucune bulle d'air. La charge constante a ensuite été appliquée à la base du perméamètre.

La FLP gonfle au contact de l'eau et, pendant la saturation (la FCRP aussi, mais moins), la FLP a gonflé jusqu'à occuper tout l'espace dans le perméamètre (Figure 3.1c), avant de s'affaisser sous le piézomètre du haut après quelques minutes d'écoulement à très faible débit (Figure 3.1d). L'essai a été arrêté, le spécimen drainé et séché à l'air jusqu'au lendemain. Un ajout supplémentaire de FLP et gravier a été mélangé au contenu du perméamètre et l'essai a été repris (Figure 3.1e). Selon le type de fibre utilisé, la quantité de matériel nécessaire pour remplir le perméamètre a varié. Pour les FLP, 845,5 g ou 2 200 mL de FLP et 1 139,6 g ou 733 mL de gravier de filtration qui ont été mis dans la colonne pour un total de 1 985,1 g de matériel. Pour la FCRP, ce sont 999,8 g ou 2 100 mL de fibre qui ont été mélangés à 1 244,3 g ou 800 mL de gravier de filtration pour un total de 2 094,2 g de matériel.



Figure 3.1 Montage de l'essai de perméabilité avec la FLP.

a) premier remplissage du perméamètre, b) saturation lente du spécimen, c) gonflement de la FLP après saturation, d) affaissement du spécimen après tassement des FLP et e) reprise de l'essai avec plus de matériel pour remplir le perméamètre.

Une charge constante a été appliquée au spécimen et la différence de charge ($\Delta h = h_1 - h_2$) (sur une longueur L et à travers une section A), le gradient (i), et le débit d'eau (Q) ont été mesurés. L'essai a ensuite été repris avec une autre charge constante. La température a été mesurée régulièrement pendant l'essai et la valeur de conductivité hydraulique (K) a été corrigée pour une eau à 20°C (équation 3.2) avec les coefficients de viscosité (η) de l'eau à la température de l'essai et à 20°C. Les paramètres (débit et différence de charge) ont été mesurés après avoir atteint leur stabilisation.

$$K(20^\circ\text{C}) = \frac{QL}{A\Delta h} * \frac{\eta_{T_{\text{essai}}}}{\eta_{20^\circ\text{C}}} \quad (3.2)$$

3.2.3 pH de la pâte et capacité tampon

Les essais pour déterminer le pH de la pâte et la capacité tampon ont été réalisés en duplicata sur les trois types de fibres (FLP, FLP-AR et FCRP). Pour déterminer le pH de la pâte, la procédure décrite par Sheldrick (1984) avec de l'eau distillée comme solvant a été utilisée avec quelques modifications. Comme le gonflement des fibres phosphorylées au contact de l'eau ne permettait pas d'utiliser les ratios solide: liquide de 1: 2 et 1: 4, un ratio de 1: 10 a été choisi comme proposé par Yong et al. (1990). L'expérience a été conduite dans des erlenmeyers de 250 mL dans lesquels ont été ajoutés 10 g de fibre et 100 mL d'eau distillée (cylindre gradué de 50 mL). Ce mélange a ensuite été scellé avec de la paraffine et agité par un *Wrist Agitator* (Boekel Scientific, 401 000) à vitesse élevée pendant 30 minutes. Le pH des échantillons a été mesuré avec un pH-mètre (Orion, Star A211) préalablement calibré après 30 et 60 minutes, puis 5, 24 et 48 heures.

La capacité tampon des fibres a été évaluée en se basant sur les travaux de Federer and Hornback (1985); Yong et al. (1990); Zagury, et al., (1997). Une solution d'acide nitrique 1 M a été préparée en mélangeant 3,16 mL de HNO_3 (15,8 M ACS Fisher Scientific) dans un ballon jaugé de 500 mL. Dans des erlenmeyers de 150 mL, 5 g de fibre ont été mis en contact avec 50 mL de solution de 0 à 1 M d'acide nitrique (0; 0,01; 0,02; 0,05; 0,1; 0,2; 0,5 et 1 M). Les échantillons ont été scellés avec de la paraffine et agités pendant 30 minutes à vitesse élevée dans l'agitateur mécanique (Boekel Scientific, 401 000). Le pH du surnageant a été mesuré avec le pH-mètre après 48h. Des témoins ont été préparés avec les mêmes concentrations d'acide, sans fibre. La capacité tampon correspond à la quantité d'acide nécessaire pour faire diminuer le pH d'une unité à partir du pH initial (Zagury et al., 1997).

3.2.4 Point de charge zéro (PCZ)

La méthode par addition de sel telle que décrite dans les travaux de Bakatula et al. (2018) a été utilisée pour déterminer le PCZ. Des solutions de NaOH et HNO₃ à 0,1 M ont été préparées en diluant 4 g de pastilles de NaOH dans un ballon jaugé de 1 L avec de l'eau distillée et 6,32 mL de HNO₃ 15,8 M dans un autre ballon jaugé de 1L. Une solution de nitrate de sodium à 0,1 M a été préparée en ajoutant 8,5 g de NaNO₃ dans un ballon jaugé de 1 L avec de l'eau distillée. Quarante millilitres de cette solution ont été ajoutés dans 20 tubes à centrifugeuse en polyéthylène haute densité (HDPE) et 0,8 g de fibre humide (correspondant à 0,2 g sec) ont été ajoutés dans chaque tube et la masse exacte a été notée.

Le pH des tubes a été grossièrement ajusté à des valeurs de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 (une valeur de pH par tube) et la valeur exacte a été notée (pH_i). Des volumes de 0,0005 à 5 mL des solutions d'hydroxyde de sodium ou d'acide nitrique ont été ajoutés aux tubes pour l'ajustement du pH. L'essai a été réalisé en duplicata pour chaque type de fibre et une série de béchers avec uniquement les solutions acides et le nitrate de sodium a été préparée pour valider la méthode. L'ajustement et la mesure du pH ont été réalisées avec un pH-mètre calibré (Orion, Star A211). Une fois le pH visé obtenu, les tubes ont été scellés et mis sous agitation à 200 rotations par minutes (RPM) dans un agitateur rotatif (Fisher Scientific, MaxQ2000) pour une durée de 24 h. Le pH final (pH_f) des tubes a ensuite été mesuré avec un pH-mètre (Orion, Star A211). Le PCZ correspond au pH pour lequel la différence de pH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) est nulle et a été déterminé par l'intersection des courbes ΔpH en fonction de pH_i et $\Delta\text{pH} = 0$.

3.2.5 Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC a été déterminée selon la procédure décrite par Chapman (1965) avec l'acétate de sodium (pH 8,2). L'expérience s'est déroulée en trois étapes : un premier lavage à l'acétate de sodium (NaOAc), un second lavage à l'alcool isopropylique et un dernier lavage à l'acétate d'ammonium (NH₄OAc) pour la récupération et quantification du sodium échangé. Un bain d'acide a été préparé avec une solution de HNO₃ à 10 % dans lequel a trempé tout l'équipement pour une période d'au moins 12 h. Avant le démarrage l'essai, le matériel a été rincé au moins trois fois à l'eau distillée. La CEC des trois types de fibres a été déterminée en duplicata.

Une solution d'acétate de sodium 1 N a été préparée en ajoutant 82 g d'acétate de sodium anhydre (CH_3COONa) dans un ballon jaugé de 1 L avec de l'eau distillée. Ce mélange a été agité sur l'agitateur magnétique (360 Stirrer, VWR Scientific) pendant 15 minutes et le pH de la solution a été vérifié avec un pH-mètre (Orion, Star A211). Si le pH était différent de 8,2, celui-ci était ajusté avec les solutions de HNO_3 ou NaOH 0,1 M (voir section 3.2.4). Lorsque le pH de la solution atteignait 8,2, le ballon était rempli avec de l'eau distillée. Une solution d'acétate d'ammonium 1 N a été préparée en diluant 77,08 g d'acétate d'ammonium anhydre ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) dans un ballon volumétrique de 1 L avec de l'eau distillée. Le pH devait être de 7,0 et celui-ci a été ajusté au besoin avec du NaOH ou HNO_3 0,1 M.

Les étapes décrites dans les travaux de Chapman (1965) ont été suivies avec les distinctions suivantes : les tubes ont été centrifugés à 8 700 RPM en force g (vitesse maximale de l'appareil disponible) pendant 20 minutes après chaque lavage. La concentration en sodium (a) (mg.L^{-1}) dans la solution récupérée par rapport à la masse de fibre sèche (b) (g) en solution permet de calculer la CEC (équation 3.3).

$$CEC = \left(\frac{a}{10}\right) * \left(\frac{1}{23}\right) * \left(\frac{100}{b}\right) \left[\frac{meq}{100g \text{ fibre sèche}}\right] \quad (3.3)$$

3.2.6 Essais d'adsorption

Deux essais ont été réalisés : un pour évaluer la cinétique des réactions d'adsorption et un autre pour déterminer la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre. Les essais d'adsorption ont été réalisés en duplicata (cinétique) et triplicata (équilibre) et ont été répétés avec sensiblement les mêmes concentrations en Ca, Mg, Mn et Zn et SO_4 , mais sans le fer. Les essais d'adsorption ont été réalisés uniquement sur la FLP. Les protocoles des essais d'adsorption sont tirés des travaux de Richard et al. (2020a). Pour l'interprétation, les données dont l'écart-type standard était supérieur à 30 % ont été écartées. Lorsque le résultat se trouvait sous la limite de détection (LD), une valeur correspondant à $\text{LD}/\sqrt{2}$ a été attribuée à ce résultat, correspondant à un intermédiaire entre les deux solutions proposées par ECCC (2020). Les modèles ont été calés avec les données dont l'écart-type entre les répliques était $< 30\%$ et les moyennes et les écart-types présentés dans les tableaux et figures correspondent aux données conservées lors de cette étape de tri. Les données qui ont été écartées lors de l'interprétation sont spécifiées au Tableau 3.1. L'eau synthétique préparée pour l'essai cinétique avait pour objectif de recréer l'eau en aval du prétraitement durant l'essai pilote

(pour l'essai avec fer). Pour l'essai à l'équilibre, le réacteur #4 avait pour objectif de représenter l'eau prétraitée durant l'essai pilote. Les concentrations en Ca, Mg, Fe, Mn et Zn dans les cinq autres réacteurs ont été déterminées en augmentant ou diminuant cette concentration d'environ un ordre de grandeur (Tableau 3.1).

Préparation des solutions

Des solutions concentrées ont d'abord été préparées en diluant les sels de sulfate (FeSO_4 , MnSO_4 , MgSO_4 , CaSO_4 , ZnSO_4 et Na_2SO_4) dans de l'eau distillée. Les sels sont tous de grade ACS et ont été achetés chez Fischer Scientific. La quantité de sulfate de sodium a été calculée selon la concentration en sulfate dans l'eau prétraitée (essai pilote), l'apport en sulfate des sels métalliques et la force ionique de l'eau à recréer. Par exemple, pour l'essai avec fer, le FeSO_4 a un impact important sur la concentration en sulfate et la force ionique; cet apport est compensé par le Na_2SO_4 dans l'eau sans fer. Les solutions concentrées (0,175 M à 1 M) ont été préparées en dissolvant la masse de sel nécessaire dans des ballons volumétriques de 25 mL, 100 mL ou 1 000 mL, qui ont été remplis à moitié (eau distillée) et complétés jusqu'au trait de jauge après dissolution des cristaux par l'agitateur magnétique (360 Stirrer, VWR Scientific). Ces solutions ont ensuite été diluées pour obtenir les concentrations désirées dans les réacteurs pour les essais d'adsorption (Tableau 3.1). Les concentrations initiales dans les réacteurs correspondent aux concentrations en métaux extractibles totaux. Des solutions de 0,01 et 0,1 M de HNO_3 et NaOH ont été préparées en diluant 0,127 mL et 1,27 mL d'acide nitrique 15,8 M et 0,04 g et 0,4 g de pastilles de NaOH dans des ballons volumétriques de 200 mL avec de l'eau distillée. Les acides et bases ont servi à ajuster le pH des échantillons avant le démarrage des essais d'adsorption.

Tableau 3.1: Concentrations initiales dans les réacteurs à l'équilibre.

Les essais à l'équilibre en triplicata.

Essai	Réacteu	[Ca] mg.L ⁻¹	[Mg] mg.L ⁻¹	[Fe] mg.L ⁻¹	[Mn] mg.L ⁻¹	[Zn] mg.L ⁻¹
Équilibre avec Fe	1	1,05	1,05	1,05 ^d	0,11	0,11 ^d
	2	10,47 ^d	10,49	10,47	1,05	1,06
	3	101,8 ^d	102,0	101,85	10,18	10,26
	4	384,9 ^d	191,9	957,9	19,21	48,14
	5	708,0	354,8	1 765	35,46	88,49
	6	1 214	808,2	5 065	101,2	1 012 ^e
Équilibre sans Fe	1	1,05 ^d	1,05 ^d	-	0,11 ^d	0,11
	2	10,5 ^d	10,6	-	1,05 ^d	1,06
	3	102,9 ^d	103,1	-	10,29	10,37
	4	391,0	195,2	-	19,55	48,98
	5	731,1 ^d	366,4	-	36,61	91,38
	6	1 335	888,8	-	111,3 ^d	1 113 ^e

^an=1 pour deux pas de temps (t=1 min et t=3 min) (écart-type standard > 30 %).

^bn=1 pour le pas de temps t=1 min (écart-type standard > 30 %).

^cNon applicable

^dn=2 car un réplica avait un écart-type standard > 30 %.

^eCes données ont dues être écartées lors de l'interprétation (écart-type standard des replicas >30 % et résultat restant aberrant).

Cinétique d'adsorption

L'essai cinétique a été réalisé avec 5 g de FLP humide dans environ 450 mL de solution dans des erlenmeyers de 1 L. Les erlenmeyers ont d'abord été remplis avec la fibre et 400 mL de Na₂SO₄ (0,07 M pour l'essai sans fer et 0,007 M pour l'essai avec fer) et mis sur l'agitateur rotatif (Fisher Scientific, MaxQ2000) à 150 RPM. Pendant une période d'au moins 24h, le pH des erlenmeyers a été ajusté à une valeur de 6 avec du HNO₃ et la température a été notée régulièrement. Une fois le pH stabilisé, les métaux ont été ajoutés dans les réacteurs (Tableau 3.1), marquant le début de l'essai cinétique. Durant l'essai cinétique, la solution métallique en contact avec les FLP a été agitée par l'agitateur rotatif à 150 RPM et le pH et la température ont été notés régulièrement. Un

témoin a été préparé sans métaux pour observer la variation du pH. Des échantillons de 6 mL ont été prélevés avec la pipette électronique de 10 mL et filtrés (0,45 μm) aux temps : 1, 2, 3, 5, 15 minutes, 1, 4, 10 et 24 h. Les échantillons ont été conservés à une température $< 4^\circ\text{C}$ jusqu'à leur analyse en Ca, Mg, Fe, Mn et Zn par adsorption atomique. Les données expérimentales de l'essai cinétique ont été comparées aux modèles de PFO, PSO et Elovich (section 2.2.2). La quantité adsorbée expérimentale a été déterminée selon l'équation 3.4 où C_0 et C_t correspondent à la concentration initiale et au temps t respectivement, V_t au volume dans le réacteur au temps t et m la masse de fibre sèche. Les quantités adsorbées théoriques ont été déterminées avec les équations 2.8, 2.10 et 2.12.

$$q_{e(\text{exp.})} = (C_0 - C_t) * \frac{V_t}{m} \quad (3.4)$$

Équilibre d'adsorption

Similairement à l'essai cinétique, avant le démarrage de l'essai, le pH des réacteurs a été ajusté à une valeur de 6 pour une période d'au moins 24 h. Le pH et la température des réacteurs ont été notés régulièrement pendant l'essai et un témoin a été préparé pour le pH avec la même quantité de fibres sans métaux. L'essai à l'équilibre a été réalisé dans des tubes à centrifugeuse de 50 mL dans lesquels ont d'abord été ajoutés environ 1,7 g (correspondant à 0,4 g sec) de FLP et 40 ou 30 mL de Na_2SO_4 (dépendant du volume de solution métalliques à ajouter). Pendant la période d'ajustement du pH et pendant l'essai à l'équilibre, les tubes ont été placés sur l'agitateur rotatif à 150 RPM. L'essai à l'équilibre a démarré au moment de l'ajout des métaux dans les tubes et six concentrations ont été testées à l'équilibre (Tableau 3.1). Les solutions métalliques ont été ajoutées aux tubes avec les pipettes électroniques. Des échantillons ont été prélevés dans chaque tube après au moins 24 h de contact et l'échantillon a été filtré (0,45 μm) et préservé à $< 4^\circ\text{C}$ avant d'être analysé pour son contenu en Ca, Mg, Fe, Mn et Zn par adsorption atomique. Les données expérimentales ont été comparées aux modèles de Langmuir et Freundlich (section 2.2.2), la quantité adsorbée expérimentale a été déterminée selon l'équation 3.4 avec $t = 24\text{h}$ et les quantités adsorbées théoriques ont été déterminées selon les équations 2.5 et 2.6.

Chapitre 4 RÉSULTATS DE CARACTÉRISATION EN LABORATOIRE

Les résultats des essais de caractérisation au laboratoire sont présentés dans ce chapitre. La caractérisation du substrat incluait la détermination de la teneur en eau, la conductivité hydraulique, le pH, la capacité tampon, la CEC, le PCZ et les paramètres cinétiques et d'équilibre d'adsorption.

4.1.1 Teneur en eau

La teneur en eau de la FLP a été mesurée à quatre reprises en duplicata, la moyenne et l'écart-type standard sont de $324 \% \pm 25 \%$. La teneur en eau des FLP-AR et FRP a été mesurée à deux reprises en duplicata, la valeur moyenne est de $323 \% \pm 96 \%$ pour la FLP-AR et de $310 \% \pm 100 \%$.

4.1.2 Conductivité hydraulique

Une certaine période a été requise pour la stabilisation des charges aux piézomètres. Ce délai est attribué au comportement de la FLP qui absorbe de l'eau, puis se met en place (tassement) sous l'effet de l'écoulement. Le débit à la sortie est donc variable pendant quelques heures (environ trois heures), les résultats ont été pris après l'atteinte de la stabilisation des paramètres (débit et gradient). Au début de l'essai, l'eau à la sortie était jaune (Figure 3.1d), cette couleur s'est atténuée assez rapidement, devenant jaunâtre après quelques minutes (Figure 3.1e) et claire dans la première heure d'écoulement. La conductivité hydraulique de la FLP et FCRP a été déterminée pour un ratio volumique de fibre : gravier de filtration de 75 : 25. L'ajustement de ce ratio permet d'avoir un certain contrôle sur la conductivité hydraulique du matériel réactif. La conductivité hydraulique à 20°C de la FLP est de $7,51 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$ et celle de la FCRP est de $7,50 \times 10^{-4} \text{ cm.s}^{-1}$.

Pour une application de la technologie par BPR sur le site à l'étude, la proportion de gravier devrait donc être ajustée pour augmenter la conductivité hydraulique du matériel réactif (conductivité hydraulique visée de $2 \times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$ selon le modèle hydrogéologique du site à l'étude, la conductivité du matériel réactif devant être supérieure à celle du milieu (Obiri-Nyarko et al., 2014)). Le manque d'espace sur le site et les essais colonne préliminaire justifiaient l'aménagement des filtres de FLP avec seulement 25 % de gravier de filtration pour la réalisation de l'essai pilote.

4.1.3 pH de la pâte, capacité tampon, CEC et PCZ

Le pH des fibres phosphorylées a été mesuré après 0,5, 1, 5, 24 et 48 h et est demeuré presque constant sur cette période (variations de 0,1 à 0,2 unité pH), les résultats correspondent à un temps

de contact de 48 h. La moyenne et l'écart-type standard sont présentés pour chaque paramètre (Tableau 4.1). En considérant la charge anionique (en meq.kg^{-1}) des trois fibres (FLP-AR : 4 686 > FLP : 4 066 > FCRP : 2 767), il était attendu que la capacité tampon, la CEC et le PCZ suivent cette même tendance. Cette tendance est maintenue pour la FCRP pour tous les paramètres. Cependant, la capacité tampon et la CEC de la FLP sont supérieures à celles de la FLP-AR, malgré la différence de charge. Les propriétés d'adsorption de la FCRP ne sont pas connues à ce jour. Sa charge est significativement inférieure par rapport aux autres fibres, cependant les résultats de l'essai pilote ont montré que l'échange ionique (directement lié à la charge de surface) n'était pas le seul mécanisme à participer à la sorption dans les filtres de FLP. De plus, la CEC de la FCRP est semblable à celle de la FLP-AR. La FCRP, avec son pH et son PCZ plus faible, devrait avoir de meilleures performances par rapport aux autres fibres en présence d'eau acide, bien que sa capacité tampon soit plus faible.

