

Université du Québec
INRS-Eau, Terre et Environnement

**Récupération du chrome contenu dans les eaux usées de tanneries
par adsorption sur différents types de boues d'épuration**

Par

Naziha Faout
B. Sc. Biologie

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître ès sciences (M.Sc.)

Jury d'évaluation

Examineur Externe

Professeur J.A.Nicell
Department of Civil Engineering
and Applied Mechanics
McGill University

Examineur Interne

Professeur Jean-François Blais
INRS-ETE
Université du Québec

Directeur de recherche

Professeur R.D. Tyagi
INRS-ETE
Université du Québec

Avril 2006

REMERCIEMENTS

Je saisis cette occasion pour remercier le professeur Rajeshwar Dayal Tyagi, mon directeur de recherche. J'apprécie sa patience et son aide qui se sont concrétisées à chaque étape du présent travail. Je profite aussi de l'occasion pour remercier les techniciens et agents de laboratoire et, plus particulièrement, Mesdames Michelle Geoffroy-Bordeleau, Pauline Fournier, et Myriam Chartier, ainsi que Messieurs Stéphane Prémont et René Rodrigue. Je désire également exprimer mes sincères remerciements à Jean-Pierre Villeneuve, Directeur de l'INRS-ETE, et le professeur Jean-François Blais. Je remercie également les membres de la direction de la tannerie Des ruisseaux, de Rivière du Loup (Québec, Canada), qui m'ont fourni les eaux usées de leur usine pour réaliser ce projet de recherche. Je suis également sincèrement reconnaissante à ma famille qui m'a beaucoup aidé. Finalement, je remercie l'INRS-ETE et Monsieur Rajeshwar Dayal Tyagi pour leur soutien financier.

RÉSUMÉ

La récupération des métaux présents dans les effluents industriels par adsorption sur des matériaux naturels constitue une option technologique de plus en plus étudiée à travers le monde. Toutefois, la mise en application d'un tel procédé à l'échelle industrielle requiert l'utilisation d'adsorbants facilement disponibles peu coûteux. Les boues générées lors de l'épuration des eaux usées répondent très bien à ces deux exigences. Le présent projet de recherche visait donc à étudier la capacité de fixation du chrome trivalent présent en concentration élevée (de l'ordre de 100 à 170 mg Cr(III) L⁻¹) dans les rejets de tanneries, par différents types de boues d'épuration : boues primaires (BP), boues secondaires (BS), boues mixtes (primaires + secondaires) (BM), boues de traitement physico-chimiques (BC) et boues de rejet agroalimentaires (BA). L'effet des principaux paramètres (temps d'adsorption, concentration d'adsorbant, pH, concentration initiale de chrome) agissant sur la capacité de fixation du chrome par les boues a également été évalué dans le cadre de cette recherche.

Dans un premier temps, des essais d'adsorption du chrome ont été réalisés à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$ dans des Erlenmeyer de 500 mL en utilisant différentes concentrations d'adsorbant (2, 5, 10, 15, 20 et 30 g ST L⁻¹) et ce, pour les différents types de boues étudiés (BP, BS, BM, BC et BA). Une solution synthétique de nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) ajustée à $\text{pH}_i = 3,2$ et contenant une concentration en chrome égale à 112 mg L⁻¹ a été utilisée. Durant ces essais, la capacité de fixation du chrome a été évaluée après différents temps de réaction (0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 12 et 24 h).

Les résultats ont révélé que les boues physico-chimiques (BC) possèdent la meilleure capacité d'adsorption du chrome, suivie de près par les boues biologiques secondaires (BS). En fait, la capacité d'adsorption du chrome des boues peut être classée selon l'ordre décroissant suivant : $\text{BC} > \text{BS} > \text{BM} > \text{BP} > \text{BA}$.

Des études de la cinétiques d'adsorption ont également montré que la presque totalité de l'élimination du chrome en solution est atteinte lors des deux premières heures de réaction avec les différents types de boues.

L'effet du pH sur l'adsorption du chrome en présence des boues a été étudié sur une gamme de pH variant entre 1,0 et 9,0. L'influence de ce paramètre a été étudiée lors de tests menés avec une solution synthétique contenant initialement 160 mg Cr L^{-1} et avec une concentration de 10 g ST L^{-1} de boues secondaires (BS). L'analyse des résultats a permis de conclure que l'adsorption du chrome s'effectue préférentiellement à des pH peu acide ($\text{pH}_i = 5 \text{ à } 7$).

Des essais d'adsorption ont également été menés avec des solutions synthétiques contenant des concentrations de chrome en solution variant entre 20 et 320 mg L^{-1} . Ces essais ont été effectués avec une concentration de boues secondaires (BS) égale à $5,0 \text{ g ST L}^{-1}$. La présente étude a permis de conclure que la capacité d'adsorption du chrome par les (BS) est limitée seulement par le temps de réaction quand les concentrations initiales du chrome dépassent 70 mg L^{-1} .

Finalement, les essais d'adsorption du chrome sur un effluent de tannerie ($[\text{Cr}]_i = 140 \text{ mg L}^{-1}$) ont permis de confirmer l'efficacité des boues secondaires (BS) pour l'élimination du chrome de ce type d'effluent industriel. Ainsi, un rendement d'élimination du chrome de 50% a été mesuré suite à une étape d'adsorption de $2,0 \text{ h}$ en présence de $5,0 \text{ g ST L}^{-1}$ et à un $\text{pH}_i = 5,2$. La quantité de chrome fixée sur les boues lors de ces essais correspond à une charge de $11,64 \text{ mg Cr g}^{-1} \text{ b.s.}$

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ	v
TABLE DES MATIÈRES	vii
LISTE DES TABLEAUX	xi
LISTE DES FIGURES	xiii
LISTE DES ABBRÉVIATIONS	xv
INTRODUCTION	1
1. PROBLÉMATIQUE DE LA CONTAMINATION DES EAUX DE TANNERIES ..	3
1.1. Bioaccumulation du chrome	4
1.2. Toxicologie et santé humaine	4
1.2.1 Toxicité aiguë et chronique	4
1.2.2 Effet cancérogène	5
1.3. Absorption du chrome et son transport dans l'organisme	5
1.4. Distribution du chrome dans l'environnement	6
2. TECHNOLOGIES D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DES EFFLUENTS	7
2.1. Précipitation et coprécipitation	7
2.2. Électrodéposition et électrocoagulation	8
2.3. Cémentation	9
2.4. Séparation membranaire	9
2.5. Extraction par solvant	10
2.6. Échange d'ions	10
2.7. Adsorption	11
2.7.1 Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels.....	12
2.7.1.1 Déchets forestiers.....	13
2.7.1.2 Déchets de l'industrie agro-alimentaire	14
2.7.1.3 Minéraux et résidus inorganiques	14
2.7.1.4 Autres déchets naturels et industriels.....	15
2.7.2 Effet du pH sur l'adsorption des métaux.....	15
2.7.3 Traitements chimiques des adsorbants	16
2.7.4 Mécanismes de fixation des métaux sur les adsorbants.....	16
2.7.5 Isothermes d'adsorption.....	18

2.7.5.1	Isotherme de Langmuir.....	19
2.7.5.2	Isotherme de Freundlich.....	20
2.7.6	Études portant sur l'adsorption du chrome.....	21
2.8.	Objectif de recherche.....	22
3.	<i>DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE.....</i>	23
3.1.	Échantillonnage des boues d'épuration et des eaux usées.....	23
3.2.	Essais d'adsorption avec des solutions synthétiques.....	23
3.2.1	Étude de l'effet du type de boues et de la concentration d'adsorbant.....	24
3.2.2	Étude cinétique d'adsorption du chrome.....	24
3.2.3	Étude de l'effet du pH.....	24
3.2.4	Étude de l'effet de la concentration initiale de chrome.....	25
3.3.	Essais d'adsorption avec des eaux usées de tanneries.....	25
3.4.	Mesures analytiques.....	25
3.4.1	Lecture du pH.....	25
3.4.2	Métaux et éléments.....	25
3.4.3	Digestion des boues et des eaux usées.....	26
4.	<i>RÉSULTATS ET DISCUSSION.....</i>	27
4.1.	Caractéristiques des eaux usées de tanneries.....	27
4.2.	Caractéristiques des boues d'épuration.....	27
4.3.	Adsorption du chrome sur les boues primaires (BP).....	31
4.4.	Adsorption du chrome sur les boues secondaires (BS).....	34
4.5.	Adsorption du chrome sur les boues mixtes (BM).....	36
4.6.	Adsorption du chrome sur les boues physico-chimiques (BC).....	38
4.7.	Adsorption du chrome sur les boues agro-alimentaires (BA).....	41
4.8.	Comparaison de l'efficacité des différents types de boues.....	43
4.9.	Cinétique d'élimination du chrome.....	46
4.10.	Effet du pH sur l'élimination du chrome.....	48
4.11.	Effet de la concentration initiale du chrome.....	52
4.12.	Élimination du chrome par adsorption sur des boues secondaires.....	55
4.13.	Discussion générale.....	56

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS.....	59
BIBLIOGRAPHIE.....	61

Tableau 1	Principales technologies applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels (Meunier, 2003).....	2
Tableau 2	Concentration typique de chrome dans différents milieux.....	6
Tableau 3	Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de la tannerie des Ruissieux (Rivière-du-Loup, Québec).....	28
Tableau 4	Teneurs (mg kg^{-1} b.s) initiales en métaux dans les différents types de boues d'épuration utilisées lors de cette étude.....	29
Tableau 5	Teneurs limites en contaminants (Tiré du Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes, Direction du milieu rural, Environnement Québec, 2004).....	30
Tableau 6	Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues primaires.....	33
Tableau 7	Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues secondaires.....	35
Tableau 8	Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues mixtes.....	37
Tableau 9	Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues physico-chimiques.....	40
Tableau 10	Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues agro-alimentaires.....	42
Tableau 11	Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 120 min d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues secondaires.....	47

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

Figure 1	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) à $25^{\circ}C$ et en présence de différentes concentrations de boues primaires. Symboles: (●) 2 g $ST L^{-1}$, (○) 5 g $ST L^{-1}$, (▲) 10 g $ST L^{-1}$, (Δ) 15 g $ST L^{-1}$, (■) 20 g $ST L^{-1}$, (□) 30 g $ST L^{-1}$	32
Figure 2	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) à $25^{\circ}C$ et en présence de différentes concentrations de boues secondaires. Symboles: (●) 2 g $ST L^{-1}$, (○) 5 g $ST L^{-1}$, (▲) 10 g $ST L^{-1}$, (Δ) 15 g $ST L^{-1}$, (■) 20 g $ST L^{-1}$, (□) 30 g $ST L^{-1}$	34
Figure 3	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) à $25^{\circ}C$ et en présence de différentes concentrations de boues mixtes. Symboles: (●) 2 g $ST L^{-1}$, (○) 5 g $ST L^{-1}$, (▲) 10 g $ST L^{-1}$, (Δ) 15 g $ST L^{-1}$, (■) 20 g $ST L^{-1}$, (□) 30 g $ST L^{-1}$	36
Figure 4	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) à $25^{\circ}C$ et en présence de différentes concentrations de boues physico-chimiques. Symboles: (●) 2 g $ST L^{-1}$, (○) 5 g $ST L^{-1}$, (▲) 10 g $ST L^{-1}$, (Δ) 15 g $ST L^{-1}$, (■) 20 g $ST L^{-1}$, (□) 30 g $ST L^{-1}$	39
Figure 5	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) à $25^{\circ}C$ et en présence de différentes concentrations de boues agro-alimentaires. Symboles: (●) 2 g $ST L^{-1}$, (○) 5 g $ST L^{-1}$, (▲) 10 g $ST L^{-1}$, (Δ) 15 g $ST L^{-1}$, (■) 20 g $ST L^{-1}$, (□) 30 g $ST L^{-1}$	41
Figure 6	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) à $25^{\circ}C$ et en présence d'une concentration de 10 g $ST L^{-1}$ des différents types de boues. Symboles : (●) BP, (○) BS, (▲) BM, (Δ) BC, (■) BA.....	44
Figure 7	Concentration résiduelle de chrome en solution dans la solution synthétique ($[Cr]_i = 112$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à $25^{\circ}C$ et en présence de diverses concentrations des différents types de boues.....	45
Figure 8	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 100$ $mg L^{-1}$ et $pH_i = 3,2$) à $25^{\circ}C$ et en présence de différentes concentrations de boues secondaires. Symboles: (●) 2 g $ST L^{-1}$, (○) 5 g $ST L^{-1}$, (▲) 10 g $ST L^{-1}$, (Δ) 15 g $ST L^{-1}$, (■) 20 g $ST L^{-1}$, (□) 30 g $ST L^{-1}$	47
Figure 9	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 160$ $mg L^{-1}$) ajustée à différents pH initiaux, lors de tests d'adsorption à $25^{\circ}C$ et en présence d'une concentration de 5 g $ST L^{-1}$ de boues secondaires. Symboles : (●) $pH_i = 1,0$, (○) $pH_i = 2,0$, (▲) $pH_i = 3,0$, (Δ) $pH_i = 4,0$, (■) $pH_i = 5,0$, (□) $pH_i = 6,0$, (◆) $pH_i = 7,0$, (◇) $pH_i = 8,0$, (X) $pH_i = 9,0$	49

Figure 10	Quantité de chrome fixée sur l'adsorbant après 120 min d'adsorption à 25°C en présence d'une concentration de 5 g $ST L^{-1}$ de boues secondaires et à partir d'une solution synthétique ($[Cr]_i = 160 \text{ mg } L^{-1}$) ajustée à différents pH initiaux	50
Figure 11	Rendement d'élimination du chrome après 120 min d'adsorption à 25°C en présence d'une concentration de 5 g $ST L^{-1}$ de boues secondaires et à partir d'une solution synthétique ($[Cr]_i = 160 \text{ mg } L^{-1}$) ajustée à différents pH initiaux	51
Figure 12	Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique contenant différentes concentrations initiales de chrome lors de tests d'adsorption à 25°C et en présence d'une concentration de 5 g $ST L^{-1}$ de boues secondaires. Symboles : (●) 20 mg $Cr L^{-1}$, (○) 70 mg $Cr L^{-1}$, (▲) 120 mg $Cr L^{-1}$, (Δ) 170 mg $Cr L^{-1}$, (■) 220 mg $Cr L^{-1}$, (□) 270 mg $Cr L^{-1}$, (◆) 320 mg $Cr L^{-1}$	53
Figure 13	Quantité de chrome fixée sur l'adsorbant après 120 min d'adsorption à 25°C en présence d'une concentration de 5 g $ST L^{-1}$ de boues secondaires et à partir d'une solution synthétique contenant différentes concentrations initiales de chrome	54
Figure 14	Évolution de l'adsorption du chrome contenu dans les eaux usées des tanneries sur une boue secondaire en fonction du temps	55

LISTE DES ABBRÉVIATIONS

BA	Boues agro-alimentaires
BC	Boues physico-chimiques
BM	Boues mixtes
BP	Boues primaires
BS	Boues secondaires
POR	Potentiel d'oxydo-réduction (mV)
ST	Solides totaux

INTRODUCTION

Le chrome est largement utilisé dans plusieurs activités du secteur industriel, comme l'industrie du tannage, l'électroplacage, la préparation de pigments, la préservation du bois (Nriagu, 1988). Des quantités moindres sont utilisées dans les textiles, les boues de forage, les poudres à imprimantes, les systèmes de traitement et de refroidissement de l'eau, les rubans magnétiques et les catalyseurs (USEPA, 1984). Les principales sources de contamination par le chrome prennent leur origine dans les rejets des industries d'électroplacage et de tannage (Smith *et al.*, 1995).

La contamination croissante des eaux usées industrielles et urbaines par le chrome menace l'environnement. En effet, 60% des tanneries utilisent presque 32% du chrome comme agent de tannage (Verheijen *et al.*, 1996; Walsh et O'Halloran, 1996b). Par ailleurs, selon Tiravanti (1997), 50% des sels chromiques sont rejetés avec les eaux usées (cité par Shaobo, 2002). Ainsi, la présence dans les rivières et les cours d'eau, de métaux lourds comme le cuivre, le zinc, le cadmium, le chrome et le plomb causent de nombreux problèmes en raison de leur très grande toxicité (Alloway et Ayers, 1993; Ulmau *et al.*, 1996).

Le processus d'adsorption peut être utilisé comme méthode alternative intéressante à celles qui utilisent les processus physico-chimiques conventionnels (voir Tableau 1). Cette méthode présente des avantages aussi bien que des limites, surtout au niveau de son application.

Tableau 1 Principales technologies applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels (Meunier, 2003)

Technologies	Classement selon leurs utilisations actuelles
Précipitation et coprécipitation	Conventionnelle
Électrodéposition et électrocoagulation	Conventionnelle
Cémentation	Établie
Séparation par membranes	Établie
Extraction par solvant	Émergeante
Échange d'ions	Établie
Adsorption	Émergeante
Biosorption	Émergeante

L'élimination du chrome des eaux usées de cette industrie est un sujet très important en ce qui a trait à l'état de l'environnement en général et à la santé de l'être humain en particulier. La possibilité d'éliminer ce métal des eaux usées des tanneries a été étudiée au moyen de procédés chimiques et biologiques (Komori *et al.*, 1990). L'utilisation d'un adsorbant naturel, tel que les boues générées lors du traitement des eaux usées, lesquelles sont facilement disponibles et à peu de frais, reste une voie prometteuse pour atteindre l'objectif de décontamination des eaux usées de tanneries.

Cette recherche a donc pour principal objectif d'évaluer et d'optimiser l'utilisation de différents types de boues comme matériau adsorbant du chrome contenu dans les eaux usées de tanneries.

Le présent mémoire se subdivise en quatre chapitres. Le premier chapitre traite de la problématique de la contamination des eaux de tanneries et également de la toxicité du chrome. Le deuxième chapitre trace un portrait des principales technologies d'enlèvement des métaux des effluents avec un accent particulier sur les procédés de récupération des métaux par adsorption. La méthodologie fait l'objet du troisième chapitre, alors que le quatrième chapitre discute des résultats expérimentaux de cette étude.

1. PROBLÉMATIQUE DE LA CONTAMINATION DES EAUX DE TANNERIES

La pollution par les déchets de tannerie est un problème mondial. Partout dans le monde, près de 80% des tanneurs utilisent le procédé au chrome (les autres gardent les anciennes méthodes, les tans végétaux, la graisse, l'urine, l'alun, etc.).

Dans la tannerie traditionnelle le problème de la pollution est très faible, tout est naturel, les rejets après décantations sont envoyés dans des égouts sans traitement, à part les déchets solides dont la plupart sont utilisés par d'autres artisans : corne pour peignes, écharnures pour colle et poils pour cordes et tentes. Cependant, Le cuir tanné au chrome est fabriqué avec succès depuis le début du siècle, ses propriétés lui ont rapidement assurés une place importante dans la production des cuirs pour dessus de chaussures. En effet la fabrication rapide sous contrôle chimique efficace, l'a rendu très attrayant, de sorte que pendant longtemps, on a observé une tendance à s'écarter des produits traditionnellement tannés aux produits végétaux.

Les tanneries sont des industries, qui ont un impact particulièrement sévère sur la qualité de l'eau, si leurs rejets sont envoyés à l'égout sans traitement. Elles déversent en effet une grande quantité biodégradable (protéines, graisses) mais aussi des déchets difficilement dégradables, comme les poils hydrolysés et des produits toxiques, dont le plus grave est le chrome utilisé de manière très étendue pour le tannage des peaux. Ainsi, Afin de réduire la pollution de tannerie à un strict minimum, il est nécessaire, de prendre des mesures de recyclage des eaux, le processus est la séparation des liqueurs de tannage riches en chrome des autres fluides rejetés à l'égout.

La contamination des eaux des tanneries est un levier important pour le développement des techniques de traitement des eaux usées. Le chrome est utilisé en quantité élevée par les tanneries (Solisio *et al.*, 2000) car il agit rapidement et produit un bon cuir. Mais, le rejet de ce métal dans des cours d'eau est la conséquence de la contamination de ces eaux. Le principal problème associé à cette contamination anthropogénique est la toxicité du chrome pour les organismes vivants. L'être humain n'est pas épargné à son tour des effets néfastes du chrome sur la santé.

Les tanneries présentent un grand risque pour l'environnement. Ceci est dû d'une part aux importantes nuisances olfactives générées par ce travail, d'autre part aux teintures et autres produits chimiques (en particulier les composés chromés) rendant plus délicat le traitement des eaux usées. A cela vient s'ajouter la pollution biologique de ces eaux. Outre la dégradation des eaux de surface du voisinage, il faut s'attendre également à une concentration de polluants dans les sols et éventuellement dans les nappes souterraines.

1.1. BIOACCUMULATION DU CHROME

Contrairement au Cr(III), le Cr(VI) ne s'accumule pas dans les poissons (*Lepomis macrochirus*, *Alosa aestivalis*, *Notemigonus crysoleucas* et *Esox niger*) (Calmari, 1982; Giesy *et al.*, 1977; USEPA, 1980). Quant aux végétaux, leurs concentrations intracellulaires en chrome sont principalement contrôlées par la concentration de ce dernier en solution dans le sol. Le chrome dans un sol neutre ou basique sera plus disponible pour les plantes que dans un sol acide.

1.2. TOXICOLOGIE ET SANTÉ HUMAINE

Les composés trivalents de chrome ne sont ni cancérigène, ni mutagène, et ni irritants. Seuls les composés hexavalents sont biologiquement actifs (Habashi, 1997).

1.2.1 Toxicité aiguë et chronique

Des symptômes cutanés sont également observés lors de l'exposition au chrome par voie dermique, ils correspondent à des dermatites eczématiformes. Pareillement, Brieger (1920) et Mjor (1922) ont démontré que des décès ont été rapportés lors de cette exposition.

Selon Agency For Toxic Substance And Disease Registry (ATSDR, 1993), lors de l'exposition par inhalation aux dérivés du Cr(III) et du Cr(VI), le tractus respiratoire est l'organe cible. Une exposition au Cr(VI) aura comme effet une épitaxie, une rhinorrhée chronique, une irritation et des démangeaisons nasales d'une part et d'autre part elle engendre aussi une atrophie de la muqueuse nasale, des ulcérations et des perforations du septum nasal et des branchies. Finalement, on peut ajouter que l'exposition au chrome peut engendrer des pneumoconioses, une diminution des fonctions pulmonaires et des pneumonies.