Tableau 4.1: Résultats de caractérisation (pH, capacité tampon, CEC et PCZ)

Paramètre	FLP	FLP-AR	FCRP
pH (-)	7,91 ± 0,01	8,15 ± 0,04	7,05 ± 0,02
Capacité tampon (cmolH ⁺ .kg ⁻¹)	13,9 ± 0,2	11,1 ± 0,2	6,0 ± 0,6
CEC (meq.100g ⁻¹)	540 ± 17	482 ± 2	413 ± 16
PCZ (-)	7,33 ± 0,04	7,63 ± 0,01	6,54 ± 0,01

Toutes propriétés comprises, la FLP semble le meilleur candidat pour la rétention des métaux en solution (plus grande CEC et capacité tampon, charge anionique, pH et PCZ intermédiaire). À titre d'exemple, Richard et al. (2020a) compare les propriétés de cinq matériaux organiques pour le traitement passif des métaux en solution, l'algue brune, de la sciure de bois, du composte, de la mousse de tourbe et des cendres de bois et leur CEC respectives (en meq.100g^{-1}) sont de 242, 74,8, 46,5, 124 et 61,7. Des valeurs de CEC (en meq.100g^{-1}) de 24,9, 49,8 et 12,8 ont été obtenues par Genty (2012) pour trois différentes cendres de bois. Zhou & Haynes (2010) rapporte une CEC de 48 meq.100g^{-1} pour des boues issues d'un procédé de coagulation.

4.1.4 Cinétique d'adsorption

L'eau synthétique avait sensiblement les mêmes concentrations que l'eau à la sortie du filtre calcaire durant l'essai terrain (en moyenne). Or, les quantités adsorbées (somme Fe, Mn et Zn) sur le terrain ($1\,676\text{ mg.g}^{-1}$) sont largement supérieures à celles observées au laboratoire (173 mg.g^{-1}) (Tableau 4.2 et Figure 5.4). Cette différence s'explique notamment par l'apport continu en Fe, Mn et Zn durant l'essai de terrain et la quantité limitée de calcaire dans les réacteurs au laboratoire. La concentration en Mg dans les réacteurs du laboratoire a trop varié pour être corrélée à un modèle cinétique, ces données ne sont donc pas présentées. À noter que la FLP contient du Mg (Tableau 5.1) et le relargage de ce magnésium pourrait expliquer l'importante variation de la concentration en Mg dans les réacteurs lors de l'essai cinétique. Pour le calcium, qui fait également parti de la composition de la FLP, l'essai cinétique a montré qu'une importante quantité est adsorbée instantanément, puis se désorbe en fonction du temps (Figure 4.1a et b). La désorption du calcium (avec et sans fer) est la réaction la mieux corrélée avec les modèles théoriques. En absence de fer, le calcium suit la même tendance, bien que la concentration adsorbée soit largement inférieure (Tableau 4.2).

L'adsorption du fer est prédominante par rapport au Mn et Zn (Tableau 4.2 et Figure 4.1c-f), mais la corrélation entre les données expérimentales et théoriques pour le fer est plutôt faible (Tableau 4.2). L'adsorption du zinc par les FLP est instantanée et ne varie pratiquement pas en fonction du temps (Figure 4.1f), aucun modèle cinétique n'a donc pu être corrélé pour le Zn. Dès la première minute (premier échantillon), la concentration en Zn dans les tubes a déjà chuté de plus de 50 % (avec fer) et de plus de 99 % (sans fer). Ce comportement laisse croire que d'autres mécanismes de sorption que l'adsorption entrent en jeu avec le zinc, par exemple une précipitation ou complexation à la surface des fibres. La rétention du zinc est largement améliorée en l'absence de fer. L'inhibition de la sorption en présence de fer est d'autant plus marquée pour le manganèse (Tableau 4.2 et Figure 4.1c et d), ce qui était attendu selon la littérature car le ratio Fe/Mn est largement supérieur à 4 (Tableau 3.1). La cinétique de sorption du Mn sur les FLP n'a pas pu être corrélée au modèle d'Elovich (Tableau 4.2).

Le pH a chuté drastiquement lors de l'ajout des solutions métalliques dans les réacteurs, puis est demeuré constant tout au long de l'expérience, avec une moyenne de $3,5 \pm 0,1$ durant l'essai avec fer et $4,8 \pm 0,1$ sans fer. La température moyenne dans les réacteurs avec fer était de $22,8^{\circ}\text{C}$ alors

qu'elle était de 22,6°C dans les réacteurs sans fer. Les modèles PSO et PFO sont en général légèrement mieux corrélés aux données expérimentales, à l'exception du manganèse sans fer qui est le mieux décrit avec de modèle d'Elovich. Naseer et al. (2019) ont comparé l'adsorption de plusieurs matériaux lignocellulosique et soulignent que de manière générale, la cinétique est mieux décrite par les modèles PFO et PSO.

Tableau 4.2: Quantité adsorbée expérimentale et paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre (PFO), pseudo-deuxième ordre (PSO) et Elovich déterminés au laboratoire.

Les essais cinétiques ont été réalisés en duplicata.

Essai	Paramètre	C ₀ (mg.L ⁻¹)	q _{e(exp)} ^a (mg.g ⁻¹)	PFO			PSO			Elovich		
				q _{e(cal)}	k ₁	R ²	q _{e(cal)}	k ₂	R ²	α	β	R ²
Avec fer	Ca ^b	532 ^c	108 ^d	80,2	0,11	0,9	84,1	0,02	0,89	52,3	0,093	0,77
	Fe	1 467	47,5 ± 8,3	47,61	0,76	0,4	50,7	0,02	0,4	67 813	0,29	0,31
	Mn ^b	18,8	0,91 ± 0,51	1,05	0,14	0,54	1,12	0,13	0,56	0,4	6,14	0,59
	Zn ^b	19,9 ^e	3,88 ^d	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Sans fer	Ca ^b	545	18,3 ± 0,2	50,98	0,04	0,95	54,6	0,00	0,96	5,82	0,11	0,93
	Mn	19,3	4,19 ± 0,05	4,05	2,17	0,51	4,1	1,88	0,56	-	-	-
	Zn	20,4	7,62 ± 0,01	-	-	-	-	-	-	-	-	-

^aLa moyenne des résultats est présentée avec l'écart type standard pour chaque paramètre.

^bq_e correspond à la quantité désorbée et les modèles cinétiques correspondent à une cinétique de désorption.

^cn=1 pour deux pas de temps (t=1 min et t=3 min) (écart-type standard > 30 %).

^dune seule donnée utilisée pour le q_e, l'écar-type entre l'échantillon régulier et le duplicata étant supérieur à 30 % ou une des deux données ayant été écartée pour calibrer e modèle.

^en=1 pour le pas de temps t=1 min (écart-type standard > 30 %).

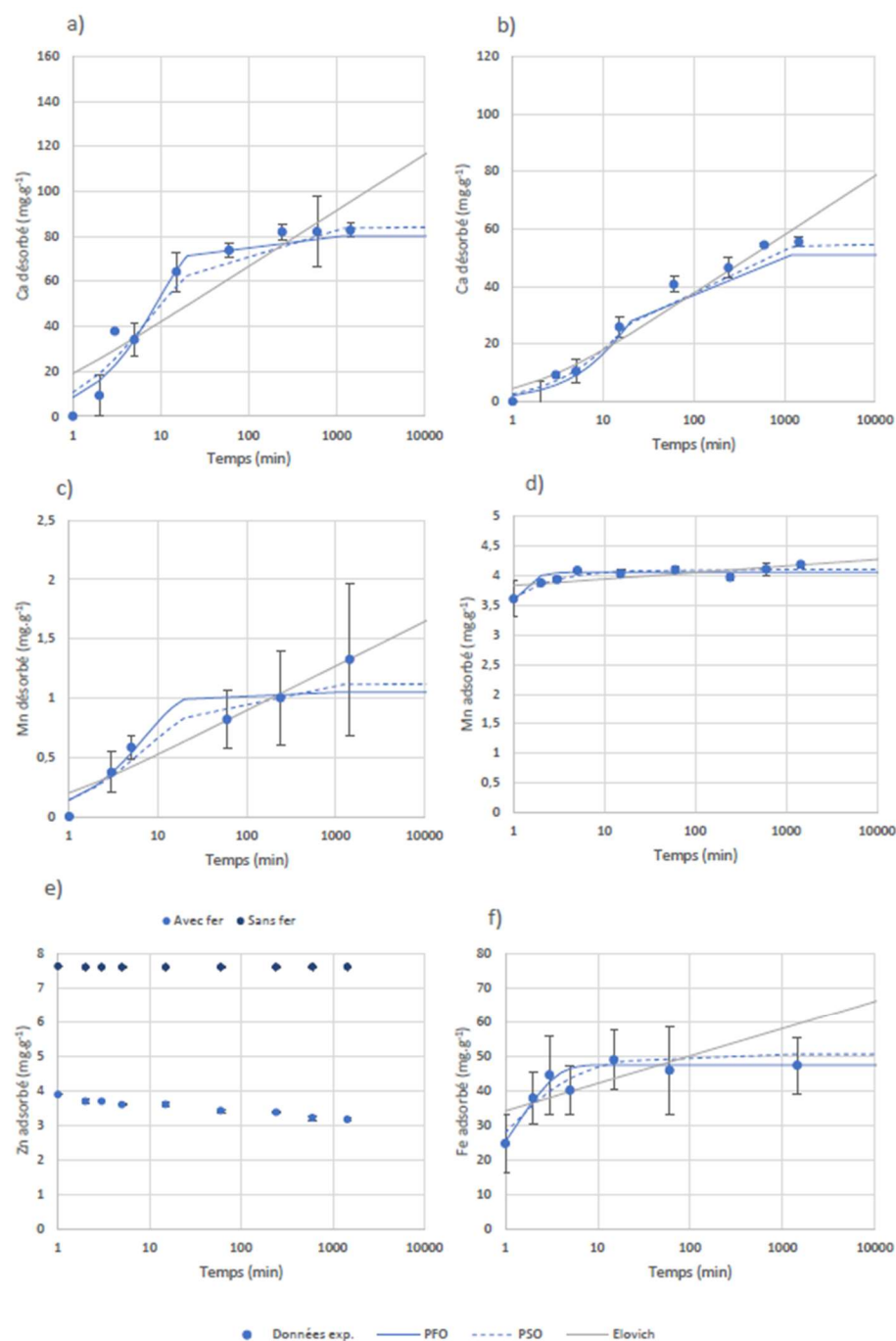


Figure 4.1: Concentration adsorbée en fonction du temps dans les réacteurs de l'essai cinétique et modèles cinétiques de PFO, PSO et Elovich. a) calcium avec fer, b) calcium sans fer, c) manganèse avec fer, d) manganèse sans fer, e) zinc et f) fer.

4.1.5 Équilibre d'adsorption

Les concentrations adsorbées durant l'essai de laboratoire à l'équilibre se rapprochent de celles observées sur le terrain (chapitre 5). Tous les paramètres semblent être mieux corrélés avec le modèle de Freundlich, à l'exception du manganèse avec fer (Tableau 4.2). La présence du fer a un effet limité sur l'adsorption du Ca et Mg et un effet prononcé pour le Mn et Zn, surtout Mn (Figure 4.2c et d et 4.3c et d). En présence de fer (Figure 4.2c), la concentration adsorbée maximale (Mn) est atteinte dans le réacteur 3 dans lequel la concentration initiale est de 10,18 mg.L⁻¹ et chute drastiquement dans les réacteurs 4, 5 et 6, qui ont pourtant des concentrations initiales supérieures (Tableau 3.1). Dans les tubes 1 à 3, le ratio Fe/Mn passe de 9,55 à 10,0 et 95 à 99 % du Mn est retenue par les FLP. Dans les tubes 4, 5 et 6, ce ratio est de 49,9, 49,8 et 50,0, respectivement, alors qu'une rétention du Mn de l'ordre de 27 %, 8 % et 2 % de la concentration initiale est observée dans ces tubes, respectivement.

Le pH est demeuré relativement constant durant les essais à l'équilibre (Tableau 4.3). Comme la concentration en Mn adsorbée diminue malgré l'augmentation de la concentration finale en solution, le Mn n'a pu être corrélé avec une isotherme pour l'essai avec fer.

Bien que les concentrations en Mn et Zn adsorbés en l'absence de fer soient considérablement supérieures par rapport à l'essai avec fer, la concentration adsorbée totale est largement inférieure pour l'essai sans fer. Cette différence pourrait impliquer 1) que le mécanisme prédominant pour l'enlèvement du fer soit la précipitation de surface, 2) que le fer arrive à former des complexes avec des groupes fonctionnels de la FLP différents par rapport au Zn et Mn, ou 3) que la capacité de la fibre n'a pas été atteinte dans l'essai à l'équilibre sans fer.

L'essai cinétique et l'essai à l'équilibre permettent de conclure que les mécanismes d'enlèvement du zinc sont différents par rapport au fer et manganèse. D'abord, à des concentrations modérées (<100 mg.L⁻¹), l'enlèvement du zinc par la PLF est pratiquement instantané et le zinc semble fortement lié au substrat (aucune variation de la concentration en solution avec l'augmentation du temps de contact). Cependant, à des concentrations excessives (>1000 mg.L⁻¹), les données expérimentales ne peuvent être corrélés aux isothermes de Freundlich et Langmuir. Une des raisons pouvant expliquer l'enlèvement presque instantané du zinc est sa tendance naturelle à former des complexes avec des ligands (McLean and Bledsoe 1992). Cette explication laisse supposer qu'au contact entre les fibres et l'eau contaminée, des complexes sont immédiatement formés avec les

groupes fonctionnels de la FLP et le zinc, et qu'une concentration 100 et 1 000 mg.L⁻¹, de zinc est suffisante pour saturer entièrement ce type de groupe fonctionnel.

Tableau 4.3: Résultats des essais d'adsorption à l'équilibre (isothermes).

Les résultats sont présentés sous la forme moyenne $\pm$ écart-type standard (n=3 à moins d'avis contraire).

Paramètre			q _{max(exp)} (mg.g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich		
				q _{max(prédit)}	K _{ads}	R ²	n	K _{ads}	R ²
Avec fer	Ca	93,61 ± 0,09	200	0,0014	0,67	1	0,19	0,72	
	Mg	48,58 ± 1,62	100	0,0024	0,86	1	0,14	0,87	
	Fe	165,42 ± 25,25	225	0,00036	0,75	0,91	0,088	0,82	
	Mn	1,10 ^a ± 0,01	-	-	-	-	-	-	
	Zn	5,79 ± 0,42	23,86	0,0083	1	0,64	0,55	1	
Sans fer	Ca	104,02 ± 3,07	200	0,0014	0,82	1	0,19	0,89	
	Mg	67,78 ± 2,84	156,02	0,0023	0,95	0,67	1,4	0,96	
	Mn	9,81 ^b ± 0,45	22,11	0,026	0,95	0,68	0,93	0,95	
	Zn	11,15 ± 0,02	17,67	4,71	1	0,63	21,5	1	

^a $q_{\max(\text{exp})}$ correspond à la quantité maximale adsorbée durant l'essai, mais ne correspond pas à la concentration finale maximale, il s'agit du réacteur 3 du tableau 3.1 (voir figure 4.2c).

^bn=2 car l'écart-type standard d'un réplica > 30 %

Tableau 4.4: Valeurs moyennes du pH dans les réacteurs durant l'essai à l'équilibre.

Valeur moyenne des triplicata lors des sept mesures de pH (n=21) et écart-type standard.

Réacteur	pH (avec fer)	pH (sans fer)
1	6,26 $\pm$ 0,17	6,16 $\pm$ 0,04
2	6,28 $\pm$ 0,13	6,09 $\pm$ 0,03
3	4,89 $\pm$ 0,16	5,61 $\pm$ 0,03
4	3,39 $\pm$ 0,21	4,55 $\pm$ 0,05
5	3,29 $\pm$ 0,15	4,23 $\pm$ 0,07
6	3,18 $\pm$ 0,09	3,99 $\pm$ 0,28

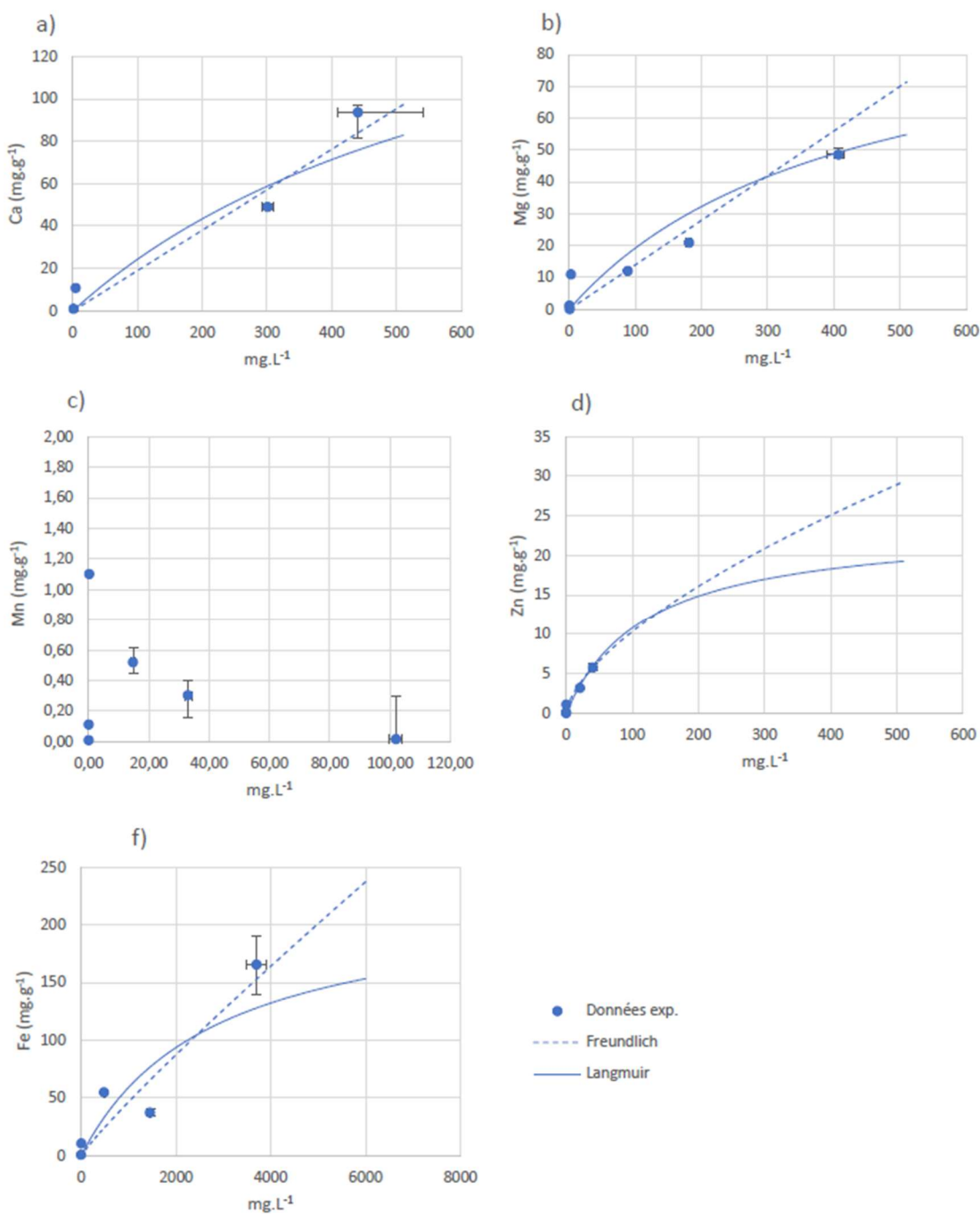


Figure 4.2: Concentration adsorbée en fonction de la concentration finale dans les réacteurs de l'essai à l'équilibre avec fer. a) calcium, b) magnésium, c) manganèse, d) zinc et f) fer.