1.2.2 Effet cancérigène

Des centres de contrôle des maladies ont révélé que le taux de malades de la leucémie est cinq fois plus élevé que la moyenne, à proximité des tanneries et qu'il n'est pas rare que les gens qui y travaillent meurent de cancers causés par des expositions aux nombreux produits toxiques. Selon une étude faite par le département de la santé de l'état de New York, plus de la moitié des victimes du cancer des testicules travaillent dans des tanneries (Global Action Network, 2003). L'effet cancérigène du Cr(VI) a été démontré par des expériences sur les animaux et aussi par des études sur des gens exposés au Cr(VI) en milieu professionnel. D'après ces résultats, après une période de latence entre 10 et 27 ans des symptômes commencent à se déclarer. Par contre, l'effet cancérigène du Cr(III) n'a pas pu être clairement établi (DGTZ, 1995)

1.3. ABSORPTION DU CHROME ET SON TRANSPORT DANS L'ORGANISME

Le chrome est un oligoélément essentiel, la consommation journalière par l'organisme est estimée à 20 µg en Cr(III) par jour. Son apport est largement assuré par les ustensiles de cuisine. L'absorption du Cr(III) est plus faible que celle du Cr(VI). Les dérivés hexavalents du chrome pénètrent facilement dans l'organisme et on note une absorption gastro-intestinale entre 2 et 9% pour le Cr(VI).

Le transport actif du Cr(VI) à travers les membranes s'effectue par l'intermédiaire du système transporteur des anions ($\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ ou $\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$). Le chrome est ensuite réduit à l'intérieur des cellules; au niveau du cytoplasme par la glutathion réductase en présence de NADPH et de la chaîne respiratoire mitochondriale. Il y a alors une production de chrome pentavalent et de chrome trivalent qui sont susceptibles d'altérer l'ADN (Lauwerys, 1999). Le Cr(III) se lie aux protéines plasmatiques comme la transferrine (IARC, 1990). Selon Lauwerys (1999), on note une légère augmentation de la concentration du chrome dans le sang, l'urine et les cheveux chez des gens exposés au chrome trivalent.

L'application rapide d'acide ascorbique sur la peau contaminée permet une réduction du Cr(VI) en Cr(III), et limite ainsi la pénétration du Cr(VI) dans les cellules.

1.4. DISTRIBUTION DU CHROME DANS L'ENVIRONNEMENT

Le Tableau 2 résume les différentes concentrations de chrome dans l'eau douce, dans l'eau de mer, dans l'air et dans les sédiments. On constate que les concentrations en chrome sont beaucoup plus élevées dans l'eau douce que dans l'eau de mer.

Tableau 2 Concentration typique de chrome dans différents milieux

Milieux	Concentrations	Références
Air	$< 10 \text{ ng m}^{-3}$	EU (2000)
Eau douce	1 à $10 \mu\text{g L}^{-1}$	EU (2000), IPCS (1988)
Eau de mer	0,1 à $5 \mu\text{g L}^{-1}$	EU (2000)
Sédiments	$< 100 \text{ mg kg}^{-1}$	EU (2000)
Plantes	$< 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de poids frais	IPCS (1988)

2. TECHNOLOGIES D'ENLÈVEMENT DES MÉTAUX DES EFFLUENTS

Ils existent un grand nombre de procédés applicables à l'enlèvement et/ou à la récupération des métaux présents dans les effluents industriels. Ces procédés peuvent être regroupés arbitrairement en sept catégories distinctes (Blais *et al.*, 1999):

- Précipitation et coprécipitation ;
- Électrodéposition et électrocoagulation ;
- Cémentation ;
- Séparation par membranes ;
- Extraction par solvant ;
- Échange d'ions ;
- Adsorption et biosorption.

Plusieurs de ces procédés de traitement des effluents sont issus directement des technologies employées dans l'industrie primaire ou de transformation des métaux. Ces technologies se doivent donc d'être adaptées aux caractéristiques spécifiques des effluents à traiter. D'autres techniques, permettant ou non une récupération sélective des métaux, ont été élaborées plus spécifiquement pour le traitement des effluents.

2.1. PRÉCIPITATION ET COPRÉCIPITATION

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles (Wei et Basu, 1990). Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaitable est le traitement à la chaux (Dean *et al.*, 1972). Les métaux solubles se séparent et se concentrent sous formes d'hydroxydes métalliques insolubles.

Dans les cas des effluents fortement acides et contenant des sulfates, l'emploi d'agents alcalins usuels tels que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) augmentant considérablement la quantité des boues métalliques à gérer (Blais *et al.*, 1999 ; Couillard et Mercier, 1992). De même, ces précipités peuvent dans certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en introduisant la formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape de séparation solide / liquide.

La coprécipitation est souvent un moyen efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents. Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, celui-ci est ajouté sous forme de FeCl_3 ou de FeSO_4 . Les hydroxydes de fer ainsi formés entraînent par coprécipitation les autres métaux comme l'ont démontré les études de Patterson (1988). Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés pour la coprécipitation des métaux.

2.2. ÉLECTRODÉPOSITION ET ÉLECTROCOAGULATION

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique, de transformation des métaux, d'électronique et électrique pour l'enlèvement des métaux en solution (Brooks, 1991). Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes solubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn. L'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins 1% massique (Brooks, 1991). Ceci limite la possibilité de tester une telle technologie sur le traitement des effluents issus des lavages des différents types de RCPA. En plus, le coût lié à l'application de cette technique ne peut être justifié dans le cas de traitement des surnageants des RCPA.

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution. En fait, les systèmes de traitement par électrocoagulation peuvent être efficaces pour enlever les solides en suspension, les métaux dissous, les tannins et les colorants. Contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 mg L^{-1} .

2.3. CÉMENTATION

La cémentation est un type de précipitation impliquant un mécanisme électrochimique. Dans ce processus, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. Oxydation du fer métallique (Fe^0) en Fe^{2+}) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du Cu^{2+} en Cu^0). Le cuivre présente le métal le plus fréquemment séparé par cémentation. Toutefois, les métaux précieux (Ag, Au et Pd) aussi bien que As, Cd, Ga, Pb, Sb et Sn, peuvent également être récupérés par cette manière. Les métaux utilisés pour la cémentation (Al, Fe, Mg et Zn) se présentent habituellement sous forme de grenailles ou encore de poudres. Les rendements de séparation se situent normalement entre 70% à plus de 99% selon les systèmes de traitement des effluents considérés (Brooks, 1991).

2.4. SÉPARATION MEMBRANAIRE

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-imperméables applicables à la récupération des ions métalliques. Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe habituellement entre 95% et 98% avec une membrane à bas d'acétate de cellulose (Brooks, 1986).

En électrodialyse, les membranes (alternances de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'insèrent entre les électrodes dans des cellules électrolytiques. Un courant électrique continu fait migrer les ions pour permettre la récupération des métaux. Le polystyrène sulfoné constitue généralement les membranes sélectives aux cations.

Les techniques de séparation par membranes se prêtent bien aux solutions diluées comme les eaux de rinçage. Ce qui fait qu'elles ne peuvent être envisageables pour le traitement des surnageants recueillis des lavages des différents types de RCPA. Les membranes sont, dans certains cas, fragiles mécaniquement et vulnérables à la dégradation par corrosion ainsi qu'à l'oxydation. Une séparation efficace nécessite également l'élimination de particules en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane (Brooks, 1991).

2.5. EXTRACTION PAR SOLVANT

L'industrie métallurgique utilise l'extraction par solvant depuis de nombreuses années pour un large domaine de séparations. Cette technique est aujourd'hui employée pour l'enlèvement des métaux solubles des eaux usées contenant notamment : Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mo, U, Va, Zn, etc. La séparation se réalise en contact avec une phase organique immiscible pour former des sels ou des composés complexés (liés), lesquels donnent une distribution de solubilité favorable entre la phase aqueuse et organique. La récupération des métaux transférés dans la phase organique et la régénération du solvant s'effectue habituellement à l'aide d'une solution aqueuse d'acide dilué ou encore, par la précipitation des métaux directement dans la phase organique. L'enlèvement non sélectif de contaminants métalliques dans des solutions aqueuses peut être obtenu avec toute une gamme de réactifs organiques.

L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques permet la récupération totale, ou sélective dans certains cas, des métaux présents dans des effluents mixtes. Toutefois, l'utilisation d'un solvant organique nécessite une gestion et une régénération de ce dernier pour éviter des pertes et ainsi des coûts élevés en produits chimiques.

2.6. ÉCHANGE D'IONS

Les échangeurs d'ions sont de substances insolubles possédant dans leur structure moléculaire des groupements acides ou basiques capables de permuter, sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements. Les premiers échangeurs d'ions utilisés étaient des substances naturelles à base de silico-aluminates (zéolites, argiles, etc.).

De nos jours, les échangeurs d'ions les plus utilisés, appelés aussi résines, sont principalement de nature organique. Pour l'extraction des métaux, le transfert de cations de la solution se fait habituellement avec le groupement sulfonique ($-\text{SO}_3\text{H}^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique (Duyvesteyn, 1998; Hayes, 1985; Vater *et al.*, 1990). La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide (Brooks, 1986).

L'échange d'ions a récemment reçu une attention considérable pour la séparation et la concentration d'une variété de métaux des eaux usées. Les développements touchent surtout l'industrie du placage et de transformation des métaux pour l'enlèvement du chrome, du cobalt, du cuivre, du cadmium, du nickel, du fer et du zinc. Ils existent toute une gamme de résines échangeuses d'ions sur le marché (Amberlite, Duolite, Dowex, etc.) présentant des caractéristiques distinctes et pouvant être utilisées pour le traitement de différents types d'effluents contaminés en métaux. L'article présenté par Duyvesteyn (1998) fait état des développements relativement récents en matière de résines échangeuses d'ions.

2.7. ADSORPTION

L'utilisation d'un adsorbant pour enlever une substance ciblée dans une solution est nommée adsorption, lequel est une adhésion des molécules ou des particules sur la surface de l'adsorbant solide. De fait, l'adsorption, soit l'augmentation de la concentration d'un composé à l'interface solide-liquide, est à la base de la plupart des procédés chimiques de surface. Ainsi, l'adsorption influence la distribution des composés chimiques entre la phase aqueuse et la phase particulaire. De même, elle affecte les propriétés électrostatiques des particules suspendues et des colloïdes comme leur tendance à s'agréger et à s'attacher (coagulation, sédimentation, filtration). Enfin, l'adsorption agit également sur la capacité réactive des surfaces. En effet, les propriétés d'une surface sont déterminées par les espèces présentes et leurs identités structurales.

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

Ainsi, l'adsorption physique sur un solide est attribuée aux forces d'interaction entre la surface solide et la molécule adsorbée et ce, d'une façon similaire aux forces de van der Waals pour les molécules. Quant à elle, l'adsorption chimique est une interaction conduisant à des énergies

d'adsorption approchant celle de la liaison chimique et elle implique le transfert d'électrons et la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbat et la surface du solide. Les molécules adsorbées sont alors localisées sur des sites spécifiques et ne sont pas libres de migrer à la surface (Faust et Aly, 1999). Enfin, les phénomènes d'adsorption sont dépendants des conditions expérimentales imposées dont le pH, les concentrations en métaux, les concentrations de ligands, la compétitivité entre les divers ions et la taille des particules (Bailey *et al.*, 1999).

D'autre part, le phénomène d'échange ionique au sens large correspond au remplacement d'un ion fixé sur un solide par un autre en solution. Au sens restrictif, le terme « échange ionique » est utilisé pour caractériser le remplacement d'un ion adsorbé mais facilement échangeable par un autre. Conséquemment, les phénomènes d'adsorption étudiés par de nombreux chercheurs pour récupérer les métaux en solution font appel à l'adsorption elle-même ainsi qu'à des procédés d'échange ionique. À titre d'exemple, l'adsorption d'un ion métallique à la surface d'un adsorbant peut s'accompagner de la mise en solution d'autres ions comme le sodium, le calcium, le magnésium et le potassium (Meunier *et al.*, 2003a).

2.7.1 Biosorption ou adsorption sur des matériaux naturels

Les méthodes biologiques de récupération de métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. La biosorption implique l'utilisation de biomasse vivante ou morte et/ou leurs dérivés lesquels adsorbent les ions métalliques avec les ligands ou les groupes fonctionnels situés sur la surface externe des cellules microbiennes (Jalali *et al.*, 2002). La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été étudiée. Divers biosorbants commerciaux performants ont même été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM et l'AlgaSORB (Brierley, 1990 ; Brierley et Brierley, 1993 ; Darnall *et al.*, 1989 ; Jeffers et Corwin, 1993).

D'excellents articles de synthèse et ouvrages de base traitant de la biosorption des métaux ont été préparés (Gadd, 1990; Volesky, 1990; Volesky et Holan, 1995). De même, un ensemble de considérations techniques et économiques inhérentes aux choix et à l'utilisation des biosorbants a été discuté par Atkinson *et al.* (1998).

Il ressort que le développement d'un système performant de récupération des métaux par biosorption dépend principalement de la capacité de fixation, des rendements de récupération et de la sélectivité du biosorbant considéré. De plus, les propriétés régénératives et de ré-utilisation de la biomasse, ainsi que son coût d'acquisition et d'immobilisation dans une matrice ou un support facilement récupérable, sont des facteurs également très importants. Les agents immobilisants ou matrices les plus couramment employés sont l'alginate, la polyacrylamine, le polysulfone, le gel de silice, la cellulose et la glutaraldéhyde (Atkinson *et al.*, 1998).

2.7.1.1 Déchets forestiers

Les résidus de coupes et de transformation du bois représentent l'une des principales biomasses étudiées pour l'adsorption des métaux en raison de leur grande disponibilité et de leur faible coût (Bailey *et al.*, 1999 ; Fiset *et al.*, 2000). L'utilisation d'écorces de bois telles que les écorces de pin, de chêne ou d'épinette pour enlever des métaux en solution a été rapportée par divers chercheurs (Randall et Hautela, 1975; Fujii *et al.*, 1988; Gaballah *et al.* 1997; Al-Asheh et Duvnjak, 1998). De fait, les écorces naturelles ou traitées chimiquement ont été étudiées pour l'enlèvement des métaux (Cd, Ni, Cu, Pb, Zn, U, Cr et Hg) par les principales espèces suivantes : *Acacia arbica* (Kumar et Dara, 1980), *Sequoia sempervirens* (Randall *et al.*, 1974), *Pinus palustris* (Henderson *et al.*, 1977).

De plus, les sciures naturelles ou traitées chimiquement de différentes espèces d'arbres ont aussi été étudiées pour l'enlèvement de divers métaux en solution dont le Cu, le Cd, le Pb, le Ni, le Cr (Cr^{3+} et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$), le Hg et le Zn. Les travaux de recherche ont porté principalement sur les sciures des espèces suivantes : sapin rouge (*Abies magnifica*) (Bryant *et al.*, 1992), manga (*Mangifera indica*) (Ajmal *et al.*, 1996; 1998), tilleul (*Tilia americana*) (Holan et Volesky, 1995), épinette (*Picea engelmannii*) (Holan et Volesky, 1995), pin (*Pinus roxburghii*) (Chatterjee *et al.*, 1996), cèdre (*Cedrus deodara*) (Chatterjee *et al.*, 1996), teck (*Teca*) (Shukla et Sakhardande, 1990), akamatsu (*Pinus desiflora*) et buna (*Fagas crenata*) (Morita *et al.*, 1987), ainsi que *Bassia latifolia* (Vaishya et Prasad, 1991).

2.7.1.2 Déchets de l'industrie agro-alimentaire

La production de produits alimentaires implique inévitablement la génération de sous-produits. En fait, la génération de sous-produits débute avec le traitement même des fruits de la récolte telle la préparation des céréales qui laissent des déchets comme les enveloppes de riz et de maïs, les coques d'avoine et les pailles ou bien encore la décortication des noix et graines où l'enveloppe protectrice est retirée et, enfin, la transformation de la canne à sucre où de grandes quantités de bagasse sont produites. Il y a également une production de déchets lors de l'usinage où le son est retiré afin de produire des grains blancs ou de la farine; où les pelures, cosses et noyaux sont enlevées des fruits et légumes et où les trimures de viandes et de poissons s'accumulent (Meunier, 2002).

Plusieurs sous-produits agro-alimentaires disponibles en grandes quantités ont donc été étudiés pour leur aptitude à adsorber les métaux. Par exemple, des travaux de recherche ont porté sur la capacité de fixation des métaux des écales d'arachides (Ferro-Garcia *et al.*, 1988 ; Randall *et al.*, 1975; 1978), des écales de cacao (Meunier *et al.*, 2003a,b,c, 2004), des noix de coco (Espinola *et al.*, 1998 ; Macchi *et al.*, 1986 ; Quek *et al.*, 1998), des coques de noisettes (Cimino *et al.*, 2000), des résidus de maïs (Bosinco *et al.*, 1996), de la pelure d'oignons (Kumar et Dara, 1980, 1982), des déchets de riz (Marshall *et al.*, 1993; Tiwari *et al.*, 1995 ; Khalid *et al.*, 1998), de la pulpe de betterave à sucre (Dronnet *et al.*, 1997), des résidus de transformation d'olives (Gharaibeh *et al.*, 1998), des feuilles de thé et de la poudre de café (Orhan et Buyukgungor, 1993), ainsi que des résidus de canola (Al-Asheh et Duvnjak, 1996).

2.7.1.3 Minéraux et résidus inorganiques

D'autres composés naturels comme les argiles et les minéraux possèdent de bonnes propriétés d'adsorption des métaux lourds. Ainsi, les zéolites, les silicates et les oxydes d'aluminium ont été utilisés pour enlever les métaux lourds dans les effluents industriels et pour immobiliser les métaux dans les sols pollués (Garcia-Sanchez *et al.*, 1999 ; Lothenbach *et al.*, 1997). Plusieurs chercheurs ont aussi utilisé des oxydes de fer pour adsorber les métaux lourds dans des effluents industriels ou des eaux usées (Benjamin *et al.*, 1996 ; Edwards et Benjamin, 1989 ; Mayenkar et Lagvankar, 1984). Divers autres matériaux inorganiques ont aussi été proposés pour la récupération des métaux en solution dont le gravier ou la brique broyée (Aziz et Smith, 1992),

les cendres volantes de bagasse (déchets ligneux de la canne à sucre) (Gupta *et al.*, 1998), les fibres de titane hydratée (Fuijiki *et al.*, 1985), le ciment Portland (Taguchi, 1986), l'hydrotalcite (Sood, 1988), le xanthate de cellulose (Tiravanti *et al.*, 1988) ou la lignite (Saleeva et Kydynov, 1989).

2.7.1.4 Autres déchets naturels et industriels

D'autres types de rejets ont été évalués pour adsorber les métaux lourds présents dans des effluents. Ainsi, les matériaux fibreux contenant de la kératine, comme la laine et les poils (ou cheveux), sont reconnus pour leur capacité à adsorber les ions métalliques lorsqu'ils sont dans leur état natif ou lorsqu'ils sont chimiquement modifiés (Kulkarni et Rane, 1980 ; Tan *et al.*, 1985).

De même, la chitine et le chitosan, des polymères naturels présents en grande quantité dans la paroi cellulaire de moisissures et dans les carapaces de crustacées, possèdent également d'excellentes propriétés de fixation des métaux (Maruca *et al.*, 1982 ; McKay *et al.*, 1989 ; Saucedo *et al.*, 1992, 1993; Guibal *et al.*, 1993).

2.7.2 Effet du pH sur l'adsorption des métaux

Plusieurs chercheurs ont démontré que la capacité de la MT à retenir les cations est dépendante du pH de la solution. Coupal et Lalancette (1976) ont rapporté qu'en milieu basique (pH > 8,5) la mousse n'est pas très stable alors qu'en milieu acide (pH < 3), les métaux sont libérés de la MT. Bel'Kevich *et al.* (1972) ont obtenu des résultats en accord avec ces observations. La relation entre la capacité d'échange de la MT et le pH est linéaire sur un intervalle de pH 3 à 8 et dévie grandement de la linéarité dans la région alcaline. Cependant, les études effectuées à l'INRS-ETE par Blais *et al.* (2002a, b) ont montré que la MT est très efficace pour l'enlèvement des métaux lourds des lixiviats de chaux usées d'incinérateurs municipaux. Le pH de ces lixiviats se situe en général entre 11,5 et 13,0. Des rendements d'enlèvement d'environ 99% ont été obtenus pour le Pb.

2.7.3 Traitements chimiques des adsorbants

Pour caractériser les changements se produisant lors d'un traitement à l'acide sulfurique de la MT, des spectres infrarouges ont été obtenus par Smith *et al.* (1978). Les bandes carbonyles à $1\ 730\text{ cm}^{-1}$ et $1\ 620\text{ cm}^{-1}$ augmentent significativement. Les spectres suggèrent qu'il se produise une oxydation et une sulfonation des sites. Cette conclusion est supportée par des analyses élémentaires des échantillons.

D'autres acides ont été essayés pour activer la MT; l'acide phosphorique, l'acide formique et l'acide nitrique par Smith *et al.* (1978). Le traitement à l'acide phosphorique augmente seulement la capacité effective du sodium de 50%. Les auteurs ont déterminé la capacité effective des métaux en passant une solution de chlorure de sodium au travers des colonnes étudiées. Après avoir rincé la colonne avec de l'eau distillée, l'effluent total de la colonne est titré. Les capacités sont déterminées en titrant les protons libérés. Alternativement, les ions retenus sur la colonne sont enlevés et quantifiés par polarimétrie. Les capacités effectives ne sont pas affectées par un traitement à l'acide formique. Les propriétés oxydantes de l'acide nitrique semblent trop fortes pour la matrice de la MT puisque cet acide peut décomposer la MT.

Lors des diverses études effectuées à l'INRS-ETE, différents traitements sur les adsorbants ont été testés comme le traitement acide (Blais *et al.*, 2003; Fiset *et al.*, 2002), la phosphorylation (Fiset *et al.*, 2002) et la phosphatation (Fiset *et al.*, 2002). De même, Blais *et al.* (2002a, b) et Hammy *et al.* (2001) ont effectué une comparaison de l'efficacité de la MT prétraitée et la MT n'ayant subi aucun prétraitement, pour fixer le Pb d'un lixiviat de chaux usées d'incinérateurs municipaux. Les résultats obtenus ont montré qu'il n'y a pas de différence appréciable dans les conditions testées.

2.7.4 Mécanismes de fixation des métaux sur les adsorbants

Les mécanismes selon lesquels les métaux sont adsorbés sur la MT sont matière à un véritable débat. Les diverses études réalisées ont abouti à plusieurs conclusions. Les variations des types de MT, la préparation de la MT, la méthodologie suivie ainsi que les métaux étudiés rendent la comparaison des résultats obtenus très ardue. Les hypothèses proposées incluent l'échange

d'ions, l'adsorption à la surface, la chimisorption, la complexation et l'adsorption-complexation (Brown *et al.*, 2000).