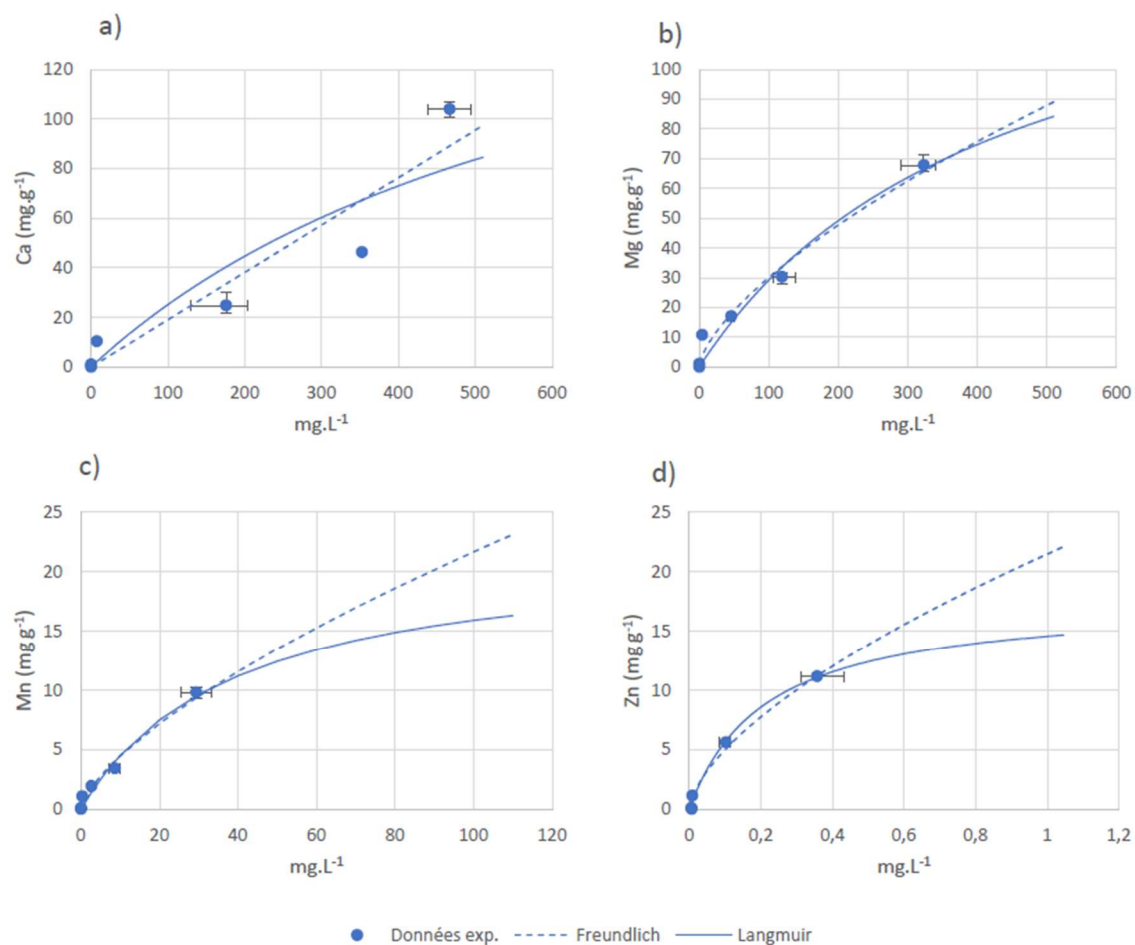


Figure 4.3: Concentration adsorbée en fonction de la concentration finale dans les réacteurs de l'essai à l'équilibre sans fer. a) calcium, b) magnésium, c) manganèse et d) zinc.

Chapitre 5 ARTICLE 1: PILOT SCALE REMOVAL OF METALS FROM IRON-RICH CONTAMINATED GROUNDWATER USING PHOSPHORYLATED LIGNOCELLULOSIC FIBERS

Dans le cadre de ce projet de maîtrise, un article scientifique a été soumis à la revue *Environmental Science and Pollution Research*. Les auteurs de l'article sont Stéphanie Gagnon-Poirier, Gérald J. Zagury, Thomas Robert et Benoît Courcelles. L'article a été soumis à la revue le 2 avril 2023.

Abstract. The performance of the phosphorylated lignocellulosic fiber (PLF) was assessed for metal removal in an acidic mine drainage influent at pilot-scale. Substrate characterization showed good potential for sorption with a CEC of $540 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$, a PZC of 7.3 and a limited amount of organic carbon released. With 60 kg of PLF, treatment of 4 806 L of Fe-rich metal contaminated groundwater was achieved. Average concentrations (mg.L^{-1}) of Ca, Mg, Fe, Mn and Zn in the influent were 427, 289, 1 420, 18.3, and 19.2, respectively. Retention of $1\,635 \text{ mg.g}^{-1}$ of Fe, 23.1 mg.g^{-1} of Mn and 18.1 mg.g^{-1} of Zn was achieved by the PLFs at pilot-scale. Linearization of the pilot's results shows that 1 600 to 2 970 tons of PLF would be necessary to treat 350 to $650 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ of drainage water at full-scale, representing a treatment cell of $3\,632$ to $6\,801 \text{ m}^3$ for a one-year period. At laboratory-scale, retention capacities of Fe, Mn and Zn of 165 mg.g^{-1} , 1.1 mg.g^{-1} and 5.8 mg.g^{-1} were noted. In the absence of iron, retention of Mn and Zn increased up to 9.8 mg g^{-1} and 11.2 mg g^{-1} , respectively. Overall retention was approximately ten times lower in the laboratory than in the field, with total adsorbed concentrations of 173 mg.g^{-1} for the equilibrium experiment (with iron) and $1\,676 \text{ mg.g}^{-1}$ at pilot scale. The differences between the laboratory and pilot experiments are the scale (0.45 L vs 4 806 L) and water characteristics (continuous feed of various metals in the field). These results suggest that iron removal was mostly done by surface precipitation or complexation in the field experiment.

Keywords. Sorption, Iron-rich acidic mine drainage, Lignocellulosic material, Pilot-scale treatment, Passive treatment, Metal removal, Phosphorylated paper pulp

5.1 Introduction

Metal-loaded effluents from industrial activities are often treated by addition of chemicals, filtration on activated carbon, ion-exchange resins or nanofiltration, although these conventional methods are usually expensive, time consuming and may generate toxic wastes (Abdolali et al.

2014). Moreover, many old mines were closed without proper reclamation, generating large quantities of acidic mine drainage (AMD) that can migrate in streams or groundwater (Ayora et al. 2013; Macias et al. 2017). In final mining site reclamation, it is recommended to treat contaminated effluents by a passive approach, requiring minimum maintenance (MERN 2017), thereby excluding many conventional methods for metal removal.

In a passive chemical treatment system, acidity is removed by dissolution of natural neutralising materials in the presence or absence of oxygen, depending on the water's quality (Cravotta 2003; Neculita et al. 2021). Long term challenges for neutralising materials beds are i) decrease in neutralising material or specific surface, ii) segregation, settlement, and compaction (Neculita et al. 2021), iii) variation in the flow rate and water's chemistry that can affect treatment efficiency. Settlement ponds can minimize these effects are recommended when the space is available (Neculita et al. 2021; USEPA 2014). Large concentrations ($> 500 \text{ mg.L}^{-1}$) of trivalent cations such as Fe and Al is a huge challenge since these cations precipitate at low pH and may enhance clogging or coating (Neculita et al. 2021). General guideline for acidity removal in Fe- or Al-rich water is to rise the pH in an anoxic environment, thus preventing precipitation (Younger et al. 2003; Neculita et al. 2021), although Fe- or Al-rich water remain a challenge for passive treatment (Rakotonimaro et al. 2018). Removal of metals from AMD is typically done by sorption, chemical precipitation, or precipitation as metal sulfides by sulfate-reducing bacteria (Taylor et al. 2005; Neculita et al. 2007, 2021; Skousen et al. 2016). Lifespan of passive treatment systems depends greatly on its configuration, especially the hydraulic retention time (HRT), which is inversely proportional to water velocity. With a shorter HRT, water velocity can be such that it creates short-circuits or enhances compaction of the substrate. On the opposite, a longer HRT can induce slow water velocity that allows precipitates to settle after their formation (Claveau-Mallet et al. 2012). Systems based solely on precipitation are also greatly influenced by the influent's quality (Richard et al. 2020b).

Sorption generally refers to five mechanisms: adsorption, complexation, surface precipitation, ion exchange and sometimes absorption, all sorption mechanisms are surface reactions and are generally fast (Apak 2002; Bradl 2004). Sorption capacities are generally enhanced with an increased pH (Stumm and Morgan 1996; Zhou and Haynes 2010). Surface precipitation can occur at pH values lower than classical precipitation (Apak 2002) and adsorbed ions at the surface of the substrate makes it possible for a metallic specie to be oversaturated at the solid-liquid interface, but

not in the pure phase (Zhou and Haynes 2010; Ford 2012). It's also possible that the substrate plays a catalytic role in the reaction of crystallisation (Sparks 2003). Most commonly formed solids at the solid-liquid interface are hydroxides, oxides, carbonates, sulfates and phosphates and one or several metal species can be implied in the reaction (Ford 2012). Sorption mechanisms are influenced by surface functional groups of the substrate, contact time, pH, temperature, ionic strength, concentration of metals, the presence of competing ions and solid: liquid ratio (Kinniburgh 1981; Bradl 2004; Zhou and Haynes 2010; Ford 2012).

A relatively recent technique for metal removal, biosorption, is based on the affinity of organic materials with metal ions (Demirbas 2008; Zhou and Haynes 2010; Ayangbenro and Babalola 2017). Biosorption can be applied to a wide range of metal concentrations, is cost-effective and the substrates offer the advantage of being biodegradable (Abdolali et al. 2014; Teles et al. 2020). Basic requirements for a good biosorbent include mechanical strength, chemical and physical stability, and the ability to sequester metals for a long period (Zhou and Haynes 2010). Many organic materials have been tested at laboratory-scale for their sorption properties and efficiency for mine drainage treatment application (Davis et al. 2003; Ahluwalia and Goyal 2007; Demirbas 2008; Martín-Lara et al. 2012; Nguyen et al. 2013; Abdolali et al. 2014; Abdulaziz and Musayev 2017; Ayangbenro and Babalola 2017; Gupta and Diwan 2017; Qin et al. 2020). Many authors conclude that bigger scale biosorption projects are necessary (Ali and Gupta 2006; Ofomaja and Ho 2008; Abdolali et al. 2014; Ayangbenro and Babalola 2017; Abdulaziz and Musayev 2017; Richard 2020b).

Long-term trials of organic materials for sorption applications are essential as many issues remain unsure, such as release of organic carbon in the effluent that can cause damage to aquatic life (Wan Ngah and Hanafiah 2008; Zhou and Haynes 2010) and longevity of organic substrates as they are subject to degradation (Zhou and Haynes 2010; Richard et al. 2020a). Lignocellulosic materials from pulp and paper industries show very good potential for biosorption (Szalaty et al. 2020). In Québec, pulp and paper industries have been looking for new ways to exploit their products since paper demand is decreasing (FAO 2014, 2018; Ratier 2017). Paper pulp is promising for biosorption application since it mostly contains cellulose that has many functional groups providing a very high reactivity (Jamshaid et al. 2017; Ratier 2017). Moreover, lignin has a very complex structure and high mechanical resistance (Ratier 2017; Teles et al. 2020), and lignocellulosic materials have the potential to be washed and reused (Nikovkaya 2004; Granholm

2010; Blázquez et al. 2012; Hossain et al. 2012; Ronda et al. 2015; Qin et al. 2020; Richard et al. 2020a). Modification of lignocellulosic materials to enhance their sorption capacities is widely studied and has shown very good results (Wan Ngah and Hanafiah 2008; Abdolali et al. 2014; Jamshaid et al. 2017; Duan et al. 2018; Ge and Li 2018; Supanchaiyamat et al. 2019; Naseer et al. 2019; Teles et al. 2020).

Recent work has shown that phosphorylation of paper pulp produces a substrate with many applications (Shi 2015; Shi et al. 2014), one of which being enhanced biosorbents (Ratier 2017). A high lignin content makes the phosphorylation challenging because lignin is a very stable polymer that doesn't participate in chemical reactions easily (Demirbas 2008), whereas too little lignin makes a final product that lacks mechanical strength. Thus, the low lignin content obtained in the white Kraft paper paste appears favorable for producing phosphorylated lignocellulosic fibers (PLF) (Ratier 2017). The anionic surface charge of the fibers becomes approximately 40 times higher after phosphorylation, ranging from approximately 90 to more than 3 600 meq.kg⁻¹ after phosphorylation (Shi 2015). The presence of sodium and phosphate ions in surface functional groups makes the PLF hydrophilic, which is interesting for water treatment applications since it enhances the surface area as well as the surface anionic charge (Shi 2015). Nevertheless, swelling of the PLF may cause clogging in a water treatment system and until today, the metal removal capacity has only been tested at laboratory scale (Ratier 2017). Another challenge of PLF application for AMD treatment is the acidity: high H⁺ concentration may have an impact on the metal removal process (e.g., intake of H⁺ ions instead of a metallic cation) and shorten PLF lifespan (dissolution of the fibers in acidic water). To overcome these limitations, the PLF is mixed with an inert material (silica filtration gravel) to facilitate flow and limit clogging and a pre-treatment filter to remove acidity.

A permeable reactive barrier (PRB) is a good alternative to pump and treat technology (Ott 2000) and PLF could act as a reactive material for a full-scale application. The main challenges in the application of PRBs are related to permeability and reactivity of substrates and to geometrical limitations (Younger et al. 2003). The substrate in a PRB should be reactive enough to dictate a HRT that doesn't exceed a few days, but not so reactive that its lifespan is short. Thus, experimental testing is essential (Younger et al. 2003). The main reasons for PRB's failure are an incorrect initial hydraulic, hydrogeologic or geochemical characterization (Gavaskar 1999; Gavaskar et al. 2000; Gibert et al. 2011; Obiri-Nyarko et al. 2014), along with the little knowledge available on long-

term performances (Scherer et al. 2000), clogging, and loss of reactivity (USEPA 2014). Considering its excellent sorption properties, the PLF seems to be a good candidate for a PRB application (Obiri-Nyarko et al. 2014). Furthermore, mixing of PLF with a filtration gravel makes it possible to modify its permeability for a specific application. Obiri-Nyarko et al. (2014) state that the permeability of the reactive material should be at least twice that of the site.

Therefore, to help address the above-mentioned challenges, the present study assesses the treatment efficiency of a novel substrate, the PLF, for passive treatment of AMD at pilot scale. The objectives are to 1) validate the PLF sorption capacity with a pilot-scale trial, 2) study the degradation of the used substrate, 3) propose a preliminary design for a full-scale application and 4) identify further research needs.

5.2 Materials and methods

5.2.1 Characteristics of the Study Site

An abandoned mine site in Québec (Canada) was chosen for the pilot scale study of PLF performance, based on the following AMD features: 1) very high iron concentration ($> 1 \text{ g.L}^{-1}$), 2) presence of various dissolved cations in the water, 3) suspended solids (SS) concentrations above environmental criteria. These characteristics were interesting for the development of a novel substrate for metal removal for the following reasons, respectively: 1) high iron concentration is challenging in AMD remediation (Neculita et al. 2021, 2007), 2) selectivity and cations competition remain a challenge in adsorption studies (Violante 2013; Violante et al. 2003) and 3) high SS concentrations can lead to clogging (Ayora et al. 2013).

5.2.2 PLF Preparation

The wood fibers from coniferous trees went through the Kraft paper paste process as described in MDDEFP (2012). The white pulp fibers were purchased from Kruger Wayagamack in Trois-Rivières (Québec, Canada). These fibers went through a phosphorylation process, to graft a maximum of phosphate ions onto functional sites. Fiber phosphorylation was performed at Innofibre laboratory (Québec, Canada) to produce the sodium form of the PLF and the process was based on the work of Ratier (2017) and Shi et al. (2014). Modifications to the protocol of Ratier (2017) include the use of phosphoric acid instead of phosphate ester, molar proportions of fibers, urea and phosphoric acid (respectively 1:3:1.5) and oven temperature (dissolution of the urea at

120°C). Phosphoric acid (75% w/w) was prepared from phosphorous pentoxide P_2O_5 and the urea was purchased from Alfa Aesar (Heysham, United Kingdom).

5.2.3 PLF Characterization

5.2.3.1 General characterization

Table 5.1 presents the substrate characterization. The pH of the slurry was obtained as described in Sheldrick (1984) with a solid: liquid ratio of 1: 10 and contact time of 24 h. The buffer capacity (β) was determined as described in Zagury et al. (1997), using a solid: liquid ratio of 1: 10. The cation exchange capacity (CEC) was obtained using the sodium acetate method of Chapman (1965). The salt addition method (Bakatula et al. 2018) was used to determine the point of zero charge (PZC). Two samples of the PLF were sent to Bureau Veritas laboratories for analysis of 34 elements via laser ablation inductively coupled plasma-mass spectroscopy (LA-ICP-MS) analysis. The water content (w) was obtained as per the American Society for Testing and Materials (ASTM 1999), with the oven set to 60°C. Hydraulic conductivity (k) was determined as described in ASTM (2000). All characterization parameters including adsorption properties are presented on a dry mass basis.

Table 5.1: Characteristics of the PLF used in pilot-scale treatment

Parameter	Units	Value ^a
pH	-	7.78 ± 0.02
β	$\text{cmol.H}^+.\text{kg}^{-1}$	14.1 ± 0.2
CEC	meq.100g^{-1}	540 ± 12
PZC	-	7.33 ± 0.29
w	%	324 ± 39
k ^b	cm.s^{-1}	$7.5\text{E-}05 \pm 6.0\text{E-}$
Mg ^c	mg.kg^{-1}	9.4 ± 2.0
Ca ^c	mg.kg^{-1}	71.3 ± 5.0
Na ^c	mg.kg^{-1}	34.7 ± 2.3

^a Values are presented as mean $\pm$ standard deviation with n=2 for all parameters except for water content (n=8) and Mg, Ca, and Na (n=3).

^b Hydraulic conductivity was calculated for the mix of PLF and filtration gravel with a volumetric ratio of PFL of 75%.

° Mg, Ca, and Na values were obtained via LA-ICP-MS, 34 elements were analysed and only the ones presented in this table were above detection limit.

5.2.3.2 Adsorption Properties

In the present study, sorbed concentrations include all sorption mechanisms except absorption. Kinetic (not presented) and equilibrium experiments were conducted as described in the work of Richard et al. (2020a), except that pH was adjusted to 6, ionic strength to 0.17 M with Na₂SO₄ and instead of Ni, the synthetic solution contained Ca, Mg, Fe, Mn and Zn. Both experiments were repeated excluding Fe to determine how adsorption of these cations could be limited by the high Fe concentration. Sulfate salts (ACS grade, Thermo Fisher Scientific) of the mentioned cations were used to produce the synthetic water. Approximate concentrations ranged from 1 to 5 000 mg.L⁻¹ for Fe, from 1 to 1 000 mg.L⁻¹ for Ca and Mg, from 0.1 to 100 mg.L⁻¹ for Mn and from 0.1 to 100 mg.L⁻¹ for Zn. Experimental data were fit to Langmuir and Freundlich isotherms with the Solver tool from Excel software, using the non-linear generalized reduced gradient (GRG).

Underlying hypotheses of the Langmuir (1918) model are not respected since chemical reactions are included in the sorption process and several functional groups are present at the surface of the substrate with different affinities. Hence, Langmuir's $q_{\max}$ and $K_{\text{ads(L)}}$ do not represent the maximal adsorbed concentration nor the adsorption constant (Richard et al. 2020a). Freundlich's model (Freundlich 1907) takes in account the variable affinity of different active sites on a heterogenous surface (Davis et al. 2003; McLean and Bledsoe 1992). Adsorbed concentration after equilibration is given by equation 5.1, predicted adsorbed concentration is given by equation 5.2 for Langmuir's model and by equation 5.3 for Freundlich's, and the coefficient of determination is calculated with equation 5.4. The terms C and C_0 are the concentration of metal ions at the end and beginning of experiment, respectively, V is the volume of water, M the dry mass of substrate, and $q_{\max}$, $K_{\text{ads(L)}}$, $K_{\text{ads(F)}}$ and n are empirical parameters fitted to the experimental data.

$$q_{\text{ads(exp.)}} = (C - C_0) * \frac{V}{M} \quad (5.1)$$

$$q_{\text{ads(pred.)}} = q_{\max} \frac{K_{\text{ads(L)}C}}{1 + K_{\text{ads(L)}C}} \quad (5.2)$$

$$q_{\text{ads(pred.)}} = K_{\text{ads(F)}} C^n \quad (5.3)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (q_{ads(exp.)} - q_{ads(pred.)})^2}{\sum (q_{ads(exp.)} - q_{ads(mean)})^2} \quad (5.4)$$

The maximal adsorbed concentrations obtained from the equilibrium experiment with iron for Mn, Zn and Fe were 1.1 mg.g⁻¹, 5.8 mg.g⁻¹ and 170 mg.g⁻¹, respectively. In the absence of iron, maximal adsorbed concentration of Mn and Zn increased to 9.8 mg.g⁻¹ and 11 mg.g⁻¹, respectively (Table 5.2).

Table 5.2 : Equilibrium sorption parameters.

Results are presented as mean $\pm$ standard deviation with n=3 except when mentioned otherwise.

Parameter		q _{max(exp)} (mg.g ⁻¹)	Langmuir			Freundlich			
			q _{max(pred.)}	K _{ads}	R ²	q _{ads(pred)}	n	K _{ads}	R ²
With iron	Ca	94 ± 1	200 ± 18	0.0014	0.67	84 ± 19	1	0.19	0.74
	Mg	49 ± 2	100 ± 9	0.0024	0.88	57 ± 10	1	0.14	0.94
	Fe	170 ± 25	230 ± 24	0.0004	0.75	163 ± 29	0.91	0.09	0.82
	Mn	1.1 ± 0.3	- ^b	-	-	-	-	-	-
	Zn	5.8 ± 0.5	24 ± 3	0.0083	1	5.8 ± 3.5	0.64	0.55	1
Without iron	Ca	100 ± 3	200 ± 18	0.0014	0.82	89 ± 20	1	0.19	0.89
	Mg	68 ± 3	160 ± 12	0.0023	0.95	66 ± 12	0.67	1.4	0.96
	Mn	9.8 ^a ± 0.6	22 ± 2	0.026	0.95	9.3 ± 1.6	0.68	0.93	0.95
	Zn	11 ± 0.1	18 ± 2	4.7	1	11 ± 3	0.63	22	1

^a n=2

^b Hyphens mean that no data was available (experimental data could not be fitted to an isotherm).

5.2.4 Pilot-scale Treatment Unit

Prior to pilot-scale study, physico-chemical parameters of the water were measured (model H9829, HANNA instruments). Targeted concentrations for the effluent were taken from the provincial government guidelines of the Directive 019 (D019) on mining industries (total concentrations) (MDDEP 2012) and of the Intervention guide for soil and water remediation for resurgence in surface water (RSW) (dissolved concentration) (Beaulieu 2021). In D019, maximum mean acceptable concentrations for Fe, Zn and SS are 3 mg.L⁻¹, 0.5 mg.L⁻¹ and 15 mg.L⁻¹, respectively, and maximum acceptable concentrations are 6 mg.L⁻¹, 1 mg.L⁻¹ and 30 mg.L⁻¹, respectively.

Moreover, effluent pH should be between 6.0 and 9.5. RSW threshold values for Mn and Zn are 2.3 mg.L^{-1} and 0.067 mg.L^{-1} , respectively. The targeted elements not mentioned here (Ca, Mg) are not included in the provincial guidelines. Average influent concentration were of $1\,467 \text{ mg.L}^{-1}$ for iron, 18.8 mg.L^{-1} for manganese and 19.9 mg.L^{-1} for zinc, thus respective removals of $1\,461 \text{ mg.L}^{-1}$, 16.5 mg.L^{-1} and 18.9 mg.L^{-1} are needed to meet these criteria.

Fig1 is a schematic representation of the water treatment system. A closed trailer of 13 foot long equipped with a propane heater (model 112-300, Latulippe), two 12V batteries (model 10-111-15135B, Batteries expert) and a generator (model W0182, Firman) was set up close to a pumping well (51 mm diameter and 3.5 m deep). Water was pumped with an above-ground diaphragm pump (model 4YD54, Flojet) and pipes were covered with plastic for insulation. The pre-treatment unit consisted of a 205 L barrel filled with approximately 290 kg of 6 mm and 18 mm limestone gravel (Atlantic Silica Inc., Canada) with a volumetric proportion of 25:75, respectively. Pore volume of the limestone filter was estimated at 109 L ($n=0.53$). The reactive material (60 kg of PLF or 14.2 kg dry mass, approximately 0.4 m^3) and filtration gravel (180 kg of silica sand of 1.6 to 3.2 mm diameter from Atlantic Silica, Canada) were mixed with a cement mixer (model M22B, Altrad-Belle) with a respective volumetric ratio of 75: 25 and placed in four 205 L barrels (filters A, B, C and D) connected by 20 mm flexible plastic pipes. To ensure a uniform flow, the bottom of each barrel (10 cm) was filled with 18 mm gravel around a 51 mm diameter strainer. Between each filters a manometer and a valve were installed for maintenance, clogging monitoring and water sampling.

Each PLF filter (A, B, C and D) had a thickness of 0.6 m and a dry mass of 3.55 kg of reactive material and 15 h of HRT. According to kinetic tests results (data not presented) and previous work (Ratier 2017), a HRT of one hour is enough to allow sorption reactions to occur in PLF filters. However, the pumping well at the experimental site was not able to maintain a high flow rate for a long period. The disposition of PLF in four filters in series allows to assess the performance of the substrate at each sampling point, corresponding to different mass of reactive material and HRT (15 h-HRT in filter A, 30 h in filter B, etc.). Considering that all sorption reactions will have occurred in the first hour of contact, this longer HRT will help determining if metals are strongly retained onto the fibers and investigate ion competition. To minimize clogging in the PLF filters, a $5 \mu\text{m}$ filter (model FC350, Rainfresh) was installed between the pre-treatment unit and the PLF filters after 80 h of treatment. The $5 \mu\text{m}$ filter was chosen for the pilot trial for logistics reasons (cost,

space available and time limit), but for a full-scale passive treatment, this filtration unit will have to be replaced by a settling pond.

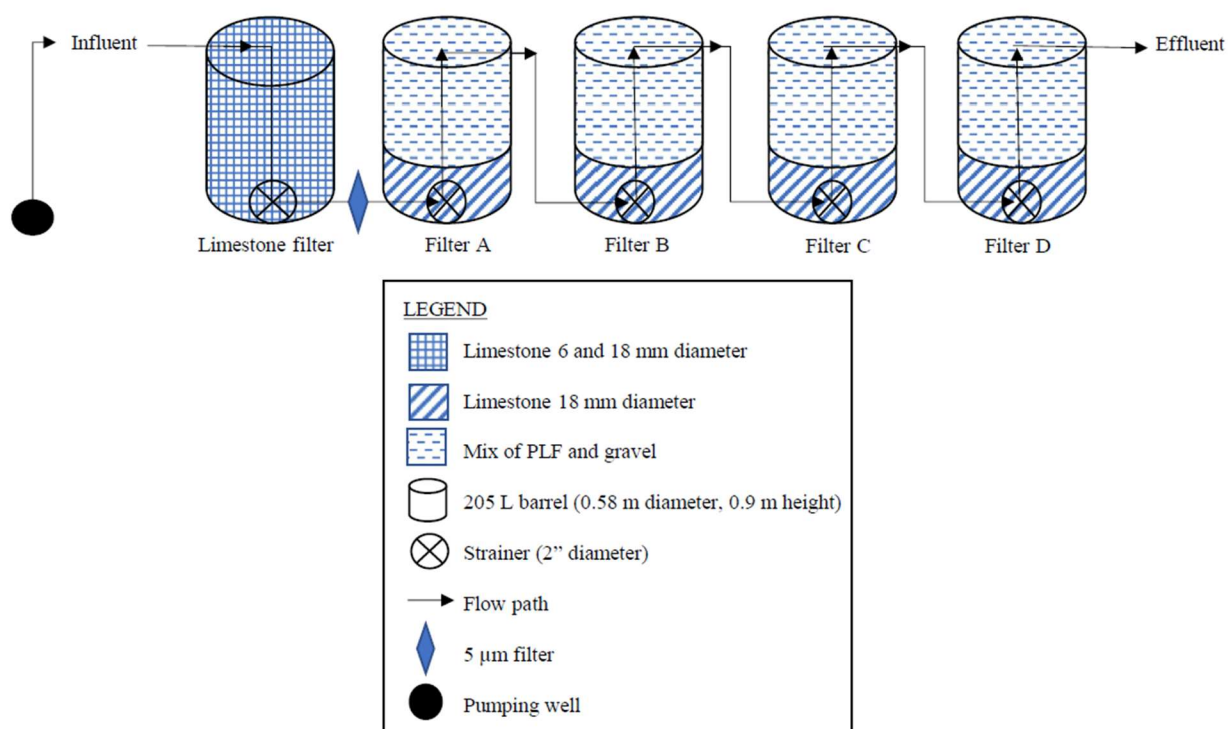


Figure 5.1: Schematic representation of the water treatment process at pilot-scale.

Mix of PLF and filtration gravel (1.6 to 3.2 mm diameter) is done with volumetric proportions of 75: 25 (PFL: gravel).

The system was in function during fall-winter season from November 10th, 2020 to January 17th, 2021 with maintenance interruptions, for a total of 852 hours (35 days). Table 5.3 summaries all maintenance activities and problems encountered during the project as well as the operational parameters. At each visit (Table 5.3), an inspection of the system was done, and operational parameters (pressure and flow rate) were noted. Flow rate was measured at the outlet of the treatment system and presumed constant through the flow path.

Water samples were collected in high-density polyethylene (HDPE) bottles from Bureau Veritas laboratory and were kept at 4°C until chemical analysis. For each parameter, samples were collected in a dedicated bottle of 100 to 500 mL containing the appropriate preserving agent (when necessary). Only for dissolved metal concentrations, samples were filtered with a 0.45 µm filter (model FHT-45, Watera) on site. Analytical parameters included total and dissolved metals

concentrations according to MA. 200-Mét. 1.2 (CEAEQ 2020a), total organic carbon (TOC) according to SM5310 (APHA 2018), pH according to MA. 100-pH 1.1 (CEAEQ 2014), SS according to MA. 104-S.S. 2.0 (CEAEQ 2012), and SO_4^{2-} according to MA. 300-Ions 1.3 (CEAEQ 2020b). Ten sampling campaigns occurred during the nine weeks of operation. At pilot decommission, used PFL was sampled in each barrel at different locations and sent to Innofibre laboratory for assessment of degradation characteristics (length of particles and surface charge).

5.2.4.1 Data Treatment

Only dissolved concentrations are presented, considering that dissolved and total concentration were very similar throughout the experiment. Water analysis showed that out of 20 elements, Ca, Mg, Fe, Mn and Zn represented 95 to 99 % (average 98%) of the dissolved phase in the influent. These elements were selected for result interpretation. The mass of metals retained by the PLF was calculated with equation 5.5, where q_{ads} is the adsorbed concentration (mg.g^{-1} PLF), C the concentration at the effluent of a filter (mg.L^{-1}), C_0 the concentration at the influent of a filter (mg.L^{-1}), V the volume of treated water (L) that passed through the system between two sampling campaigns, and m the dry mass of PLF (g) in one filter. Adsorbed concentrations were calculated at each sampling points, thus the term influent and effluent here represent the water that comes in and out of a specific filter, not the influent and effluent of the whole system as shown on Fig1. Percentage retained by the PLF and by the whole system was given by equations 5.6, 5.7 and 5.8, with M_{in} the incoming mass of metal in the system (g), C_{in} the concentration of the influent in each filter (mg.L^{-1}), M_{out} the outcoming mass of each filter (g), C_{out} the concentration of the effluent of a filter (mg.L^{-1}), and V the volume of treated water (L) that passed through the system between two sampling campaigns.

$$q_{ads} = \sum \left[(C - C_0) * \frac{V}{m} \right] \quad (5.5)$$

$$M_{in} = \sum (C_{in} * V) \quad (5.6)$$

$$M_{out} = \sum (C_{out} * V) \quad (5.7)$$

$$\% \text{ removal} = \frac{\sum (M_{in} - M_{out})}{M_{in}} \quad (5.8)$$

Table 5.3: Operational parameters and general maintenance of the water treatment system.

Possible states are $\rhd$: system was (re)started, $\triangleright$: system was on, $\otimes$: system was stopped for maintenance and $\times$: system was off on arrival (estimated stop). From hours 0 to 126, the pump was in function eight hours per day and then continuously.

Pumping	State	Flow	Treated	General maintenance
0	$\rhd$	0.10	0	Filters A, B, C and D were saturated with 36 L of demineralized
16	$\triangleright$	0.12	95	Inspection, no leak visible. Sampling at 19 h pumping time.
56	$\otimes$	0	382	Leak from the lid of one barrel, replacement of the gasket.
56	$\rhd$	0.14	382	Start after maintenance.
80	$\otimes$	0	583	Leak from the lid of two barrels, replacement of the gaskets.
80	$\rhd$	0.12	583	Installation of the 5 μ m filter. Pressure 1 psi in filter A. Sampling.
126	$\otimes$	0	915	Leak from the lid of one barrel, replacement of the gasket.
126	$\rhd$	0.10	915	Start after maintenance. New 5 μ m filter.
189	$\otimes$	0	1 293	Stop for inspection, one of the lids (filter C) was broken.
189	$\rhd$	0.13	1 293	Start after maintenance (replacement of the broken lid).
235	$\times$	0	1 653	Pump stopped on arrival, inspection.
235	$\rhd$	0.09	1 653	Start after inspection and reparation. Sampling.
338	$\triangleright$	0.09	1 662	Pressure of 2.5 psi between 5 μ m and filter A and 1 psi between
440	$\times$	0	2 210	Breakage (time unknown) of a hose connected to filter C. New 5
440	$\rhd$	0.10	2 210	Adjustment to skip filter C during maintenance. Sampling.
456	$\times$	0	2 305	Frozen water in the well. Insulation and reparation of filter C.
456	$\rhd$	0.11	2 305	Start after maintenance. Sampling.
461	$\times$	0	2 335	Pump stopped on arrival, inspection. New 5 μ m filter.
461	$\otimes$	0	2 335	Stop because of frozen water in the system and pump needs
461	$\rhd$	0.10	2 335	Start after maintenance.
507	$\triangleright$	0.10	2 611	Sampling.
530	$\triangleright$	0.10	2 749	Sampling.
562	$\triangleright$	0.12	2 941	New 5 μ m filter.
603	$\triangleright$	0.12	3 240	Sampling.
704	$\triangleright$	0.10	3 846	New 5 μ m filter. Sampling.
834	$\times$	0	4 690	Pumped stopped on arrival and won't start. Limestone should be
834	$\rhd$	0.11	4 690	Replacement of the pump and limestone and start of the system.
852	$\otimes$	0	4 806	End of treatment because of extreme climatic conditions expected (-17 °C and lower). Sampling.

5.3 Results

The flow rate was limited by the important drawdown in the pumping well and varied from 0.09 to 0.14 L.min⁻¹ (average 0.11 L.min⁻¹ or 1,48E-5 m.s⁻¹) (Table 5.3). During most inspections, pressure in the system was null, although leakage from the tops of the lids indicate an accumulation of pressure (Table 5.3). When a component of the system wasn't optimal (e.g., hoses, gaskets, or lids), leakage occurred from there and eventually the lid of each filter was changed. Two reasons can explain the leakages, 1) pulses of high pressure in the system or 2) failure of the leaking component. Since the maximum pressure noted during the nine weeks of operation was 2.5 psi, leakages were most likely due to the quality of the components. The pre-treatment with limestone gravel had no effect on Mg and Mn concentrations and could remove small amounts of Fe and Zn, whereas calcium concentration was approximately 200 % higher.

5.3.1 pH, SS, Total Organic Carbon (TOC) and Sulfate

The water pH increased along the flow path (Fig2a), as retention of H⁺ ions was done by the PLF, suggesting that more metallic cations might have been retained by the PLF if the pH had been optimal (targeted value was pH > 6). Efficiency of the limestone filter for pH adjustment was maintained for the first six weeks (2 210 L treated), then dropped significantly (Fig2a). Coating of the limestone was later noticed (Table 5.2). Nevertheless, the effluent's pH remained within the D019 threshold values for all sampling campaigns except the last one (4 806 L treated, pH of 5.95), with values from 5,95 to 8,49 over the ten weeks of operation. SS increased significantly after passing through the limestone (Fig2b), due to the dissolution of limestone and precipitation of metals. Similarly, increase of SS after filter A is believed to be related to the increase of pH. At the effluent, the maximal SS concentration (30 mg.L⁻¹) was exceeded twice, after 1 653 and 4 806 L treated.

TOC was released from dissolution of the PLF during treatment. Fig2c shows that the release of TOC was high at the beginning of treatment and decreased significantly as the treated volume increased. On the field, a yellowish color was observed at each sampling campaigns for the first 2 305 L of treatment (corresponding to the maximum TOC released, Fig2c). Subsequently, a strong yellow (to brown) color was noted only in the 5 µm filtration unit, before passing through the filter. Similarly, during the permeability test, a yellow color was noted during the first minutes and decreased significantly after passage of water.

Sulfate concentrations (results not shown) varied from 4 200 to 5 200 mg.L⁻¹ in the influent with an average of 4 933 mg.L⁻¹ (n=6). About 100 to 200 mg.L⁻¹ were retained by the limestone filter. Once, sulfate concentration dropped from 4 500 mg.L⁻¹ to 33 mg.L⁻¹ at the effluent, but for the nine other sampling campaigns, only 200 to 1 400 mg.L⁻¹ of sulfate were retained by the PLF filters.

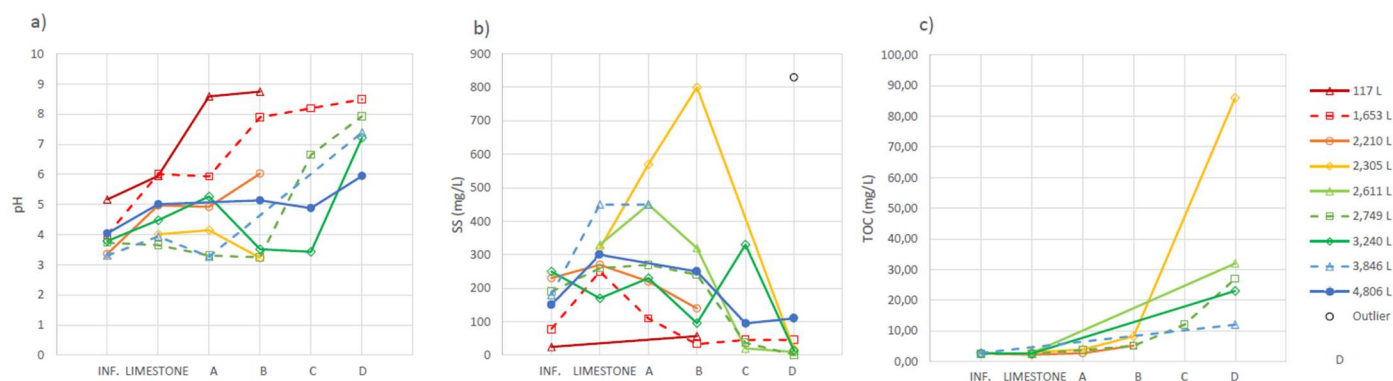


Figure 5.2: Variation of a) pH, b) SS and c) TOC along flow.