Le mécanisme prévalant le plus communément supposé est l'échange d'ions. L'humification de la MT produit les acides humiques et fulviques. Les métaux réagissent avec les groupements carboxyliques et phénoliques de ces acides en libérant des protons, ou avec leurs sites d'anions en déplaçant le métal existant, à un pH suffisamment élevé (Crist *et al.*, 1996). Après l'étude portant sur le Ni, Ho *et al.* (1995), ont noté que quand la concentration initiale augmente, le pH d'équilibre diminue. Ceci concorde avec les principes d'échange d'ions puisque plus les ions de nickel sont adsorbés sur la MT, plus il y a libération de protons et ainsi, diminution du pH. Wolf *et al.* (1977) discernent que l'augmentation de la concentration des ions Ca dans la MT accroît la sorption de certains métaux tels que le Pb, Cd, Cu et le Zn, alors que l'augmentation de la concentration des ions Ca dans la solution réduit la sorption. Brown (1993) a étudié 17 types de MT et a trouvé une forte corrélation entre la fraction totale échangeable de Ca, de Mn et de Fe dans la MT, et la capacité de sorption des métaux lourds.

D'autres études ont montré que la MT fixe les métaux par complexation, adsorption en surface et par chimisorption. Gosset *et al.* (1986) ont trouvé que, pour les cuvées de solutions de métaux étudiés, le nombre de protons libérés par cations fixés à la MT est toujours inférieur à 0,25. Ils ont conclu que dans de telles conditions, les réactions de complexation et d'adsorption en surface sont plus importantes que les réactions d'échange d'ions. Ho *et al.* (1995) ont étudié, en mode cuvée, la sorption du Ni sur de la MT et ont trouvé que les réactions de complexation et d'échange d'ions jouent un rôle important dans la sorption.

L'adsorption de surface (lien électrostatique) est un autre mécanisme selon lequel la MT adsorbe les ions métalliques. Ce mécanisme est une réaction de surface où les ions chargés positivement sont attirés par les sites de surface chargés négativement et ce, sans échange d'ions, ni d'électrons. L'adsorption augmente avec l'augmentation de la surface spécifique des substances organiques. La MT a une surface spécifique supérieure à $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, et est très poreuse (95%) (Asplund *et al.*, 1976).

Chen *et al.* (1990) ont étudié la fixation de la MT en utilisant une solution de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et ont trouvé que la quantité de Cu fixée est supérieure à la quantité des cations libérés, ce qui indique

qu'un mécanisme autre que l'échange d'ions est impliqué. Aussi, une quantité non négligeable de NO_3 a été fixée sur la MT révélant probablement qu'une quantité équivalente de Cu a été fixée sur la MT pour équilibrer la charge négative des ions fixés. Le mécanisme de cette sorption a été nommé adsorption - complexation. Le degré selon lequel chacun des mécanismes affecte la fixation du Cu dépend de la concentration initiale de cuivre, du pH et du type de la MT.

La chimisorption est un autre mécanisme qui est évidemment impliqué dans la fixation métal - MT, ce type d'adsorption est très fort et implique l'échange d'électrons et pas d'ions. Sharma et Forster (1993) ont étudié la sorption du Cr hexavalent sur la MT et ont prouvé que le processus est très efficace à faible pH et que la liaison MT - Cr est tellement forte qu'une solution de 1 M de NaOH ne peut pas libérer plus de 50% du métal total adsorbé.

En 1966, Ong et Swanson ont approfondi leur étude sur la théorie qui présume que l'acide humique est le premier responsable de la fixation des métaux sur la MT et sur la lignine. Leur étude a été centrée sur la fixation du Cu sur la MT et la lignine et a prouvé que l'acide humique extrait de la MT et de la lignine est capable de complexer le Cu en solution. Cependant, la sorption du Cu par la MT et la lignine desquels l'acide humique a été enlevé n'a pas diminué mais a augmenté au contraire. Ainsi, le processus d'adsorption ne peut être seulement expliqué par la formation des complexes avec l'acide humique. L'augmentation de la sorption du Cu par la MT et la lignine desquels l'acide humique a été extrait peut être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique dans la matière organique exposée à l'adsorption du métal. Ong et Swanson (1966) ont conclu que l'acide humique sous forme soluble est responsable de la fixation des métaux mais sous forme solide, il possède des propriétés différentes et peut jouer un rôle mineur dans le processus d'adsorption. En se basant sur toutes les recherches effectuées, il apparaît que la sorption sur la MT est régit par plusieurs mécanismes. Les mécanismes impliqués et leur degré d'importance dépendent du matériel et des méthodes utilisées.

2.7.5 Isothermes d'adsorption

L'accumulation de la matière à l'interface solide-liquide est à la base de la plupart des réactions en surface. L'adsorption est souvent un processus décrit en termes d'isothermes. Ces derniers représentent la relation entre la concentration d'une substance en solution et la quantité adsorbée

à une température constante. Les isothermes sont souvent utilisés pour établir la capacité d'adsorption d'un adsorbant.

La détermination de la capacité de fixation des métaux se fait dans des conditions expérimentales différentes d'un chercheur à l'autre. La capacité de fixation s'exprime en termes de quantité de métal adsorbé par unité de masse d'adsorbant utilisé (ex. mg métal g⁻¹ adsorbant).

2.7.5.1 Isotherme de Langmuir

D'après Stumm et Morgan (1996), la plus simple hypothèse en matière d'adsorption est que les sites d'adsorption « S », à la surface d'un solide deviennent occupé par l'adsorbat de la solution « M ». En supposant une stoechiométrie 1 : 1, on peut obtenir l'équation de Langmuir à partir de l'équilibre suivant :



Où « SM » représente l'adsorbat sur un site d'absorption. La constante d'équilibre pour la réaction [2] peut être représentée par la relation suivante :

$$[SM] / [S] [M] = b = \exp (-\Delta G^0 / RT) \quad [2]$$

Où « b » est la constante d'équilibre apparente de la réaction, « ΔG^0 » est la variation d'énergie libre standard pour la réaction, « R » est la constante des gaz parfaits et « T » est la température. En faisant l'hypothèse qu'il y a un nombre fini de sites d'absorption « S_T », l'expression ci-dessous peut alors être employée :

$$[ST] = [S] + [SM] \quad [3]$$

En combinant les équations [2] et [3], on obtient alors la relation mathématique suivante :

$$[SM] = b ST [M] / (1 + b [M]) \quad [4]$$

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

$$q = [S] / \text{masse d'adsorbant} \quad [5]$$

$$q_{\max} = [ST] / \text{masse d'adsorbant} \quad [6]$$

On obtient l'expression générale de l'équation de Langmuir :

$$q = q_{\max} b [M] / (1 + b [M]) \quad [7]$$

Les conditions pour la validité de cet isotherme d'adsorption sont les suivantes :

- L'équilibre s'établit jusqu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites d'adsorption sont équivalents et la surface est uniforme ;
- L'adsorption d'une molécule à un site donné est indépendante de l'occupation des sites voisins.

Le principal inconvénient associé à ce modèle est qu'il ne s'applique qu'à des milieux de même force ionique, pH et concentrations des ligands. Il fait l'hypothèse qu'il y a un seul type de sites d'adsorption, ce qui n'est toujours pas le cas. L'équation [7] indique que « q » approche « q_{\max} » asymptotiquement lorsque la concentration à l'équilibre du métal tend vers l'infini. L'équation [7] peut également s'écrire sous forme linéaire :

$$1/q = 1 / q_{\max} + 1 / (b q_{\max} [M]) \quad [8]$$

Selon l'équation [8], l'ordonnée à l'origine permet de calculer « q_{\max} » et la pente permet de déterminer la constante d'équilibre « b ».

2.7.5.2 Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich, également largement utilisé pour décrire l'adsorption des métaux sur des matières végétales, est un modèle empirique dont la représentation mathématique est la suivante :

$$q = m [M]^n \quad [9]$$

Où « q » est la quantité d'adsorbat associé à l'adsorbant, « m » réfère à la constante de Freundlich qui est liée à la force de liaison, « M » est la concentration totale de l'adsorbat en

solution, « n » est la mesure de la non linéarité impliquée due à la distribution des forces de liaisons. L'équation est applicable pour des solides présentant plusieurs types de sites d'adsorption et est également généralement utilisable pour des solides ayant une surface hétérogène. Lorsque $n=1$, tous les sites sont semblables et l'isotherme de Freundlich se ramène à un isotherme de Langmuir pour lequel $q_{\max} \rightarrow \infty$.

2.7.6 Études portant sur l'adsorption du chrome

Selon le Ministère des Approvisionnements et Services du Canada (1994), le Cr(III) forme des oxydes, des hydroxydes et des phosphates hautement insolubles et ainsi il peut être adsorbé par les matières en suspension. Donc, le Cr(III) dissous après adsorption est éliminé rapidement des eaux de surface par l'intermédiaire des matières particulaires (Cranston et Murray, 1978). Cependant le Cr(III) peut aussi former des complexes stables avec beaucoup de ligands organiques et inorganiques en solution ou en dispersion colloïdale.

Le Cr(VI) rejeté dans les eaux de surface aérobies est sous forme d'espèces ioniques solubles (Rai *et al.* 1989). Toutefois, des agents réducteurs comme le Fe II, l'acide fulvique, les protéines, etc. peuvent transformer le Cr(VI) dissous en Cr(III) (Nriagu *et al.*, 1993). Le Cr(VI) peut être aussi absorbé en petites quantités par le plancton est libéré sous forme de Cr(III) en eaux plus profondes pauvres en oxygène (Beaubien, 1993).

Certains travaux de recherche, ont montrés que les sciures de *Mangifera indica* traitées avec un sel de phosphate (24 h avec 0,1 M Na_2HPO_4) sont très efficaces pour l'enlèvement du Cr(VI) (Ajmal *et al.* 1996). Ainsi, une capacité de fixation maximale de 10 mg de Cr(VI) g^{-1} (0,192 mmole Cr(VI) g^{-1}) d'adsorbant (sciures < 0,246 mm) a été obtenue.

L'adsorption du Cr(VI) sur des sciures de *Abies magnifica* a pour sa part été étudiée par Bryant *et al.* (1992) à des pH se situant entre 4,0 et 8,0. Une capacité maximale d'adsorption (q_{\max} , isotherme de Langmuir) de 10,1 mg Cr(VI) g^{-1} (0,194 mmole Cr(VI) g^{-1}) de sciures a été mesurée à un pH de 4,0 (Fiset, 2001).

L'adsorption de Cd(II), Cr(III) et Pb(II) sur des sciures de bois a été examinée par Bhargava *et al.* (1987) avec différentes concentrations d'adsorbants (1 à 50 g L^{-1} de sciures) et d'ions

métalliques (1 à 50 mg L⁻¹). Les valeurs maximales de capacité d'adsorption ont été obtenues pour les essais menés en présence de 50 g L⁻¹ de sciures et avec des teneurs initiales de 1 mg métaux L⁻¹. Dans ces conditions, 94, 97 et 85% du chrome, du plomb et du cadmium ont été respectivement enlevés (Fiset, 2001).