Liters represent the total volume treated at the time of sampling. INF. is for influent. See Figure 1 for details of the treatment system.

5.3.2 Metal Removal

PLF filters were responsible for most of the metal removal (Table 5.4). Retention of Ca and Mg were very low, sometimes negative (results not presented), probably because the PLF contains some Ca and Mg (Table 5.1) and its affinity with alkaline earth metals is known to be weak (Ratier 2017; Su et al. 2011; Su et al. 2013). Metal retention didn't occur at the same place over time in the system, as the contaminant front is passing from filter A to B and so on with the treated volume increase (Fig3a-e). This is explained by the progressive saturation of active sites and, as these sites become saturated, the weak affinity of PLF with Ca and Mg can be observed (Fig3ab) with dissolved concentrations becoming constant from one filter to the other towards the end of the experiment.

Table 5.4: Influent and effluent characterisation and percentage of metal removal during pilot-scale treatment. Dissolved concentrations of Ca, Mg, Fe, Mn and Zn are in mg.L^{-1} . Data of nine (influent) and seven (effluent) sampling campaigns are compiled.

Parameter	Influent			Effluent			% Removal	
	Minimum	Maximum	Average	Minimum	Maximum	Average	PLF	Total ^a
T (°C)^b	8	15	12	- ^c	-	-	-	-
ORP (mV)	80	120	100	-	-	-	-	-
pH	3.31	5.17	3.95	5.95	8.49	7.5	-	-
Ca	380	500	427	1.2	580	115	109	73
Mg	260	330	289	0.61	420	141	40	40
Fe	980	1 700	1 420	0.071	32	5.37	85	99
Mn	11	23	18	0.002	0.04	0.02	92	100
Zn	14	21	19	0.007	0.12	0.036	62	100

^a Total percentage of removal is determined by the difference between the incoming and outcoming mass of metal for the whole system (limestone + 5 μm filter + 4 PLF filters).

^b Temperature and ORP were measured only in the influent, twice prior to the pilot-scale project. Dissolved oxygen was measured at the same time and was null.

^c Hyphens are there to indicate unavailable data.

PLFs were responsible for the retention of 1 635 mg.g^{-1} of Fe, 23.1 mg.g^{-1} of Mn and 18.1 mg.g^{-1} of Zn (Fig4a-c). Fig4c and Fig3e demonstrate that filters B, C and D could have retained more Zn, but the uptake of Zn was limited by the concentration in the influent. The same tendency was noted for Mn and filters C and D (Fig4b and Fig3d). Sodium release indicates the uptake of metallic cations by ion exchange and the absence of Na release suggests saturation of the filter (at least for the ion exchange mechanism). From 117 and 1 753 L treated, sodium release from filters A and B, respectively, is significantly lower. For filters C and D, a strong decrease in sodium release observed towards the end of treatment (4 806 L) suggest that ion exchange capacity of filters C and D were almost reached (Fig3f). Concentrations of Fe, Mn and Zn in the effluent were still very low (compared to initial concentration) at the end of treatment (Fig5). A volume until breakthrough ($C/C_0 > 0.1$) can be attributed to each filter for each parameter (Table 5.5). These results show that,

for the water's quality and site's conditions, four reactors of PLF were necessary to remove > 90 % of Fe and Mn, and filters A and B alone could have been able to remove > 90 % of Zn from the influent.

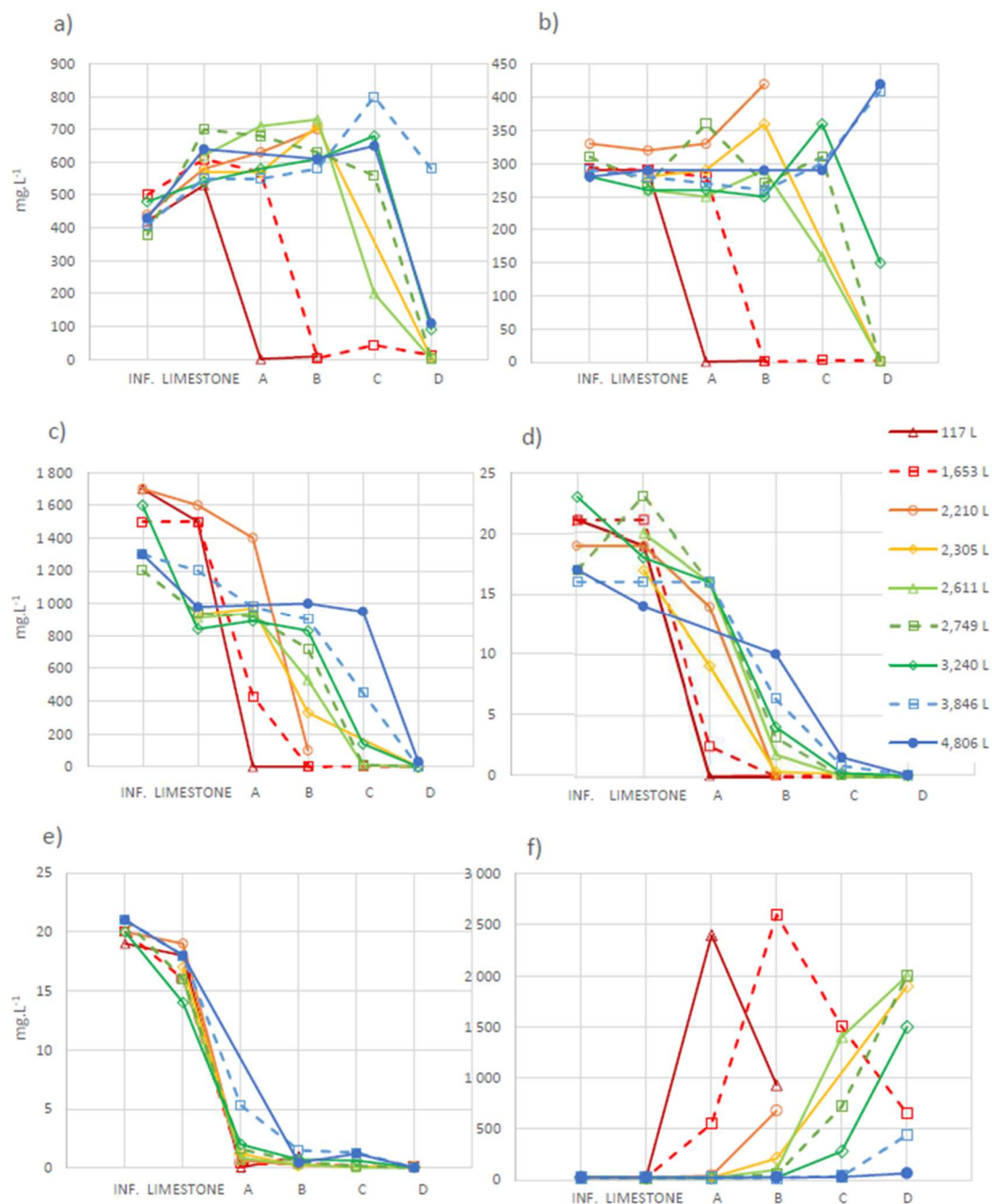


Figure 5.3: Variation of metal concentration along flow path in pilot-scale water treatment system. Dissolved concentrations of a) calcium, b) magnesium, c) iron, d) manganese, e) zinc and f) sodium. INF. is for influent. See Figure 1 for details of the treatment system.

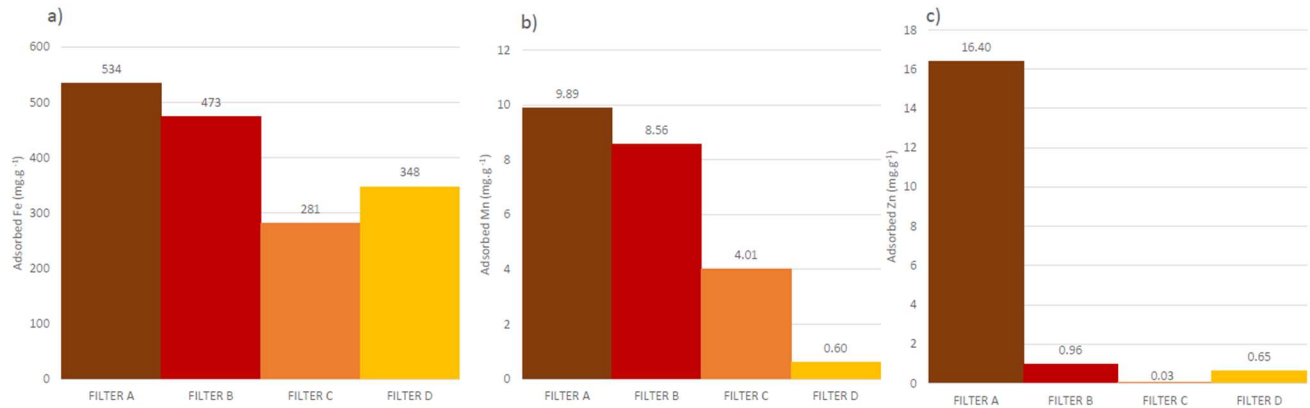


Figure 5.4: Total adsorbed concentrations on a dry mass basis of a) iron, b) manganese and c) zinc along the flow path in treatment process (see Figure 1).

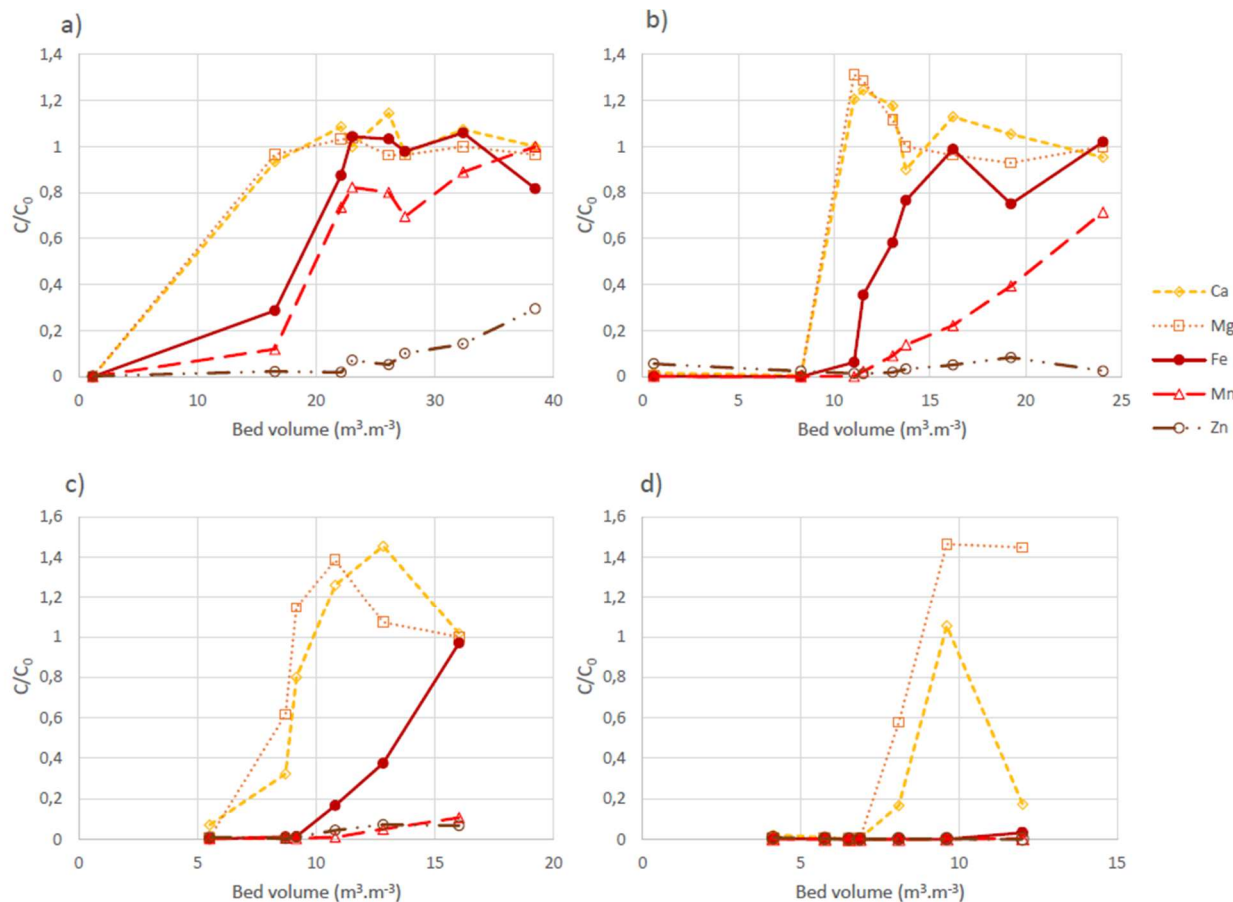


Figure 5.5: Breakthrough of Ca, Mg, Fe, Mn and Zn in filters a) A, b) B, c) C and d) D.

C is the concentration entering the PLF filters (limestone filter), for all filters and C_0 is the concentration downstream of the corresponding filter. Average concentration ($n=10$) exiting the limestone filter were: Ca = 598 mg.L⁻¹, Mg = 288 mg.L⁻¹, Fe = 1 160 mg.L⁻¹, Mn = 18.3 mg.L⁻¹ and Zn = 16.8 mg.L⁻¹.

However, regardless of the C/C_0 value, iron concentration at the last sampling campaign was significantly higher than the D019 threshold value of 3 mg.L^{-1} . Similarly, Zn concentrations downstream of filters A and B started to exceed the D019 maximum concentration of $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ after 117 L and after 2 749 L for filter C. At the effluent (filter D), all parameters were below the D019 threshold values, except iron at the end of treatment (4 806 L). Downstream of filters A, B and C, Zn generally exceed the RSW threshold value of 0.067 mg.L^{-1} . Mn concentration exceeded the RSW threshold value of 2.3 mg.L^{-1} after passing through filter A. Threshold value for Mn was met for the first 2 210 L treated in filter B and for the whole 4 806 L in filter C. The effluent (Filter D) generally respected the threshold values for Zn and Mn, except for Zn twice (1 653 and 2 305 L treated).

Table 5.5: Volume treated until breakthrough.

Breakthrough means $C/C_0 > 0.1$. Length of PLF is the length of reactive material between each sampling points (filters A, B, C and D). Bed volume is the volume treated divided by the volume of PLF.

Parameter	Length of PLF (m)	Volume (L)	Bed volume ($\text{m}^3\text{water.m}^{-3}\text{PLF}$)
Fe	0.6	117	1.2
	1.2	2 210	11.1
	1.8	2 749	9.2
	2.4	> 4 806	12
Mn	0.6	1 653	16.5
	1.2	2 611	13.1
	1.8	3 846	12.8
	2.4	> 4 806	12
Zn	0.6	3 240	32.4
	1.2	> 4 806	24
	1.8	> 4 806	16
	2.4	> 4 806	12

5.3.3 Degradation Parameters

Composite samples of the used PLF were taken from different location in the barrels. For filters B and C, the composite sample was taken from points along the whole barrel (height of 0.9 m). For filters A and D, the length was divided in three layers of 0.3 m each (named top, middle and bottom). The fresh PLF was sampled and analysed prior to pilot testing, meaning that in addition to sorption reactions, handling, compaction and drying of the PLF might have increased its degradation. Compared with the other filters, decrease in surface anionic charge and length of fiber particles (vs fresh PLF) was significantly lower in filter D (Table 5.6). This suggests that filter D could have retained more cations, although Na concentration at the effluent was significantly lower at the end of treatment (Fig3f). The enhanced degradation observed in filters A, B and C can be explained by the flow path (Fig1), with much less acidic water entering filter D (Fig2a) thereby limiting degradation.

Table 5.6: Used substrate characteristics. Results are compared to the fresh PLF.

Sample	Surface	charge	Length of PLF (mm)		Small particles (<0.02 mm)	
Identification	Result	% Decrease	Result	%	Result	% Increase
Fresh PLF	3 619	-	2.37	-	3.0 %	-
Filter A-top	1 245	66 %	0.99	58	9.5 %	221
Filter A-middle	1 381	62 %	1.44	39	3.7 %	25
Filter A-bottom	1 699	53 %	1.74	27	3.6 %	21
Filter B	1 146	68 %	1.11	53	8.2 %	176
Filter C	1 300	64 %	1.30	45	6.3 %	113
Filter D-top	2 841	22 %	1.86	21	8.8 %	195
Filter D-middle	2 173	40 %	1.83	23	4.0 %	35
Filter D-bottom	1 909	47 %	1.70	28	4.2 %	43

5.4 Discussion

5.4.1 Treatment process

Failure in rising the pH to at least 6 by the limestone filter was associated with secondary acidity from Fe precipitation (ochre coating indicating strong Fe-precipitation), loss of specific surface and difference in filter design (average influent concentrations of cations was higher during pilot

testing than in the water used for design). The high buffer capacity (Table 5.1) of the PLF helped rising the pH above the PZC value. This characteristic of paper mills by-product was expected (Zagury et al. 1997) and is known to enhance surface precipitation (Zhou and Haynes 2010). Moreover, when pH is above the PZC value, the net surface charge of the substrate is negative and thus attracts cations (Bakatula et al. 2018).

The results show that acidic water enhances dissolution of the PLFs (Table 5.6). The amount of TOC released by the PLF was limited (Fig2c), which is required for a good substrate (Zhou and Haynes 2010). This limited TOC release is consistent with the fact that modified materials release lesser amounts of TOC than unmodified materials (Wan Ngah & Hanafiah, 2008) and is probably due to the successive washes of the PLF during phosphorylation process. Sulfate reduction might have occurred in the filters, considering the high sulfate concentrations. This hypothesis was confirmed with the used PLF characterization, during which black patches (probably FeS precipitates) with strong H₂S odor were observed. The impact of this mechanism on the treatment efficiency is hypothetical, it probably enhanced sorption reactions, but bio-precipitation of metallic sulfides take from three to five days (72h à 120h) (Younger et al., 2002; Neculita et al., 2021). Considering the relatively long HRT in the PLF filters (60h), bio-precipitation might have occurred, for example when the system was not in function due to ice formation in the system or other problems encountered (estimated stops in table 5.3).

In a multi-component system, pH, concentration, and atomic radius of the competing ions and pKa of the surface functional groups are the main parameters controlling the affinity of a substrate (Delleur 2006; Duong et al. 2006; Su et al. 2011; Alfassi 2012). The radius of the key parameters increase as follows: Zn < Mg < Fe < Mn < Ca, indicating that the strong predominance of iron retention can be associated to its important concentration in the influent. Duong et al. (2006) reported that sorption capacity decreases with increasing temperature (-35 % with +30 K), since groundwater temperatures in Quebec are between 6 and 10°C all year round (Carrier et al. 2013; Leblanc et al. 2013), this effect should be limited.

5.4.2 Treatment efficiency

Considering the initial charge of the PLF (3 619 meq.kg⁻¹, Table 5.6) and the average charge of cations in the influent (sum of Ca, Mg, Fe, Mn and Zn = 82.4 meq.L⁻¹), the 60 kg of PLF should have been able to treat 2 635 L of contaminated water, which is a little more than half of to the

actual volume treated (4 806 L). A residual surface charge of more than 1 000 meq.kg⁻¹ was still available at the end of treatment (Table 5.6). Assuming that the surface anionic charge is consumed upon ion exchange (Bourg and Sposito 2012), other sorption mechanisms such as surface precipitation and complexation must also have taken place (Apak 2002). This is supported by the CEC value, CEC can be responsible for approximately 400 L of influent (540 meq.100g⁻¹ PLF and 82.4 meq.L⁻¹ in solution). According to some authors, excluding surface precipitation, ion exchange is the main mechanism at play in biosorption process (Su et al. 2013; Ghinwa and Volesky 2011), others state that surface complexation and precipitation are the most important mechanisms (Su et al. 2011).

The minimal residual surface charge on the used PLF could be associated with the formation of strong complexes that couldn't be dissociated with titration, as concluded by Stumm et al. (1980) and Duong et al. (2006). Furthermore, Zhou and Haynes (2010) states that for low metal concentration, complex formation is the main mechanism involved whereas with higher concentrations, precipitation or coprecipitation become more important. These observations are consistent with Richard et al. (2020a), where the high sorption capacity of peat moss was attributed to its low PZC (PZC=3.42) whereas the high efficiency of compost (PZC=7.68) was attributed to multiple complexation reactions.