Les travaux de Ajmal *et al.* (1996) concernant l'adsorption du Cr(VI) (C_i= 40 mg Cr L⁻¹) par les sciures de *Magna indica* (20 g L⁻¹) traitées au phosphate (24 h avec 0,1 M Na₂HPO₄) ont montré une adsorption maximale de 100%, après 24 h de temps de contact à pH ≤ 2 et ce, pour une gamme de pH qui s'étale sur une plage de 1,5 à 9,0. Cette hausse de la capacité de fixation du Cr(VI) avec la baisse du pH a également été observée par Bryant *et al.* (1992) dans le cas des sciures de *Abies magnifica* (80 g L⁻¹ de sciures) testées à des pH se situant entre 4,0 et 8,0.

2.8. OBJECTIF DE RECHERCHE

La présence du chrome dans l'environnement peut être nuisible pour plusieurs espèces vivantes. Les eaux usées des tanneries qui contiennent du chrome sont considérées comme problématiques et présentent un risque potentiel pour l'environnement, surtout que l'estimation de la stabilité du chrome peut atteindre 50 ans, et que le chrome peut migrer vers des sites éloignés de la source de contamination. L'élimination du chrome des eaux usées des tanneries est un sujet très important pour l'être humain et pour l'environnement. L'utilisation d'un adsorbant disponible à faible coût est une voie prometteuse pour l'adsorption du chrome des eaux usées de tanneries. Notre projet de recherche a donc pour principal objectif d'évaluer et d'optimiser l'utilisation de différents types de boues comme matériau adsorbant du chrome contenu dans les eaux usées produites par une tannerie. L'utilisation des boues comme adsorbants rendrait cette technologie potentiellement viable d'un point de vue économique.

3. DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE

3.1. ÉCHANTILLONAGE DES BOUES D'ÉPURATION ET DES EAUX USÉES

Les boues utilisées comme matériaux naturels adsorbants ont été prélevées dans des stations d'épuration d'eaux usées. Les boues primaires (BP), secondaires (BS) et mixtes (BM) proviennent de la station d'épuration des eaux usées municipales de la ville de Québec. Les boues biologiques secondaires sont issues d'un système de traitement par biofiltration aérobie (procédé Biodrof). Les boues mixtes (BM) résultent du mélange à la station des boues primaires (BP) et des boues secondaires (BS). Les boues agro-alimentaires (BA) proviennent de la station d'épuration des eaux de l'industrie d'amidon ADM Ogilvie (Candiac, Québec). Ces boues ont été produites par un système de traitement biologique. Toutes ces boues liquides ont été placées dans des contenants en polyéthylène de 25 L. Avant d'être utilisées comme matériaux adsorbants, les boues liquides ont été concentrées par centrifugation (Sorvall, RC 5C+, rotor SA600) à 15 000 rotations par minute (rpm) ($32\,583 \times g$) pendant 30 min, puis ont été conservées à 4°C jusqu'à leur utilisation.

Les boues physico-chimiques (BC) préalablement déshydratées sur une unité de filtre-presse ont été prélevées à la station d'épuration des eaux usées de la ville de Montréal. Les boues sont issues du traitement des eaux usées par un procédé physico-chimique faisant appel à l'ajout de sulfate d'aluminium (alun). Les boues ont été placées dans un récipient en polyéthylène et ont été conservées à 4°C jusqu'à leur utilisation.

Les eaux usées ont été prélevées à l'usine de traitement des eaux de la tannerie des Ruisseaux (Rivière-du-Loup, Québec, Canada). Les eaux ont été placées dans des contenants en polyéthylène de 25 L et ont été conservées à 4°C jusqu'à leur utilisation.

3.2. ESSAIS D'ADSORPTION AVEC DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES

Tous les essais d'adsorption avec les solutions synthétiques ont été réalisés avec des volumes de 100 mL de solutions préparées par addition de nitrate de chrome ($\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, Fisher Scientifique, No. C331, Lot No. 715447) dans l'eau déminéralisée. Le pH des solutions

synthétiques a été ajusté initialement par un ajout de solutions de H_2SO_4 (2N M) et de NaOH (2N M). Les essais ont été effectués dans des fioles d'Erlenmeyer en verre de 500 mL de capacité, lesquelles ont été agitées à l'aide d'un incubateur-agitateur gyrateur (New Brunswick Scientific Co., Inc., modèle G25, Edison, New Jersey) maintenu sous une agitation de 150 rotations par minute (rpm) et à une température de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Après ajout de la quantité désirée de l'adsorbant (ces adsorbants liquides ont été centrifugés à 15 000 rpm, et juste la partie solide a été retenue et utilisée comme adsorbant), des prélèvements de 25 mL ont été effectués à différents temps et les échantillons ont été centrifugés ($32\,583 \times g$) pendant 30 min, puis acidifiés avec une matrice de 5% ($v\ v^{-1}$) HCl. Tous les essais ont été réalisés en triplicata.

3.2.1 Étude de l'effet du type de boues et de la concentration d'adsorbant

Lors de ces essais, une solution synthétique contenant $112\ \text{mg Cr(III)}\ \text{L}^{-1}$ et ajustée à $\text{pH}_i = 3,2$ a été utilisée en présence de différentes concentrations (2, 5, 10, 15, 20 et $30\ \text{g ST L}^{-1}$) d'adsorbant. Ces expériences ont été répétées en utilisant les cinq différents types de boues (BP, BS, BM, BC et BA). Ces essais se sont déroulés sur une période de 24 h avec des prélèvements effectués aux temps 0, 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 12 et 24 h.

3.2.2 Étude cinétique d'adsorption du chrome

Une série d'essais cinétiques a été effectuée avec une solution synthétique contenant $100\ \text{mg Cr(III)}\ \text{L}^{-1}$, ajustée à $\text{pH}_i = 3,2$ et en présence de différentes concentrations de boues biologiques secondaires (BS) (2, 5, 10, 15, 20 et $30\ \text{g ST L}^{-1}$). Ces essais se sont déroulés sur une période de 120 min, avec des échantillonnages aux temps suivants : 0, 15, 30, 45, 60, 90 et 120 min.

3.2.3 Étude de l'effet du pH

L'effet du pH sur l'adsorption du chrome a été étudié avec des solutions synthétiques ajustées après l'ajout des solides totaux à différents pH initiaux ($\text{pH}_i = 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0, 7,0, 8,0$ et $9,0$) et contenant une concentration fixe de $160\ \text{mg Cr(III)}\ \text{L}^{-1}$. Une concentration d'adsorbant de $5\ \text{g ST L}^{-1}$ de boues biologiques secondaires (BS) a été utilisée lors de ces essais d'une durée de 120 min. Des prélèvements ont été effectués aux temps suivants : 0, 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min.

3.2.4 Étude de l'effet de la concentration initiale de chrome

L'effet de la concentration initiale de chrome a été étudié avec des solutions synthétiques contenant différentes concentrations de chrome (20, 70, 120, 170, 220, 270 et 320 mg Cr(III) L⁻¹). Une concentration d'adsorbant de 5 g ST L⁻¹ de boues biologiques secondaires (BS) a été utilisée lors de ces expérimentations. Des prélèvements ont été effectués aux temps suivants : 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min.

3.3. ESSAIS D'ADSORPTION AVEC DES EAUX USÉES DE TANNERIES

Les essais d'adsorption avec les eaux usées de tannerie ont été réalisés avec des volumes de 100 mL placés dans des fioles d'Erlenmeyer en verre de 500 mL de capacité, lesquelles ont été agitées à 150 rpm pendant 120 min et à une température de 25 ± 1°C. Une concentration d'adsorbant de 5 g ST L⁻¹ de boues biologiques secondaires (BS) a été utilisée lors de ces expérimentations. Des prélèvements de 25 mL ont été effectués à différents temps (t = 5, 10, 15, 30, 60, 90 et 120 min) et les échantillons ont été centrifugés (32 583 x g) pendant 30 min, puis acidifiés avec une matrice de 5% (v v⁻¹) HCl. Ces essais ont été réalisés en triplicata.

3.4. MESURES ANALYTIQUES

3.4.1 Lecture du pH

Le pH a été déterminé à l'aide d'un pH-mètre digital Fisher Accumet 915 équipé d'une électrode Canlab à référence interne Ag/AgCl et d'une double jonction de verre. Pour les lectures de pH, le pH mètre a été étalonné régulièrement à pH 2,0, 4,0 et 7,0.

3.4.2 Métaux et éléments

Les métaux et éléments en solution (Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, S, V et Zn) ont été mesurés par spectrophotométrie à émission de plasma induit (ICP-AES) avec un appareil ICP Varian (modèle Spectra AA 20). Une matrice de 5% (v v⁻¹) HCl a été utilisée pour la préservation des échantillons solubles.

3.4.3 Digestion des boues et des eaux usées

Les différentes boues utilisées dans cette étude ont été digérées en milieu acide (HNO_3 , HClO_4 , HF et HCl) selon la méthode No. DIG 020.1-1 du Ministère de l'Environnement du Québec (MENVIQ, 1985). Des échantillons solides PACS II (sédiments portuaires) certifiés au Canada ont été digérés en parallèle afin de s'assurer du bon déroulement de cette procédure.

Les eaux usées de tannerie ont été filtrées sur une membrane Whatman No. 4. Des volumes de 25 mL d'échantillons non filtrés et filtrés ont ensuite été digérés par la technique décrite précédemment. Finalement, les digestats de boues et des eaux usées ont été conservés dans une matrice de 5% (v v^{-1}) HCl avant leur analyse par ICP-AES.

4. RÉSULTATS ET DISCUSSION

4.1. CARACTÉRISTIQUES DES EAUX USÉES DE TANNERIES

Le Tableau 3 présente les caractéristiques physico-chimique des eaux usées de la tannerie des Ruisseaux (Rivière du Loup, Québec) sous trois états (filtrée avant stockage, non filtrée avant stockage et non filtrée après stockage dans une chambre froide de 4°C). Ces résultats montrent que les eaux usées de la tannerie présentent des concentrations élevées en Cr, Al, Ca, Mg, Na, et S. ces concentrations sont beaucoup plus élevées dans les eaux non filtrées avant stockage que dans les eaux non filtrées après stockage et eaux filtrées avant stockage. La période de stockage semble être parmi les paramètres importants de précipitation d'une partie des métaux initialement présents dans cet effluent. D'autre part il est probable qu'une décantation des métaux précipités dans les contenants de stockage peut aussi expliquer ce phénomène.

4.2. CARACTÉRISTIQUES DES BOUES D'ÉPURATION

Le Tableau 4 présente les teneurs en métaux dans les différents types de boues d'épuration utilisés comme des adsorbants lors de cette étude. Les boues d'épuration sont fortement concentrées en aluminium, calcium, magnésium et sodium. Par contre, les concentrations en cadmium, chrome, cuivre, manganèse, nickel, plomb et zinc sont initialement faibles. Il est tout à fait normal de retrouver de faibles concentrations de métaux toxiques, puisqu'il s'agit de boues d'épuration principalement d'origine domestique.

Tableau 3 Caractéristiques physico-chimiques des eaux usées de la tannerie des Ruisseaux (Rivière-du-Loup, Québec)

Paramètres	Unités	Eau filtrée, avant stockage	Eau non-filtrée, avant stockage	Eau non-filtrée, après stockage
pH	-	4,45 ± 1,48	4,22 ± 1,41	3,94 ± 1,31
Al	mg L ⁻¹	4,72 ± 0,33	69,7 ± 1,48	46,5 ± 5,63
As	mg L ⁻¹	0,02 ± 0,02	0,07 ± 0,03	0,03 ± 0,01
B	mg L ⁻¹	0,64 ± 0,24	0,71 ± 0,03	0,42 ± 0,13
Ca	mg L ⁻¹	196 ± 8	194 ± 8	209 ± 1
Cd	mg L ⁻¹	0,001 ± 0,001	0,004 ± 0,003	0,0004 ± 0,0001
Co	mg L ⁻¹	0,03 ± 0,03	0,09 ± 0,01	0,06 ± 0,01
Cr	mg L ⁻¹	116 ± 8	341 ± 19	143 ± 3
Cu	mg L ⁻¹	0,04 ± 0,01	1,54 ± 0,95	0,06 ± 0,01
K	mg L ⁻¹	10,1 ± 0,5	15,1 ± 1,6	8,08 ± 1,48
Mg	mg L ⁻¹	535 ± 107	584 ± 48	437 ± 5
Mn	mg L ⁻¹	0,71 ± 0,23	1,25 ± 0,69	0,65 ± 0,04
Mo	mg L ⁻¹	0,02 ± 0,01	0,06 ± 0,02	0,005 ± 0,001
Na	mg L ⁻¹	4940 ± 360	5240 ± 720	4170 ± 50
Ni	mg L ⁻¹	0,19 ± 0,06	0,24 ± 0,14	0,13 ± 0,03
P	mg L ⁻¹	1,23 ± 0,32	6,41 ± 1,51	1,04 ± 0,07
Pb	mg L ⁻¹	0,13 ± 0,09	0,45 ± 0,06	0,05 ± 0,01
S	mg L ⁻¹	2130 ± 140	2430 ± 220	1600 ± 150
V	mg L ⁻¹	2,66 ± 1,52	2,61 ± 1,04	1,43 ± 0,07
Zn	mg L ⁻¹	1,51 ± 0,49	3,65 ± 1,42	2,03 ± 0,68

Tableau 4 Teneurs (mg kg^{-1} b.s) initiales en métaux dans les différents types de boues d'épuration utilisés lors de cette étude

Métaux	Type de boues (mg / kg b.s.)				
	BP	BS	BM	BC	BA
Al	13200 ± 2100	24700 ± 3700	38200 ± 4600	62100 ± 6000	6650 ± 490
As	3 ± 1	6 ± 1	7 ± 2	5 ± 1	1 ± 1
B	18 ± 3	26 ± 5	29 ± 1	37 ± 1	4 ± 1
Ca	20000 ± 2300	22200 ± 3000	32200 ± 3200	16500 ± 5800	33100 ± 1900
Cd	0.6 ± 0.3	1 ± 2	2 ± 1	1 ± 1	0.4 ± 0.1
Co	3 ± 3	4 ± 1	7 ± 1	8 ± 7	2 ± 1
Cr	32 ± 6	111 ± 4	112 ± 7	51 ± 3	31 ± 4
Cu	1020 ± 50	231 ± 57	302 ± 54	212 ± 5	69 ± 4
K	4910 ± 690	6660 ± 2430	11500 ± 3700	8310 ± 1430	7890 ± 500
Mg	3330 ± 1310	4820 ± 610	6610 ± 2680	6440 ± 2360	4340 ± 160
Mn	121 ± 26	153 ± 2	261 ± 4	953 ± 5	201 ± 13
Mo	3 ± 2	4 ± 4	6 ± 4	5 ± 1	2 ± 1
Na	11200 ± 1000	4930 ± 1130	8240 ± 2960	6750 ± 1250	11900 ± 1500
Ni	31 ± 4	33 ± 5	51 ± 3	42 ± 11	16 ± 2
P	5220 ± 910	18200 ± 3900	13700 ± 3500	25900 ± 3000	24700 ± 1500
Pb	122 ± 4	111 ± 7	192 ± 5	23 ± 4	17 ± 3
S	4450 ± 1430	5530 ± 2030	6130 ± 5540	7710 ± 1630	n.d.
V	25 ± 03	131 ± 41	101 ± 3	203 ± 6	48 ± 2
Zn	504 ± 24	411 ± 9	732 ± 2	401 ± 13	177 ± 9

Pour ce qui est des normes de valorisation agricole, les contaminants chimiques regroupent notamment les métaux, comme le cadmium, et d'autres éléments traces inorganiques, comme le sélénium, ainsi que des contaminants organiques, comme les dioxines et les furannes. La présence excessive de ces contaminants chimiques peut donner lieu à des phénomènes de toxicité pour les plantes, les animaux ou les humains.

Toutefois, certains contaminants comme le cuivre, le cobalt, le molybdène et le zinc sont en fait des oligo-éléments utiles aux plantes. Tout comme l'azote et le phosphore, leur présence dans les matières résiduelles fertilisante « MRF » est généralement utile, tant qu'on évite les surdoses. D'ailleurs, même s'ils ont aussi le statut de contaminant, l'azote et le phosphore sont gérés en fonction de la dose d'épandage. Le Tableau 5 présente les teneurs limites environnementales pour les éléments contaminants que peuvent contenir les MRF.

Tableau 5 Teneurs limites en contaminants (Tiré du Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes, Direction du milieu rural, Environnement Québec, 2004)

Contaminants	unités	Teneurs limites
Arsenic (As)	mg kg ⁻¹ (b.s)	13
Cobalt (Co)	mg kg ⁻¹ (b.s)	34
Chrome (Cr)	mg kg ⁻¹ (b.s)	210
Cuivre (Cu)	mg kg ⁻¹ (b.s)	400
Molybdène (Mo)	mg kg ⁻¹ (b.s)	5,0
Nickel (Ni)	mg kg ⁻¹ (b.s)	62
Sélénium (Se)	mg kg ⁻¹ (b.s)	2,0
Zinc (Zn)	mg kg ⁻¹ (b.s)	700
Cadmium (Cd)	mg kg ⁻¹ (b.s)	3,0
Mercure (Hg)	mg kg ⁻¹ (b.s)	0,8
Plomb (Pb)	mg kg ⁻¹ (b.s)	150
Dioxines et furannes	ng kg ⁻¹ (b.s)	17

4.3. ADSORPTION DU CHROME SUR LES BOUES PRIMAIRES (BP)

La Figure 1 montre l'adsorption du chrome dans la solution synthétique ayant une concentration initiale en chrome égale à 112 mg L^{-1} et, après une durée de 24 h à une température égale à 25°C , ainsi qu'en présence de différentes concentrations de boues primaires. En effet, pour une concentration de 5 g L^{-1} de solides, le pourcentage d'enlèvement du chrome en présence de boues primaires est de 45%. L'augmentation de la concentration de solides à 10 g L^{-1} entraîne une augmentation du pourcentage d'enlèvement du chrome à 97%. Ces résultats amènent à déduire que pour une faible concentration en solides, il est possible que les sites disponibles pour la fixation du chrome soient tous occupés et donc qu'il n'y ait plus de place disponible pour le chrome restant en solution synthétique. Plus on augmente la concentration en solides, plus on augmente le nombre de sites libres pour adsorber le chrome. On peut également déduire que l'équilibre est atteint après environ 2 h.

Le Tableau 6 confirme les résultats de la Figure 1. Dans ce tableau, parmi les paramètres présentés, il y a la quantité adsorbée de chrome sur les différentes sortes de boues. Cette quantité d'adsorption (q) du chrome a été calculée selon le modèle de Langmuir dont l'équation est la suivante :

$$q = ([Cr_i] - [Cr_f]) / [ST] \quad [10]$$

Dont :

q : Quantité de chrome adsorbée sur les boues (mg Cr g^{-1} boue sèche);

Cr_i : Concentration initiale de chrome (mg Cr L^{-1});

Cr_f : Concentration finale de chrome (mg Cr L^{-1});

ST : Concentration initiale d'adsorbant (g L^{-1}).

Selon cette équation, on peut constater que d'après les calculs, l'augmentation de la quantité adsorbée (q) de chrome est proportionnelle à la quantité de solide totaux ajoutée. Cependant,

l'analyse du Tableau 6 démontre que cette tendance est inversée à partir d'une concentration en solide totaux supérieure ou égale à 15 g L⁻¹.

D'autre part, le pH initial de la solution synthétique augmente au fur et à mesure que la concentration en solides augmente, contrairement à la concentration finale de chrome dans cette solution.

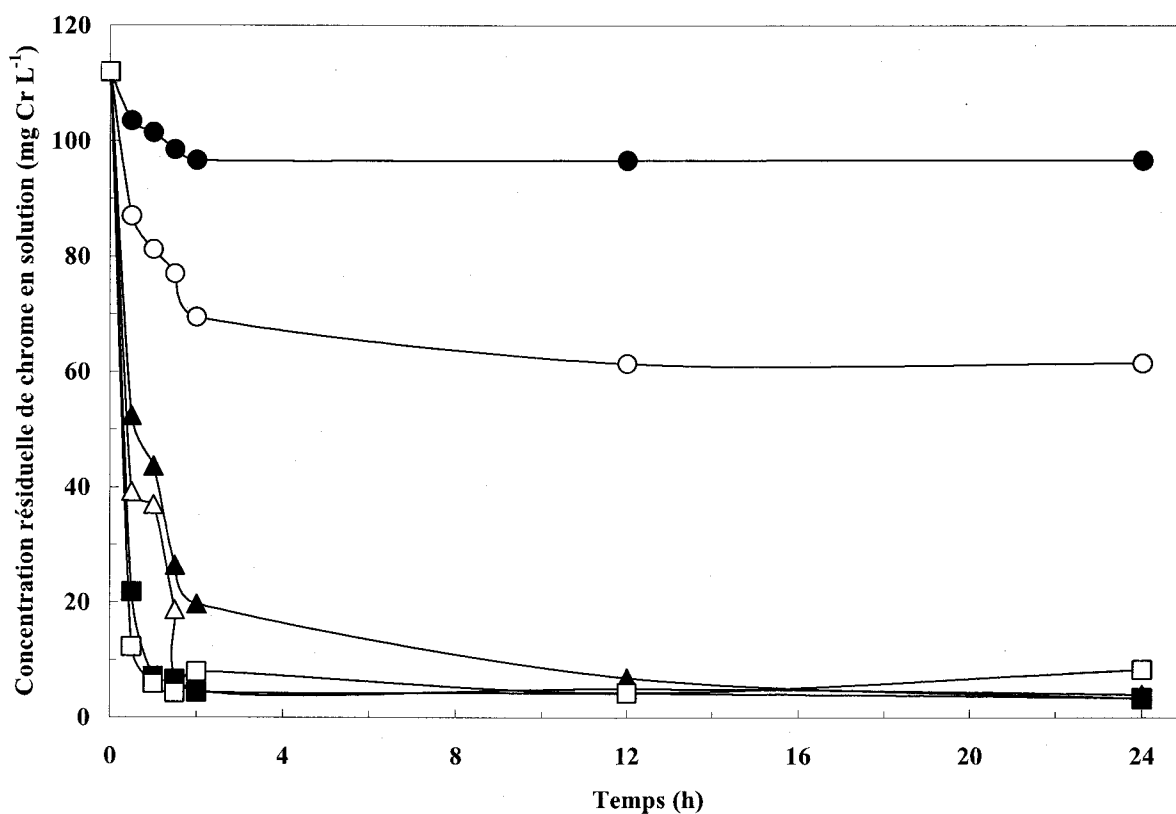


Figure 1 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) à 25°C et en présence de différentes concentrations de boues primaires. Symboles: (●) 2 g ST L^{-1} , (○) 5 g ST L^{-1} , (▲) 10 g ST L^{-1} , (△) 15 g ST L^{-1} , (■) 20 g ST L^{-1} , (□) 30 g ST L^{-1}

Tableau 6 Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues primaires

ST (g L^{-1})	pH_f	q ($\text{mg Cr g}^{-1} \text{ b.s}$)	$[Cr]_f$ (mg Cr L^{-1})	Enlèvement (%)
2	$3,77 \pm 0,10$	$7,65 \pm 0,08$	$96,6 \pm 1,9$	$13,7 \pm 0,3$
5	$4,20 \pm 0,29$	$10,1 \pm 0,2$	$61,5 \pm 1,3$	$45,1 \pm 0,1$
10	$4,61 \pm 0,01$	$10,9 \pm 0,1$	$3,31 \pm 0,03$	$97,1 \pm 0,2$
15	$4,60 \pm 0,05$	$7,20 \pm 0,44$	$4,01 \pm 0,06$	$96,4 \pm 0,1$
20	$4,60 \pm 0,41$	$5,43 \pm 0,18$	$3,44 \pm 1,17$	$96,9 \pm 0,2$
30	$4,91 \pm 1,25$	$3,46 \pm 0,13$	$8,32 \pm 0,49$	$92,6 \pm 0,2$

4.4. ADSORPTION DU CHROME SUR LES BOUES SECONDAIRES (BS)

La Figure 2 présente la variation de la concentration de chrome en fonction du temps, lors de son adsorption sur différentes concentrations de boues secondaires. Le temps d'équilibre est sensiblement le même pour les différentes concentrations de boues secondaires. Cet équilibre est atteint, après environ 2 h. On remarque aussi que pour une concentration de 5 g L^{-1} de solides, le pourcentage d'enlèvement du chrome sur les boues secondaires est de 53%, alors que pour une concentration de 10 g L^{-1} de solides, le pourcentage d'enlèvement du chrome est de 97%.