Additionally, sorption of cations on newly formed Fe and Mn precipitates may enhance metal removal (De Repentigny et al. 2018; Szalaty et al. 2020). Distribution of Mn species in the pH range of the experiment supports this hypothesis, Mn undergoes precipitation at pH > 7 for any electrochemical potential (ECP) and can precipitate at pH 4 if ECP > 0.5 (Yi and Majid 2018), although these reactions can be very slow when not mediated by bacterial activity. When compared with the retention capacity observed at laboratory scale (Table 5.2), the pilot's results (Fig4) are approximately ten times higher, suggesting that i) complex interactions (e.g., complex formation, precipitation on newly formed precipitates and microbial activity) took place between the targeted parameters and other elements not included in the batch experiment, or ii) slower sorption reactions (> 24 h) were able to take place during the field study.

5.4.3 Preliminary Scale-up

For a full-scale groundwater treatment at the selected site, a PRB would be an appropriate solution because of the shallow depth of the contamination plume, which should minimize the costs

(Gavaskar 1999) and the need to bury the limestone bed to raise the pH of the Fe-rich water in anoxic condition (Younger et al. 2003, 2002; Neculita et al. 2007, 2021). The mass of limestone necessary (M) for a full-scale pre-treatment filter is given by Equation 5.9 (Cravotta 2003).

$$M = Q \left(\frac{t_L C_M}{X_{CaCO_3}} + \frac{t_d \rho_s}{n} \right) \quad (5.9)$$

For a lifespan (t_L) of one year, a porosity (n) of 0.49, a density (ρ_s) of 2.65 kg.m^{-3} , a flow rate (Q) of 350 to $650 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ (obtained from hydrogeological modeling of the experimental site), a HRT (t_d) of 30 h, a maximum alkalinity (C_M) of $150 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ and a carbonate fraction of 0.8, the required mass of neutralising material for one year is 27 to 49 tons. In comparison, the passive treatment of AMD from Lorraine old mine site (Québec, Canada) was able to remove acidity (pH from 3.5 to 6.5) for a 15-years period with 600 t of dolomite and a HRT of 12 to 30 h (Potvin et al. 2009; Neculita et al. 2021). To minimize coating and optimize lifespan, the pre-treatment limestone filter could be buried to create anoxic conditions.

Linearization of the pilot's results indicate that 1 600 to 2 970 tons of PLF would be necessary for a one year treatment period, representing a treatment cell of 3 630 to $6 800 \text{ m}^3$ containing 2 630 to $4 950 \text{ m}^3$ of PLF mixed with 1 000 to $1 850 \text{ m}^3$ of SiO_2 gravel (with a density of 0.6 g.cm^{-3} for the PLF (roughly estimated from permeability test)). The mass of PLF was obtained by comparing the average mass of Fe, Mn and Zn downstream of the limestone filter and the adsorbed concentrations in PLF filters. Since Ca and Mg are not part of the environmental issue and considering the weak affinity of PLF for such cations, they were not considered in the scale-up. Another field study concluded that 5.63 t (peat fly ash) to 17 600 t (slag) of reactive material would be necessary to remove 90 % of the contaminants for one year (with 23.5 mg.L^{-1} Zn, 0.5 mg.L^{-1} Pb, 0.05 mg.L^{-1} Cd and $14.4 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$) (Warrender et al. 2011). Even though the required mass of PLF seems reasonable when compared with other substrates, the implementation of such a large structure and the maintenance to change the material every year doesn't seem practical.

There are two possible alternatives: to implement a smaller treatment cell and change the material more often, or to modify the HRT used in calculations. Equation 5.10 (with n beign the porosity (roughly estimated at 0.47) and Q the full-scale flow rate) was used to estimate the volume (V) of PLF necessary with a shorter HRT.

$$HRT = \frac{nV}{Q} \quad (5.10)$$

Considering the sorption reactions kinetics and the fact that the high HRT during the pilot was due to the weak capacity of the pumping well, a much lower HRT can be used. The modification of the HRT would certainly permit the implementation of a reasonable structure since only 62 to 115 m³ of PLF (to be mixed with SiO₂ gravel) would be necessary for a 2 h-HRT. However, the HRT is a critical parameter and this new HRT should be tested at pilot-scale before implementation at full scale.

5.5 Conclusion

Metal removal capacity of the PLF was assessed at pilot-scale on an abandoned mine site in Quebec. For 852 h over a 9-week period, the pump and treat system was in function and 4 806 L of Fe-rich metal contaminated groundwater were treated with 60 kg of PLF. Degradation of the substrate was enhanced with acidic water. The amount of TOC released was limited. Retention of 1 635 mg.g⁻¹ of Fe, 23.1 mg.g⁻¹ of Mn and 18.1 mg.g⁻¹ of Zn was achieved by the PLFs with concentrations (mg.L⁻¹) of Fe, Mn and Zn entering the PLF filters of 1 160, 18.3 and 16.8, respectively. Linearization of the pilot's results for a scale-up of the process show that 1 600 to 2 970 tons of PLF would be necessary to treat 350 to 650 m³.d⁻¹ of drainage water, representing a volume of 3 630 to 6 800 m³ for a one-year period. The implementation of such a large treatment cell and its maintenance do not seem realistic, however a shorter HRT could limit the volume of PLF needed and allow a full-scale application of the technology. Differences between pilot and laboratory results, suggest that many sorption reactions took place in the field and not in the laboratory. Finally, more work on the industrial production of PLF (adjustment of the phosphorylation process and production of dry fibers) should be done before full-scale implementation of a PRB.

Acknowledgments. The authors wish to acknowledge the participation of TechnoRem Inc. that made this project possible. TechnoRem Inc. was responsible for funding, set up of the treatment unit and sampling campaigns. The authors also thank Innofibre for providing the substrate along with its degradation parameters.

Chapitre 6 DISCUSSION GÉNÉRALE

La comparaison de l'essai de terrain et des essais de laboratoire avait pour objectifs : 1) d'observer l'impact du fer sur la rétention du Mn et du Zn et 2) de mieux distinguer les mécanismes de sorption qui participent à l'enlèvement des métaux. L'interprétation des résultats (terrain et laboratoire) a été réalisée en fonction des paramètres clés, soit le Fe, le Mn et le Zn (Ca, Mg, Fe, Mn et Zn représentent, en moyenne, 98 % de la masse de cation dans l'eau du site et Ca et Mg ne font pas partie de la problématique environnementale). L'essai de terrain a montré de meilleurs résultats par rapport aux essais d'adsorption au laboratoire, mais la performance atteinte sur le terrain était proche de la performance attendue selon la charge du substrat et la charge de cations en solution.

De nombreux mécanismes peuvent avoir eu lieu sur le terrain, comme l'amélioration des performances par sorption d'ions Fe et/ou Mn sur les oxydes de manganèse précipités à la surface des particules de substrat, la formation de complexes avec des éléments inclus dans l'eau du site mais absents de l'eau synthétique (ex : Cu, Cd, etc.), ou encore l'activité microbienne. L'activité microbienne n'a pas été suivie durant les essais, cependant après l'essai pilote, des indices organoleptiques ont montré que la précipitation de sulfures métalliques a eu lieu dans les filtres de FLP (observation de zones noircies et odeur de soufre). Ces indices laissent supposer que des bactéries réductrices du sulfate ont également permis l'amélioration des réactions de sorption durant l'essai de terrain. La bio-précipitation des sulfures métalliques prend généralement de trois à cinq jours (72h à 120h) (Younger et al., 2002; Neculita et al., 2021). Considérant le long temps de résidence dans les filtres de FLP (60h), il est possible que la précipitation de sulfures ait eu lieu, particulièrement lors des arrêts du système dus au gel, lorsque l'eau pouvait être stagnante dans le système pendant au moins une douzaine d'heures en plus du 60h de TRH.

En outre, l'apport continu en métaux sur le terrain et la quantité limitée au laboratoire, en plus de l'effet d'échelle (traitement de 4 806 L sur le terrain et réacteurs de 50 à 450 mL au laboratoire), peuvent également avoir eu une influence sur les résultats. Enfin, l'écoulement lent à travers les FLP a possiblement permis la réalisation de réactions de sorption lentes et la tortuosité des filtres sur le terrain a possiblement permis plus de précipitation, en comparaison aux réacteurs de laboratoire qui étaient sous agitation et dans lesquels les FLP étaient en suspension. À noter que les fibres pour la réalisation des essais de laboratoire et de terrain n'ont pas été produites au même moment. Le même protocole de phosphorylation a été suivi, mais la charge de la FLP était

légèrement différente entre le terrain et le laboratoire (3 619 meq.kg⁻¹ pour l'essai terrain et 4 066 meq.kg⁻¹ au laboratoire).

Bien que les concentrations en Mn et Zn soient similaires dans l'affluent, la rétention du Mn par les FLP semble beaucoup moins efficace par rapport au Zn. Cette différence peut être expliquée par 1) l'inhibition de l'adsorption du Mn causée par la forte concentration en Fe (compétition), 2) un mécanisme de sorption du Zn différent par rapport à celui du Mn (ex : formation de complexes avec différents groupes fonctionnels ou précipitation de surface) et 3) la différence entre les rayons atomiques des deux éléments (Mn > Zn). McLean and Bledsoe (1992) soulignent que la majorité du zinc retrouvé dans les sols contaminés est liée à des oxydes de Fe ou Mn et que le Zn est fortement susceptible de former des complexes avec des ligands, organiques ou non. Ceci peut expliquer pourquoi l'enlèvement du zinc est pratiquement instantané. La différence dans les mécanismes d'enlèvement du Zn par rapport au Mn et Fe est particulièrement frappante sur la Figure 5.5, où, peu importe l'emplacement dans la chaîne de traitement, la valeur de C/C_0 pour le zinc ne dépasse jamais 0,29, alors que tous les autres éléments atteignent le point $C/C_0 = 1$ dans le filtre A.

Afin de déterminer la dispersion à travers les FLP et d'identifier un facteur de retard (caractérisant l'adsorption) pour chaque paramètre, les données de l'essai de terrain ont été comparées au modèle théorique d'Ogata and Banks (1967) (équation 6.1). Ce modèle de dispersion en une dimension décrit l'évolution de la concentration ($C(x,t)$) en fonction du temps t dans un milieu poreux sur une distance x (correspondant à l'épaisseur de FLP de chacun des filtres A, B, C et D) avec une vitesse d'écoulement v_x et permet de déterminer un coefficient de dispersivité longitudinale (α) pour le milieu poreux et un facteur de retard (R) associé à la sorption de chaque cation. La vitesse d'écoulement (1,48E-5 m.s⁻¹) a été déterminée en fonction du débit moyen (0,11 L min⁻¹), de la section d'écoulement d'un filtre (0,26 m²) et de la porosité estimée à 0,47 (considérant le gonflement des fibres, la forte teneur en eau et la faible conductivité hydraulique, la porosité a été estimée comme celle d'une argile selon IFÉ (2005) et SIGES (n.d.)). Le facteur de retard et le coefficient de dispersion ont été obtenus avec l'outil Solveur d'Excel avec la méthode de gradient réduit (ou GRG pour Generalized Reduced Gradient) non linéaire pour minimiser la différence au carré entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique. La corrélation du modèle avec les données expérimentales (pour tout le système, filtres A, B, C et D) est assez bonne, avec des coefficients de détermination (équation 5.4) de 0,85, 0,94 et 0,66 pour le fer, manganèse et zinc,

respectivement. À noter que le modèle théorique assume une concentration initiale (C_0) constante à la sortie du filtre calcaire correspondant à la valeur moyenne observée durant l'essai de terrain. Or, les données expérimentales reflètent la concentration initiale réelle, qui a varié pendant l'essai, c'est pourquoi la valeur de C/C_0 prend parfois des valeurs supérieures à l'unité (Figure 6.1).

$$C(x, t) = \frac{C_0}{2} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{x - \frac{v_x t}{R}}{2 \sqrt{\frac{\alpha v_x t}{R}}} \right) + \exp \left(\frac{x}{\alpha} \right) \operatorname{erfc} \left(\frac{x + \frac{v_x t}{R}}{2 \sqrt{\frac{\alpha v_x t}{R}}} \right) \right] \quad (6.1)$$

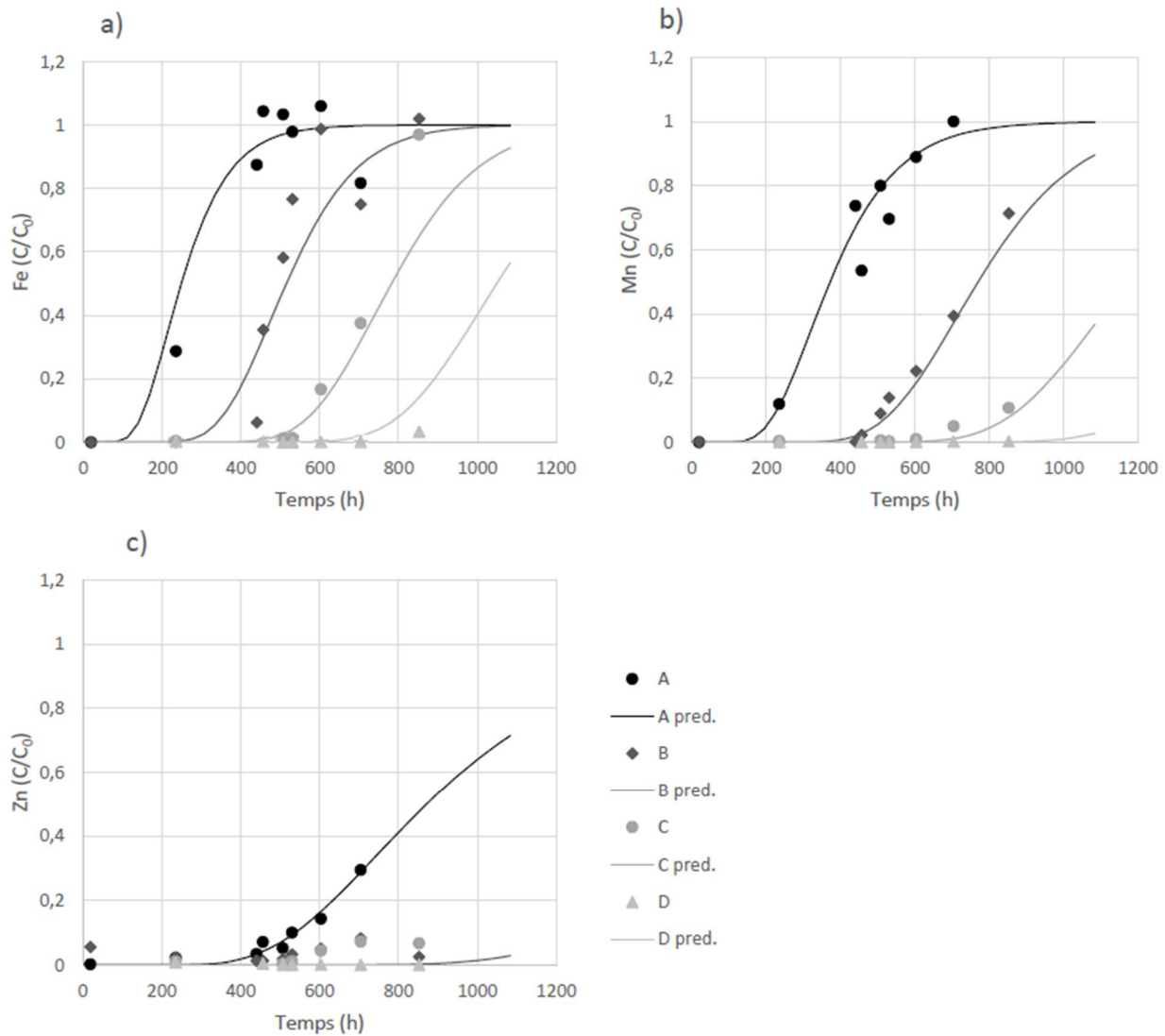


Figure 6.1: Percée des contaminants durant l'essai pilote, C/C_0 en fonction du temps.

a) fer, b) manganèse et c) zinc. C_0 correspond à la concentration moyenne à la sortie du filtre calcaire.

Les courbes de percée illustrent bien la dispersivité dans les filtres et l'effet dispersif augmente avec l'augmentation de l'épaisseur de filtre (la pente au point d'inflexion diminue au fur et à mesure de la progression dans la chaîne de traitement). D'autres conditions de terrain ont pu influencer la valeur de la dispersivité dans les filtres, par exemple la vitesse d'écoulement et le diamètre des filtres (Khan et Jury 1990). À noter que l'effet d'échelle (passage de l'essai pilote à la pleine échelle) pourrait également avoir un impact sur la dispersivité, dépendamment de la taille des filtres (Lamroui 2010; Silliman et Simpson 1987). Le coefficient de dispersion à travers les FLP est de 0,046 m, correspondant à environ vingt fois la taille des particules (Tableau 5.6). Les coefficients de dispersion obtenus dans un sable par Lamroui (2010) permettent de valider ce résultat, cette étude a montré que le coefficient de dispersion était environ 10 fois la taille des particules pour une courte distance (dispositif de Darcy, 43 cm) et s'est vu augmenté jusqu'à des valeurs de 20 à 30 fois la taille des particules dans une maquette avec une longueur de 2 m. Des facteurs de retard de 24, 53 et 83 ont été obtenus pour le Fe, Mn et Zn, respectivement. Ce coefficient représente la sorption, un écoulement à travers un matériel non réactif aurait un facteur de retard de 1 (Fleurant 2016).

La courbe de percée est significativement différente pour le Zn (Figure 6.1c) et les données expérimentales à la sortie des filtres B, C et D ne sont pas bien décrites par le modèle, ce dernier ayant tendance à surestimer les capacités de sorption. Le modèle d'Ogata and Banks (1967) permet de bien reproduire la sorption du Fe et Mn (Figure 6.1a et b), mais pas celle du Zn (Figure 6.1c). Cette observation appuie l'hypothèse que la sorption du Fe et Mn est relativement bien reproduite en ne considérant que les phénomènes de retard, par adsorption, et de dispersivité longitudinale. D'autres facteurs ne seraient donc pas en jeu. À l'opposé, le modèle ne peut, avec ces deux seuls phénomènes, reproduire les courbes de percée du Zn. Ceci permet de conclure que d'autres phénomènes sont en cause, et que ceux-ci sont différents de l'adsorption du Fe et du Mn.

D'après les résultats des essais d'adsorption au laboratoire, la concentration en fer semble inhiber l'adsorption du Mn et du Zn. Toutefois, bien que les concentrations adsorbées (Mn et Zn) soient significativement supérieures en l'absence de fer, la concentration totale adsorbée au laboratoire n'a jamais atteint les valeurs du terrain. Cette observation suggère que les FLP dans les réacteurs à

l'équilibre sans fer (laboratoire) n'ont pas atteint leur capacité maximale d'adsorption, ou que le fer est enlevé principalement par précipitation ou complexation de surface avec différents groupes fonctionnels, contrairement au Mn et Zn. Cette observation peut être mise en relation avec les résultats de Duong et al. (2006b), qui ont confirmé la présence de cristaux formés à la surface du substrat après sorption par microscopie électronique à balayage et rayons X. De plus, Su et al. (2013) ont conclu que le principal mécanisme de sorption sur une pâte à papier modifiée était l'échange ionique, alors que Su et al. (2011) soulignent que les cations divalents sont principalement enlevés par complexation avec les groupes fonctionnels des fibres de pâte à papier. Les observations mentionnées dans ce chapitre permettent donc de confirmer que 1) plusieurs mécanismes de sorption (échange ionique, complexation et précipitation de surface) participent à l'enlèvement des métaux par les FLP, 2) les mécanismes de sorption sont différents pour le zinc par rapport au fer et manganèse et 3) de nombreuses réactions de sorption ont lieu sur le terrain et ne peuvent être reproduites dans les réacteurs au laboratoire (diminution respective (Fe, Mn et Zn) de 90 %, 95 % et 66 % de la concentration adsorbée au laboratoire par rapport à l'essai pilote).

Chapitre 7 CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Un essai pilote a été réalisé sur un site minier abandonné afin de déterminer la capacité de sorption de la FLP pour le traitement passif des métaux en solution. Les propriétés de surface du substrat sont très prometteuses pour l'enlèvement des métaux en solution, la CEC est de $540 \text{ meq.}100\text{g}^{-1}$, le PCZ de 7,3 et le relargage de carbone organique limité.

Le système de traitement a atteint les performances attendues, abaissant les concentrations en Fe, Mn et Zn sous les valeurs règlementaires (D019) pour un total de 4 806 L d'eau traitée avec 60 kg (14,2 kg sec) de FLP, à l'exception du fer à la dernière campagne d'échantillonnage. Des capacités d'adsorption de $1\,635 \text{ mg.g}^{-1}$, de Fe, $23,1 \text{ mg.g}^{-1}$ de Mn et $18,1 \text{ mg.g}^{-1}$ de Zn ont été atteintes avec des concentrations moyennes en Fe, Mn et Zn à l'entrée des filtres de $1\,160 \text{ mg.L}^{-1}$, $18,3 \text{ mg.L}^{-1}$ et $16,8 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivement. Au laboratoire, ces capacités de rétention étaient de 165 mg.g^{-1} , $1,1 \text{ mg.g}^{-1}$ et $5,8 \text{ mg.g}^{-1}$ pour le Fe, Mn et Zn dans les réacteurs avec fer. La rétention du Mn et Zn a augmenté jusqu'à des valeurs respectives de $9,8 \text{ mg.g}^{-1}$ et $11,2 \text{ mg.g}^{-1}$ dans les réacteurs sans fer, bien que la rétention totale ait diminué drastiquement (315 mg.g^{-1} avec fer et 193 mg.g^{-1}). Ces différences suggèrent que l'enlèvement du fer par la FLP se fait principalement par précipitation ou complexation avec différents groupes fonctionnels par rapport au Mn et Zn et que la forte concentration en Fe dans l'eau du site inhibe l'adsorption du Mn et Zn.

La masse de matériel neutralisant nécessaire pour le traitement de l'eau du site pour une période d'un an est de 27 à 49 tonnes (pour atteindre $150 \text{ mg CaCO}_3.\text{L}^{-1}$ d'alcalinité). Une linéarisation des résultats de terrain suggère que des cellules de traitement de $3\,600 \text{ m}^3$ à $6\,800 \text{ m}^3$ (correspondant à 1 598 à 2 968 tonnes de FLP) seraient nécessaires pour le traitement, sur une période d'un an, des 350 m^3 à 650 m^3 d'eau contaminée qui s'écoulent quotidiennement de l'ancien parc à résidus. Cette masse est comparable à celles obtenues par Warrender et al. (2011) pour le traitement de $14,4 \text{ m}^3.\text{j}^{-1}$ d'une eau contenant $23,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Zn, $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ de Pb et $0,05 \text{ mg.L}^{-1}$ de Cd. Cette étude concluait que de 5,63 t de cendres de tourbe, 73,8 t de compost, 4 700 t de résidus de pêche ou encore 17 600 t de scories seraient nécessaires pour traiter cette eau pendant un an. Cependant, la mise en place d'une telle structure ($3\,600$ à $6\,800 \text{ m}^3$ de matériel enfoui), et son remplacement chaque année, semble peu réaliste.

Deux alternatives permettraient de limiter ce problème : 1) mettre en place des cellules de traitement plus petites et procéder au remplacement du matériau plus souvent, ou 2) modifier le

TRH. La littérature (Ratier 2017) et l'essai cinétique (section 4.1.4) ont montré qu'un temps de contact de 1 h est suffisant pour la réalisation des réactions de sorption. Cependant, l'enlèvement des métaux était significativement supérieure lors de l'essai terrain (TRH de 60h). Deux raisons possibles peuvent expliquer cette différence : 1) des réactions de sorption lentes ont eu lieu sur le terrain en plus des réactions rapides ($< 24\text{h}$) évaluées au laboratoire, ou 2) des réactions de sorption impliquant d'autres éléments que Ca, Mg, Fe, Mn et Zn ont participé à la rétention de plus grandes quantités de cations. La modification du TRH permettrait l'aménagement d'une structure beaucoup moins imposante et un volume de l'ordre de 62 à 115 m³ de PLF (à mélanger à un gravier de filtration) seraient nécessaires pour le traitement de 350 à 650 m³.j⁻¹ avec un TRH de 2h. Cependant, ce nouveau TRH devraient être accompagné d'essais supplémentaires puisqu'il s'agit d'un paramètre critique.

L'essai de terrain et les essais de caractérisation permettent de conclure que la FLP : 1) permet le traitement des métaux en concentrations faibles et élevées, 2) a une faible affinité avec les métaux alcalino-terreux et 3) est adapté pour le traitement de débits faibles et élevés (réactions rapides et possibilité d'ajuster la conductivité hydraulique). Certaines limites technologiques peuvent également être identifiées : 1) la FLP est endommagée par l'eau acide, 2) le gonflement puis le tassement successif des FLP peut poser des problèmes lors de la mise en place d'une BPR, 3) les FLP relarguent des ions phosphate qui peuvent nuire aux écosystèmes en concentration excessive. Un suivi de ce dernier paramètre et possiblement l'ajout d'un système de polissage pour le phosphore devraient être étudié avant une application à grande échelle.

Pour des applications futures de la technologie explorée, une étude rigoureuse du relargage de phosphate par les FLP, plus particulièrement pour déterminer la portion dissoute relarguée devrait être réalisée. La porosité des fibres devrait être déterminée rigoureusement et il serait intéressant de faire des essais d'adsorption en faisant varier la proportion de FLP/gravier de filtration et, possiblement, déterminer une relation entre la conductivité hydraulique et la capacité d'adsorption. Similairement, l'étude de l'adsorption en fonction de la charge pourrait également être pertinente. Enfin, une des voies de valorisation de la FLP après traitement est la production de papier avec un certain pourcentage de FLP usées (après désorption des métaux), mais des essais sont nécessaires pour déterminer un ratio optimal entre la FLP usée et la pâte à papier. La production des FLPs doit toutefois être optimisée avant son application à grande échelle et des travaux sont présentement en cours sur l'ajustement du procédé de phosphorylation pour une production plus rapide et

économique. Des travaux sont également en cours pour déterminer une manière optimale de sécher les FLPs après phosphorylation et évaluer l'impact du séchage (ex : avec de l'éthanol, à l'air, par chauffage, etc.) sur les propriétés de la FLP. La fibre après phosphorylation est humide doit être conservée à une température inférieure à 4°C et maintenue humide avant son utilisation. Un séchage de la fibre permettrait un transport beaucoup plus efficace, en plus d'éliminer la nécessité de conserver la fibre au frais.

RÉFÉRENCES

- Abdolali, A., Guo, W. S., Ngo, H. H., Chen, S. S., Nguyen, N. C., & Tung, K. L. (2014). Typical lignocellulosic wastes and by-products for biosorption process in water and wastewater treatment: a critical review. *Bioresour Technol*, 160, 57-66. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.037>
- Abdulaziz, M., & Musayev, S. (2017). Multicomponent Biosorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions: A Review. *Polish Journal of Environmental Studies*, 26(4), 1433-1441. <https://doi.org/10.15244/pjoes/67975>
- Ahluwalia, S. S., & Goyal, D. (2007). Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. *Bioresour Technol*, 98(12), 2243-2257. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.12.006>
- Alfassi, Z. B. (2012). *Instrumental Multi-Element Chemical Analysis*. Springer Science & Business Media. 506 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-4952-5>
- Ali, I., & Gupta, V. K. (2006). Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat Protoc*, 1(6), 2661-2667. <https://doi.org/10.1038/nprot.2006.370>
- American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. (2017). *Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater* (23^e éd.). Baird, R.B., Eaton, A.D., Rice, E.W. (pp. 592-595). 1545 p. <https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.216>
- Apak, R. (2002). Adsorption of heavy metal ions on soil surfaces and similar substances. Dans A. T. Hubbard (édit.), *Encyclopedia of surface and colloid science* (vol. 1). Marcel Dekker, 484–509. <https://doi.org/10.1002/chin.201351234>
- ASTM, American society for testing and materials. (1999). *Standard Test Method for Laboratory Determination of Water (Moisture) Content of Soil and Rock by Mass -D 2216-98*. ASTM Committee D-18 on Soil and Rock. 5 p. <https://www.astm.org/standards/d2216>
- ASTM, American society for testing and materials. (2000). *Standard Test Method for Permeability of Granular Soils (Constant Head) – D 2434*. ASTM Committee D-18 on Soil and Rock. 5 p. <https://civillabs.kashanu.ac.ir/file/download/page/1506248775-d-2434-68-r00-rdi0mzq-.pdf>
- Aubertin, M., Bussière, B., & Monzon, M. (1999). *Étude sur les barrières sèches construites à partir de résidus miniers Phase II - Essais en place*. Ministère de l'Environnement. Neutralisation des eaux de drainage dans l'environnement minier (NEDEM). 395 p. <https://mend-nedem.org/wp-content/uploads/2222c.pdf>
- Ayangbenro, A. S., & Babalola, O. O. (2017). A New Strategy for Heavy Metal Polluted Environments: A Review of Microbial Biosorbents. *Int J Environ Res Public Health*, 14(1). <https://doi.org/10.3390/ijerph14010094>
- Ayora, C., Caraballo, M. A., Macias, F., Rotting, T. S., Carrera, J., & Nieto, J. M. (2013). Acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt: 2. Lessons learned from recent passive remediation experiences. *Environ Sci Pollut Res Int*, 20(11), 7837-7853. <https://doi.org/10.1007/s11356-013-1479-2>

- Bakatula, E. N., Richard, D., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2018). Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environ Sci Pollut Res Int*, 25(8), 7823-7833. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>
- Beaulieu, M. (2021). *Guide d'intervention - Protection des sols et réhabilitation des terrains contaminés*. Ministère de l'Environnement et de la lutte contre les changements climatiques. 326 p. <https://www.environnement.gouv.qc.ca/sol/terrains/guide-intervention/guide-intervention-protection-rehab.pdf>
- Beech, I. B. & Cheung, W. S. (1995). Interactions of Exopolymers Produced by Sulphate-reducing Bacteria with Metal Ions. *International Biodeterioration & Biodegradation*. 59-72. [https://doi.org/10.1016/0964-8305\(95\)00082-G](https://doi.org/10.1016/0964-8305(95)00082-G)
- Ben Ali, H. E., Neculita, C. M., Molson, J. W., Maqsoud, A., & Zagury, G. J. (2019). Performance of passive systems for mine drainage treatment at low temperature and high salinity: A review. *Minerals Engineering*, 134, 325-344. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.010>
- Beom-Goo, L., Rowell, R. M. . (2004). Removal of Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions Using Lignocellulosic Fibers. *Journal of Natural Fibers*, 1, 13. https://doi.org/10.1300/J395v011101_07
- Blanchard, G., Maunaye, M., & Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research*, 18(1501-1507). [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(84\)90124-6](https://doi.org/10.1016/0043-1354(84)90124-6)
- Blázquez, G., Martín-Lara, M. A., Dionisio-Ruiz, E., Tenorio, G., & Calero, M. (2012). Copper biosorption by pine cone shell and thermal decomposition study of the exhausted biosorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(5), 1741-1750. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.018>
- Bourg, I. C., & Sposito, G. (2012). Ion exchange phenomena. Dans *Handbook of Soil Sciences*. 2^e ed. Huang, P. M., Li, Y., Summer, M. E. (pp. 469-485). 2740p. <https://doi.org/10.1201/b16386-18>
- Bowden, J. W., Nagarajah, S., Barrow, N. J., Posner, A. M., & Quirk, J. P. (1980). Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface. *Australian Journal of Soil Resources*, 18, 49-60.
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *J Colloid Interface Sci*, 277(1), 1-18. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.005>
- Bunzl, K. (1974). Kinetics of Ion Exchange in Soil Organism Matter. *J of Soil Science*, 25(4), 517-533. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2389.1974.tb01131.x>
- Calugaru, I. L., Neculita, C. M., Genty, T., & Zagury, G. J. (2018). Metals and metalloids treatment in contaminated neutral effluents using modified materials. *J Environ Manage*, 212, 142-159. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.002>
- Carrier, M.-A., & al., e. (2013). *Atlas hydrogéologique de la Montérégie Est, Québec, Canada*. Institut national de recherche scientifique (INRS). R-1432. <https://espace.inrs.ca/id/eprint/1640/>

- CEAEQ, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2004a). *Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique MA. 300-Ions 1.3*. Ministère de l'Environnement du Québec. 14 p. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA300Ions13.pdf>
- CEAEQ, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2004b). *Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon, MA. 200-Mét. 1.2*. Ministère de l'Environnement du Québec. 35 p. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA200Met12.pdf>
- CEAEQ, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2004c). *Détermination des solides en suspension totaux et volatiles dans les effluents : méthode gravimétrique - MA.115-S.S. 1.1*. Ministère de l'Environnement du Québec. 14 p. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA115SS12.pdf>
- CEAEQ, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. (2014). *Détermination du pH : méthode électrométrique, MA.100 - pH 1.1*. Ministère de l'Environnement du Québec. 11 p. <https://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100pH11.pdf>
- Chapman, H. D. (1965). Cation-Exchange Capacity. Dans *Agronomy Monographs*. Norman, A. G. (pp. 891-902). <https://doi.org/10.2134/agronmonogr9.2.c6>
- Chen, H., Qu, X., Liu, N., Wang, S., Chen, X., & Liu, S. (2018). Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin. *Chemical Engineering Research and Design*, 139, 248-258. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.028>
- Claveau-Mallet, D., & Wallace, S. C., Y. (2012). Model of phosphorous precipitation and crystal formation in electric arc furnace steel slag filters. *Environmental Science and Technology*, 46, 1465-1470. <https://doi.org/http://doi.org/10.102/es2024884>
- Cravotta, C. A. (2003). Size and Performance of Anoxic Limestone Drains to Neutralize Acidic Mine Drainage. *J of environmental Quality*, 32, 1277-1289. <https://access.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.2134/jeq2003.1277>
- Cravotta, C. A. (2015). Monitoring, field experiments, and geochemical modeling of Fe(II) oxidation kinetics in a stream dominated by net-alkaline coal-mine drainage, Pennsylvania, USA. *Applied Geochemistry*, 62, 96-107. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.02.009>
- Cravotta, C. A. (2021). Interactive PHREEQ-N-AMDTreat water-quality modeling tools to evaluate performance and design of treatment systems for acid mine drainage. *Applied Geochemistry*, 126. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104845>
- Davis, T. A., Volesky, B., & Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Research*, 37(18), 4311-4330. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(03\)00293-8](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(03)00293-8)
- De Repentigny, C., Courbelle, B., & Zagury, G. J. (2018). Spent MgO-carbon refractory brick as material for permeable reactive barriers to treat a nickel- and cobalt-contaminated groundwater. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 23205-23214. <https://doi.org/http://doi.org/10.1007/s11356-018-2414-3>
- Delleur, J. W. (2006). *The Handbook of Groundwater Engineering*. CRC Press. 1320p. <https://doi.org/10.1201/9781420006001>

- Demirbas, A. (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review. *J Hazard Mater*, 157(2-3), 220-229. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.024>
- Diep, P., Mahadevan, R., & Yakunin, A. F. (2018). Heavy Metal Removal by Bioaccumulation Using Genetically Engineered Microorganisms. *Front Bioeng Biotechnol*, 6, 157. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2018.00157>
- Duan, Y., Freyburger, A., Kunz, W., & Zollfrank, C. (2018). Lignin/Chitin Films and Their Adsorption Characteristics for Heavy Metal Ions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 6965-6973. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00805>
- Duong, T. D., Nguyen, K. L., & Hoang, M. (2006). Competitive sorption of Na(+) and Ca(2+) ions on unbleached kraft fibres--a kinetics and equilibrium study. *J Colloid Interface Sci*, 301(2), 446-451. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.05.051>
- Duong, T. D., Nguyen, K. L., & Hoang, M. (2006). Isotherm sorption of Cd²⁺, Co²⁺, and Ni²⁺ onto high-yield kraft fibers. *J Colloid Interface Sci*, 303(1), 69-74. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.038>
- ECCC, Environnement et changement climatiques Canada. (2020). *Information sur les concentrations et les limites de détection : guide de déclaration*. Retrieved from <https://www.canada.ca/fr/environnement-changement-climatique/services/inventaire-national-rejets-polluants/declaration/outils-calcul-emissions/information-concentrations-limités-detection.html>
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2014). *Pulp and paper capacities : Survey 2013-2018, Capacités de la pâte et du papier : Enquête 2013-2018, Capacidades de pasta y papel : Estudio 2013-2018*. Retrieved from <https://www.fao.org/3/i3961t/i3961t.pdf>
- FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. (2018). *Pulp and paper capacities : Survey 2017-2022, Capacités de la pâte et du papier : Enquête 2017-2022, Capacidades de pasta y papel : Estudio 2017-2022*. Retrieved from <https://www.fao.org/3/ca5690t/CA5690T.pdf>
- Federer, C. A., & Hornback, J. W. (1985). The Buffer Capacity of Forest Soils in New England. *Water Air and Soil Pollution*, 26, 163-173. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00292066>
- Flemming, H.-C. W., J. (2001). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs) - Part II : Technical aspects. *Water Science and Technology*, 43, 8. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/11381954/>
- Fleurant, C. (2016). Transfert d'une pollution soluble dans un aquifère par une approche multi-agents. *Cybergeo: European Journal of Geography*, document 767. <http://journals.openedition.org/cybergeo/27475>
- Ford, R. G. (2012). Chemisorption and Precipitation Reactions. Dans *Handbook of Soil Science : Properties and Processes* (p. 485-505). CRC Press Taylor and Francis Group.
- Freundlich, H. (1907). Über die adsorption in lösungen Zeitschrift für physikalische. *Chemie*, 57, 385-470.

- Gadd, G. M. (2004). Microbial influence on metal mobility and application for bioremediation. *Geoderma*, 122(2-4), 109-119. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2004.01.002>
- Gavaskar, A., Gupta, N., Sass, B., Jansoy, R., & Hicks, J. (2000). *Design Guidance for Application of Permeable Reactive Barriers for Groundwater Remediation*. 157. https://clui-in.org/conf/itrc/prbll_061506/prb-2.pdf
- Gavaskar, A. R. (1999). Design and construction techniques for permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*, 68, 41-71. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(99\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(99)00031-X)
- Ge, Y., & Li, Z. (2018). Application of Lignin and Its Derivatives in Adsorption of Heavy Metal Ions in Water: A Review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(5), 7181-7192. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b01345>
- Genty, T., Bussière, B., Benzaazoua, M., & Zagury, G. J. (2012). Capacity of Wood Ash Filters to Remove Iron from Acid Mine Drainage: Assessment of Retention Mechanism. *Mine Water and the Environment*, 31(4), 273-286. <https://doi.org/10.1007/s10230-012-0199-z>
- Genty, T., Bussière, B., Paradie, M., & Neculita, C. M. (2016). Passive biochemical treatment of ferriferous mine drainage : Lorraine mine site, Northern Quebec, Canada. 6. https://www.imwa.info/docs/imwa_2016/IMWA2016_Genty_10.pdf
- Ghinwa, N., & Volesky, B. (2011). The Mechanisms of Metal Cation and Anion Biosorption. Dans *Microbial Biosorption of Metals* (p. 19-58). Springer. https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/978-94-007-0443-5_3.pdf
- Gibert, O., Rotting, T., Cortina, J. L., de Pablo, J., Ayora, C., Carrera, J., & Bolzicco, J. (2011). In-situ remediation of acid mine drainage using a permeable reactive barrier in Aznalcollar (Sw Spain). *J Hazard Mater*, 191(1-3), 287-295. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.082>
- Granholm, K. e. a. (2010). Desorption of metal ions from Kraft pulps. Part 1. Chelation of Hardwood and Softwood Kraft pulp with EDTA. *BioResources*, 5(1). 206-227. <https://doi.org/10.15376/biores.5.1.227-243>
- Guo, X., Zhang, S., & Shan, X. Q. (2008). Adsorption of metal ions on lignin. *J Hazard Mater*, 151(1), 134-142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.05.065>
- Gupta, P., & Diwan, B. (2017). Bacterial Exopolysaccharide mediated heavy metal removal: A Review on biosynthesis, mechanism and remediation strategies. *Biotechnol Rep (Amst)*, 13, 58-71. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2016.12.006>
- Hedin, R. S., Watzlaf, G. R., & Nairn, R. W. (1994). Passive Treatment of Acide Mine Drainage with Limestone. *Journal of environmental Quality*, 23, 1338-1345. http://www.hedinenv.com/pdf/Treatment_of_AMD_with_Limestone.pdf
- Hendrickson, L. L., & Corey, R. B. (1981). Effect of Equilibrium metal concentration on apparent selectivity coefficients of soil complexes. *Soil Science*, 131. 163-171. https://journals.lww.com/soilsci/Abstract/1981/03000/EFFECT_OF_EQILIBRIUM_METAL_CONCENTRATIONS_ON.6.aspx

- Hossain, M. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., & Setiadi, T. (2012). Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresour Technol*, 121, 386-395. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.06.119>
- IFÉ, Institut français de l'éducation. (2005). *Étude de la porosité et de la perméabilité*. <http://eduterre.ens-lyon.fr/nappe/html/scenarii/TP>
- Jamshaid, A., Hamid, A., Muhammad, N., Naseer, A., Ghauri, M., Iqbal, J., Rafiq, S., Shah, N. S. (2017). Cellulose-based Materials for the Removal of Heavy Metals from Wastewater - An Overview. *Chembioeng Reviews*, 4(4), 240-256. <https://doi.org/10.1002/cben.201700002>
- Khan, A. U.-H., & Jury, W. A. (1990). A laboratory study of the dispersion scale effect in column outflow experiments. *Journal of Contaminant Hydrology* 5, 119-131. [https://doi.org/10.1016/0169-7722\(90\)90001-W](https://doi.org/10.1016/0169-7722(90)90001-W)
- Kinniburgh, D. G. (1981). Cation Adsorption by Hydrous Metal Oxides and Clay. Dans M. A. Anderson & A. J. Rubin (édit.), *Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces* (pp. 91-160). Ann Arbor Acience.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven Vetenskapsakad*, 24, 1-39.
- Lamraoui, F. (2010). *Modélisation physique et numérique du transfert d'un traceur de source diffuse dans l'eau souterraine*, Université du Québec à Montréal. 79p. <https://archipel.uqam.ca/3047/>
- Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361-1403.
- Leblanc, Y., Légaré, G., Lacasse, K., Parent, M., & Campeau, S. (2013). *Caractérisation hydrogéologique du sud-ouest de la Mauricie*. Université du Québec à Trois-Rivière. https://oraprdnt.uqtr.quebec.ca/pls/public/gscw031?owa_no_site=1456&owa_no_fiche=7
- Ledin, M., Krantz-Rülcker, C. & Allard, B. (1999). Microorganisms as metal sorbents : comparasion with other soil constituents in multi-compartment systems. *Soil Biology & Biochemistry*, 31, 10. [https://doi.org/10.1016/S0038-0717\(99\)00073-5](https://doi.org/10.1016/S0038-0717(99)00073-5)
- Li, W. W., & Yu, H. Q. (2014). Insight into the roles of microbial extracellular polymer substances in metal biosorption. *Bioresour Technol*, 160, 15-23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.11.074>
- Macias, F., Caraballo, M. A., Rotting, T. S., Perez-Lopez, R., Nieto, J. M., & Ayora, C. (2012). From highly polluted Zn-rich acid mine drainage to non-metallic waters: implementation of a multi-step alkaline passive treatment system to remediate metal pollution. *Sci Total Environ*, 433, 323-330. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.06.084>
- Macias, F., Perez-Lopez, R., Caraballo, M. A., Sarmiento, A. M., Canovas, C. R., Nieto, J. M., . . . Ayora, C. (2017). A geochemical approach to the restoration plans for the Odiel River basin (SW Spain), a watershed deeply polluted by acid mine drainage. *Environ Sci Pollut Res Int*, 24(5), 4506-4516. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8169-9>
- Mahapatra, B., Dhal, N. K., Pradhan, A., & Panda, B. P. (2020). Application of bacterial extracellular polymeric substances for detoxification of heavy metals from contaminated

- environment: A mini-review. *Materials Today: Proceedings*, 30, 283-288. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.490>
- Mantanis, G. I., Young, R. A., & Rowell, R. M. (1995). Swelling of wood Part III. Effect of temperature and extractives on rate and maximum swelling. *Holzforschung*, 49, 239-248. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1995.49.3.239>
- Martín-Lara, M. A., Blázquez, G., Ronda, A., Rodríguez, I. L., & Calero, M. (2012). Multiple biosorption–desorption cycles in a fixed-bed column for Pb(II) removal by acid-treated olive stone. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18(3), 1006-1012. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2011.11.150>
- McLean, J. E., & Bledsoe, B. E. (1992). Behavior of metals in soils. *EPA Ground Water Issue*. 25p. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/issue_behavior_metals_soil.pdf
- MDDEFP, Ministère de l'Environnement, de la Faune et des Parcs. (2012). Les fabriques de pâtes et papiers au Québec : Procédés, rejets et réglementation. (978-2-550-66634-9). 18 p. https://mddefp.gouv.qc.ca/milieu_ind/bilans/pates-procedes-rejets-reglementation.pdf
- MDDEP, Ministère de l'Environnement et des Parcs. (2012). Directive 019 sur l'industrie minière. (ISBN : 978-2-550-64507-8). Bibliothèque des Archives nationales du Québec. 105 p. https://www.environnement.gouv.qc.ca/milieu_ind/directive019/directive019.pdf
- Mejias Carpio, I. E., Ansari, A., & Rodrigues, D. F. (2018). Relationship of Biodiversity with Heavy Metal Tolerance and Sorption Capacity: A Meta-Analysis Approach. *Environ Sci Technol*, 52(1), 184-194. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b04131>
- MERN, Ministère de l'Énergie et des Ressources naturelles. (2017). Préparation du plan de réaménagement et de restauration des sites miniers au Québec. Gouvernement du Québec. mern.gouv.qc.ca/mines/publications/index.jsp
- Mohan, D., Pittman, C. U., Jr., & Steele, P. H. (2006). Single, binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin--a biosorbent. *J Colloid Interface Sci*, 297(2), 489-504. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.11.023>
- Na, Y., Lee, J., Lee, S. H., Kumar, P., Kim, J. H., & Patel, R. (2020). Removal of heavy metals by polysaccharide: a review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 59(16), 1770-1790. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1768545>
- Naseer, A., Jamshaid, A., Hamid, A., Muhammad, N., Ghauri, M., Iqbal, J., . . . Shah, N. S. (2019). Lignin and Lignin Based Materials for the Removal of Heavy Metals from Waste Water- An Overview. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 233(3), 315-345. <https://doi.org/10.1515/zpch-2018-1209>
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussiere, B. (2007). Passive treatment of acid mine drainage in bioreactors using sulfate-reducing bacteria: critical review and research needs. *J Environ Qual*, 36(1), 1-16. <https://doi.org/10.2134/jeq2006.0066>
- Neculita, C. M., Zagury, G. J., & Bussiere, B. (2021). Passive Treatment of Acid Mine Drainage at the Reclamation Stage. Dans *Hard Rock Mining Reclamation* (p. 271-296). CRC Press.
- Nguyen, T. A., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Yue, Q. Y., . . . Nguyen, T. V. (2013). Applicability of agricultural waste and by-products for adsorptive removal of heavy metals

- from wastewater. *Bioresour Technol*, 148, 574-585.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.124>
- Nikovskaya, G. N., et al. (2004). Sorption-Desorption of Copper and Strontium Ions by the Soil. The Influence of Microorganisms on the State of Metals. *Colloid Journal*, 66(5). 504-509.
<https://link.springer.com/content/pdf/10.1023/B:COLL.0000037452.05975.f5.pdf>
- Obiri-Nyarko, F., Grajales-Mesa, S. J., & Malina, G. (2014). An overview of permeable reactive barriers for in situ sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, 111, 243-259.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.112>
- Ofomaja, A. E., & Ho, Y. S. (2008). Effect of temperatures and pH on methyl violet biosorption by *Mansonia* wood sawdust. *Bioresour Technol*, 99(13), 5411-5417.
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.11.018>
- Ogata, A., Banks, R. B. (1967). A Solution of the Differential Equation of Longitudinal Dispersion in Porous Media. U.S. Department of the Interior. Geological survey professional paper 411-A. 8p. <https://pubs.usgs.gov/pp/0411a/report.pdf>
- Ojuederie, O. B., & Babalola, O. O. (2017). Microbial and Plant-Assisted Bioremediation of Heavy Metal Polluted Environments: A Review. *Int J Environ Res Public Health*, 14(12).
<https://doi.org/10.3390/ijerph14121504>
- OSMRE, Office of Surface Mining Reclamation and Enforcement. (2021). *AMD Treat.*
<https://amd.osmre.gov/>
- Ott, N. (2000). Permeable reactive barriers for inorganics. National network of environmental management studies fellow. U.S. Environmental protection agency. 63p.
https://clu.in.org/download/studentpapers/ott_prb.pdf
- Potvin, R. (2009). *Évaluation à différentes échelles de la performance de systèmes de traitement passif pour des effluents fortement contaminés par le drainage minier acide*. Université du Québec en Abitibi Témiscamingue (UQAT).
<https://depositum.uqat.ca/id/eprint/51/1/robinpotvin.pdf>
- Potvin, R., Bussière, B., Benzaazoua, M., Zagury, G. J., St-Arnault, M., & Cyr, J. (2009). Efficacité des drains dolomitiques installés au site de l'ancienne mine Lorraine, Témiscamingue, Québec. *Chaire CRSNG-Polytechnique-UQAT en environnement et gestion des rejets miniers*, 10p.
https://www.researchgate.net/publication/267231012_EFFICACITE_DES_DRAINS_DOLOMITIQUES_INSTALLES_AU_SITE_DE_L%27ANCIENNE_MINE_LORRAINE_TEMISCAMINGUE_QUEBEC
- Priyadarshane, M., & Das, S. (2021). Biosorption and removal of toxic heavy metals by metal tolerating bacteria for bioremediation of metal contamination: A comprehensive review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(1).
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104686>
- Qin, H., Hu, T., Zhai, Y., Lu, N., & Aliyeva, J. (2020). The improved methods of heavy metals removal by biosorbents: A review. *Environ Pollut*, 258, 113777.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113777>

- Qiu, H., Lv, L., Pan, B.-c., Zhang, Q.-j., Zhang, W.-m., & Zhang, Q.-x. (2009). Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 10(5), 716-724. <https://doi.org/10.1631/jzus.A0820524>
- Rakotonimaro, T. V., Neculita, C. M., Bussiere, B., Genty, T., & Zagury, G. J. (2018). Performance assessment of laboratory and field-scale multi-step passive treatment of iron-rich acid mine drainage for design improvement. *Environ Sci Pollut Res Int*, 25(18), 17575-17589. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1820-x>
- Ratier, A. (2017). *Évaluation de la capacité d'échange d'ions des fibres ligno-cellulosiques phosphorylées*, Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR). 63p.
- Redmile-Gordon, M., & Chen, L. (2017). Zinc toxicity stimulates microbial production of extracellular polymers in a copiotrophic acid soil. *Int Biodeterior Biodegradation*, 119, 413-418. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.10.004>
- Richard, D., et al. (2020). Comparison of organic materials for the passive treatment of synthetic neutral mine drainage contaminated by nickel: Short- and medium-term batch experiments. *Applied Geochemistry*, 123. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104772>
- Richard, D., Mucci, A., Neculita, C. M., & Zagury, G. J. (2020). Comparison of Organic Materials for the Passive Treatment of Synthetic Neutral Mine Drainage Contaminated by Nickel: Adsorption and Desorption Kinetics and Isotherms. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(12). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04917-z>
- Robertson, A. P., & Leckie, J. O. (1997). Cation Binding Predictions of Surface Complexation Models: Effects of pH, Ionic Strength, Cation Loading, Surface Complex, and Model Fit. *Journal of Colloid and Interface Science*, 188(2), 444-472. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.4752>
- Roginsky, S. Z., & Zeldovich, J. (1934). The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese dioxide. *Acta Physicochimica USSR*. 554.
- Ronda, A., Calero, M., Blázquez, G., Pérez, A., & Martín-Lara, M. A. (2015). Optimization of the use of a biosorbent to remove heavy metals: Regeneration and reuse of exhausted biosorbent. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 51, 109-118. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.01.016>
- Scherer, M. M., Richter, S., Valentine, R. L., & Alvarez, P. J. J. (2000). Chemistry and Microbiology of Permeable Reactive Barriers for In Situ Groundwater Clean up. *Critical Reviews in Microbiology*, 26, 221-264.
- Šćiban, M. B., Klačnja, M. T., & Antov, M. G. (2011). Study of the biosorption of different heavy metal ions onto Kraft lignin. *Ecological Engineering*, 37(12), 2092-2095. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2011.08.006>
- Sepulveda, L. A., & Santana, C. C. (2013). Effect of solution temperature, pH and ionic strength on dye adsorption onto Magellanic peat. *Environ Technol*, 34(5-8), 967-977. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.724251>
- Sheldrick, B. H. (1984). Analytical methods manual 1984 Land Resource Research Institute. Agriculture Canada. Ottawa, Ontario. 49p. https://sis.agr.gc.ca/cansis/publications/manuals/1984-30/analytical_preface.pdf

- Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfakira, A., and Chabot, B. (2015). The properties of phosphorylated kraft fibers. *BioResources*, 10(3), 4375-4390. <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/the-properties-of-phosphorylated-kraft-fibers/>
- Shi, Y., Belosinschi, D., Brouillette, F., Belfakira, A., & Chabot, B. (2014). Phosphorylation of Kraft fibers with phosphate esters. *Carbohydr Polym*, 106, 121-127. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.01.070>
- Siegel, F. R. (2002). *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Heavy Metals*. 218 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04739-2>
- SIGES, Système d'information pour la gestion des eaux souterraines en Seine-Normandie. (n.d.). *Caractéristiques principales des nappes : les paramètres hydrodynamiques* <https://sigessn.brgm.fr/spip.php?article313>
- Sillimas, S. E., & Simpson, E. S. (1987). Laboratory evidence of the scale effect dispersion of solutes in porous media. *Water Resources Research*, 23, 1667-1673. <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1029/WR023i008p01667>
- Sjöström, E. (1993). *Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, Second Edition*. Academic Press. <https://doi.org/10.1016/C2009-0-03289-9>
- Skousen, J., Zipper, C. E., Rose, A., Ziemkiewicz, P. F., Nairn, R., McDonald, L. M., & Kleinmann, R. L. (2016). Review of Passive Systems for Acid Mine Drainage Treatment. *Mine Water and the Environment*, 36(1), 133-153. <https://doi.org/10.1007/s10230-016-0417-1>
- Sparks, D. L. (2003). Sorption phenomena on soils. Dans *Environmental soil chemistry*. Academic press. (pp. 203-280). <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-14034-1.00005-8>
- Stumm, W., Kummert, R., & Sigg, L. (1980). A ligand exchange model for the adsorption of inorganic and organic ligands at hydrous oxide interfaces. *Croatica Chemica Acta*, 53, 291-312. <https://doi.org/https://www.dora.lib4ri.ch/eawag/islandora/object/eawag:2257>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). Precipitation and Dissolution. Dans *Aquatic Chemistry : Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, (3^e éd., pp. 349-424). Environmental Science and Technology.
- Su, P., Granholm, K., Harju, L., & Ivaska, A. (2011). Binding affinities of different metal ions to unbleached hardwood kraft pulp. *Holzforschung*, 65(4). <https://doi.org/10.1515/hf.2011.080>
- Su, P., Granholm, K., Harju, L., & Ivaska, A. (2013). Determination of equilibrium constants for sorption of metal ions to pulp by a batch method. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 28(4), 521-529. <https://doi.org/10.3183/npprj-2013-28-04-p521-528>
- Supanchaiyamat, N., Jetsrisuparb, K., Knijnenburg, J. T. N., Tsang, D. C. W., & Hunt, A. J. (2019). Lignin materials for adsorption: Current trend, perspectives and opportunities. *Bioresour Technol*, 272, 570-581. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.139>
- Taylor, J., Pape, S., & Murphy, N. (2005). *A Summary of Passive and Active Treatment Technologies for Acid and Metalliferous Drainage (AMD)*. Fifth Australian Workshop on Acid Drainage, Fremantle, Australia. 49p. https://www.earthsystemsasia.com/wp-content/uploads/2012/02/AMD_Treatment_Technologies_06.pdf

- Teles, M. N. O., Santos, B. L. P., Silva, D. P., Teixeira, J. A., & Ruzene, D. S. (2020). A Bibliometric Description of Lignin Applicability for the Removal of Chemical Pollutants in Effluents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 231(7). <https://doi.org/10.1007/s11270-020-04702-y>
- Tran, H. N., You, S. J., Hosseini-Bandegharai, A., & Chao, H. P. (2017). Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res*, 120, 88-116. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>
- USEPA, United States Environmental Protection Agency. (2014). Reference Guide to treatment Technologies for Mining-Influenced Water. Office of Superfund Remediation and Technology Innovation. EPA 542-R-14-001. https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-08/documents/reference_guide_to_treatment_technologies_for_miw.pdf
- Violante, A. (2013). Elucidating Mechanisms of Competitive Sorption at the Mineral/Water Interface. Dans (p. 111-176). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-405942-9.00003-7>
- Violante, A., et al. (2013). *Role of Biomolecules in influencing transformation mechanisms of metals and metalloids in soil environments*. University of Naples. 167-191. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4177-5>
- Violante, A., Ricciardella, M., & Pigna, M. (2003). Adsorption of heavy metals on mixed Fe-Al oxides in the absence or presence of organic ligands. *Water Air and Soil Pollution*, 145, 289-306. <https://link.springer.com/article/10.1023/A:1023662728675>
- Wan Ngah, W. S., & Hanafiah, M. A. (2008). Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: a review. *Bioresour Technol*, 99(10), 3935-3948. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.011>
- Warrender, R., Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Florence, K. M., Brown, A. R., Sapsford, D. J., . . . Dey, M. (2011). Field Trials of Low-cost Reactive Media for the Passive Treatment of Circum-neutral Metal Mine Drainage in Mid-Wales, UK. *Mine Water and the Environment*, 30(2), 82-89. <https://doi.org/10.1007/s10230-011-0150-8>
- Yi, C. P., & Majid, S. R. (2018). The electrochemical performance of deposited manganese oxide-based film as electrode material for electrochemical capacitor application. Dans *Semiconductors - Growth and Characterization*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71957>
- Yong, R. N., Warkentin, B. P., Phadungchewit, Y., & Galvez, R. (1990). Buffer Capacity and Lead Retention in Some Clay Materials. *Water Air and Soil Pollution*, 53, 53-67. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF00154991>
- Younger, P. L., Banwart, S. A., & Hedin, R. S. (2002). *Mine Water: Hydrology, Pollution, Remediation*. Kluwer Academic Publishers. 442p. <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-010-0610-1>
- Younger, P. L., Jayaweera, A., Elliot, A., Wood, R., Amos, P., Daugherty, A. J., . . . Johnson, D. B. (2003). Passive treatment of acidic mine waters in subsurface-flow systems: exploring RAPS and permeable reactive barriers. *Land Contamination & Reclamation*, 11(2), 127-135. <https://doi.org/10.2462/09670513.806>
- Zagury, G. J., Colombano, S. M., Narasiah, K. S., & Ballivy, G. (1997). Stabilisation de Résidus Acides Miniers par des Résidus Alcalins D'usines de Pâtes et Papiers Neutralization of Acid

Mine Tailings by Addition of Alkaline Sludges from Pulp and Paper Industry. *Environmental Technology*, 18(10), 959-973. <https://doi.org/10.1080/09593330.1997.9618575>

Zhou, Y.-F., & Haynes, R. J. (2010). Sorption of Heavy Metals by Inorganic and Organic Components of Solid Wastes: Significance to Use of Wastes as Low-Cost Adsorbents and Immobilizing Agents. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 40(11), 909-977. <https://doi.org/10.1080/10643380802586857>