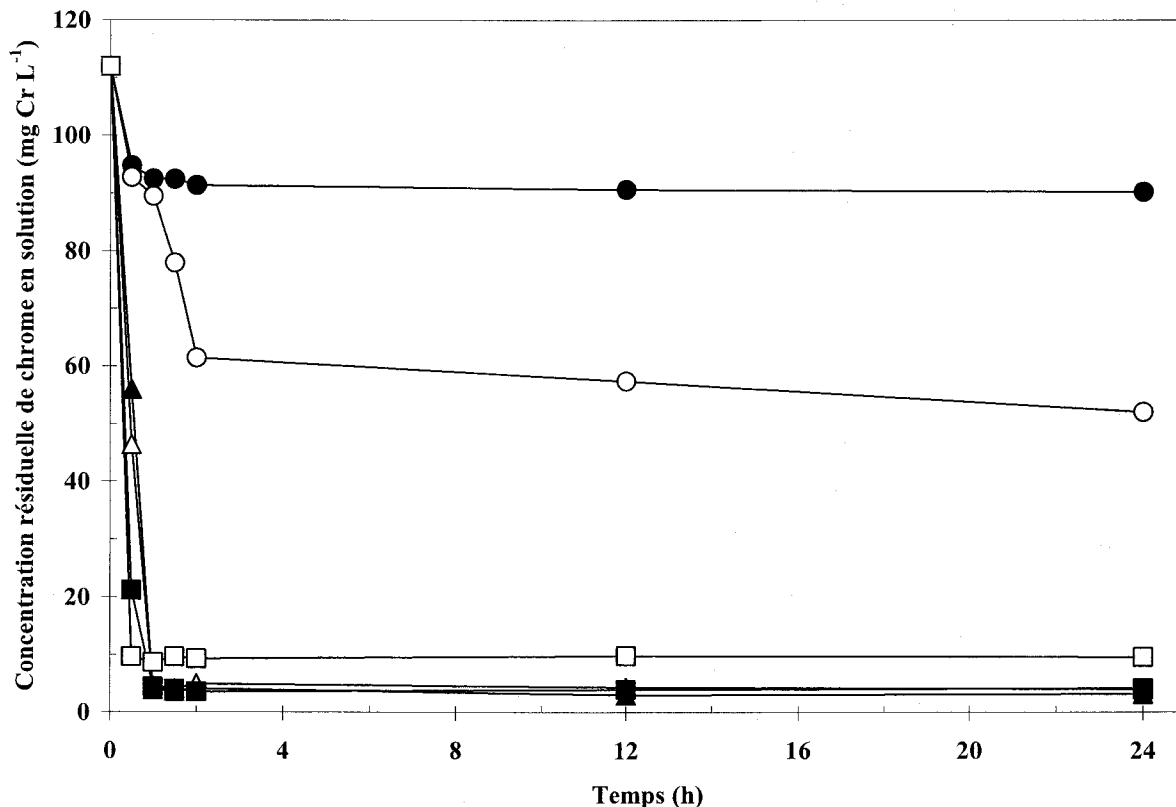


Figure 2 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) à 25°C et en présence de différentes concentrations de boues secondaires. Symboles: (●) 2 g ST L^{-1} , (○) 5 g ST L^{-1} , (▲) 10 g ST L^{-1} , (Δ) 15 g ST L^{-1} , (■) 20 g ST L^{-1} , (□) 30 g ST L^{-1}

Le Tableau 7 confirme les résultats de la Figure 2. Avec une concentration de 10 g L^{-1} en solides, presque tout le chrome de la solution synthétique est adsorbé. Le pH_i de la solution synthétique augmente au fur et à mesure que la concentration en solides augmente.

Tableau 7 Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues secondaires

ST (g L^{-1})	pH_i	q ($\text{mg Cr g}^{-1} \text{ b.s.}$)	$[\text{Cr}]_f$ (mg Cr L^{-1})	Enlèvement (%)
2	$3,39 \pm 0,10$	$10,9 \pm 3,4$	$90,2 \pm 1,0$	$19,5 \pm 0,3$
5	$3,30 \pm 0,01$	$12,0 \pm 1,2$	$52,0 \pm 3,5$	$53,6 \pm 0,2$
10	$4,55 \pm 0,01$	$11,0 \pm 2,7$	$1,21 \pm 1,25$	$97 \pm 0,1$
15	$4,25 \pm 0,03$	$7,42 \pm 3,42$	$0,71 \pm 0,43$	$96,4 \pm 0,4$
20	$4,66 \pm 0,07$	$5,52 \pm 3,56$	$1,54 \pm 1,01$	$96,2 \pm 0,7$
30	$4,71 \pm 0,04$	$3,64 \pm 1,82$	$2,56 \pm 1,22$	$91,46 \pm 0,4$

4.5. ADSORPTION DU CHROME SUR LES BOUES MIXTES (BM)

La Figure 3 présente une variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique par différentes concentrations de boues mixtes, durant une période de 24 h. Ces résultats montrent que l'adsorption s'effectue dès les deux premières heures. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus lorsque la concentration en solides totaux est supérieure à 10 g L⁻¹. Dans ces cas, presque 100% du chrome est adsorbé.

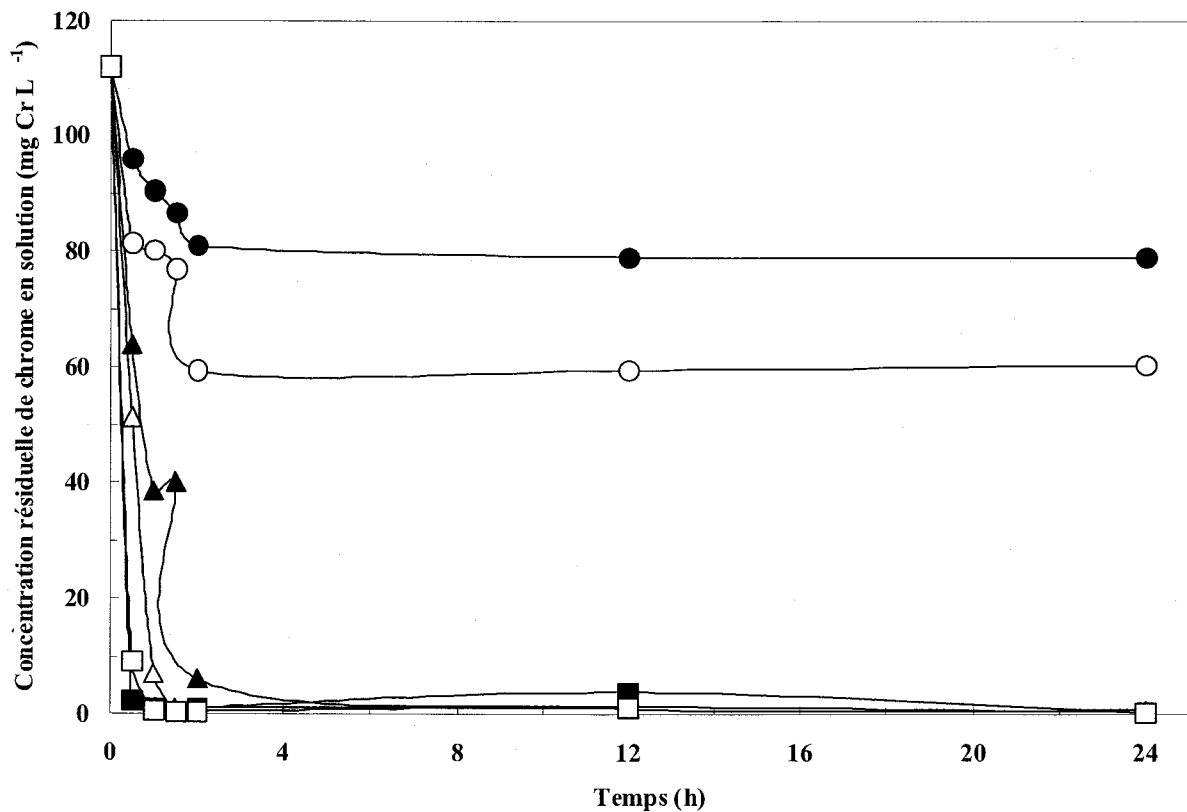


Figure 3 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) à 25°C et en présence de différentes concentrations de boues mixtes. Symboles: (●) 2 g ST L⁻¹, (○) 5 g ST L⁻¹, (▲) 10 g ST L⁻¹, (△) 15 g ST L⁻¹, (■) 20 g ST L⁻¹, (□) 30 g ST L⁻¹

Le Tableau 8 montre qu'il n'y a pas un grand changement du pH_i de la solution synthétique au fur et à mesure que la concentration en solides augmente. On note aussi que plus la concentration de solides augmente, plus le pourcentage d'enlèvement du chrome augmente. Il atteint presque 100% à une concentration en solides égale à 10 g L^{-1} . Cependant, on observe que la quantité de chrome adsorbée sur les boues mixtes diminue à fur et à mesure que la concentration en solides totaux augmente.

Tableau 8 Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues mixtes

ST (g L^{-1})	pH_i	q ($\text{mg Cr g}^{-1} \text{ b.s.}$)	$[\text{Cr}]_f$ (mg Cr L^{-1})	Enlèvement (%)
2	$4,00 \pm 0,02$	$16,5 \pm 0,3$	$79,1 \pm 3,0$	$29,4 \pm 0,8$
5	$4,24 \pm 0,03$	$10,3 \pm 0,2$	$60,5 \pm 5,8$	$45,9 \pm 2,4$
10	$4,44 \pm 0,06$	$11,1 \pm 0,1$	$0,70 \pm 0,21$	$99,3 \pm 0,5$
15	$4,68 \pm 0,03$	$7,44 \pm 0,05$	$0,41 \pm 0,53$	$99,6 \pm 5,4$
20	$4,70 \pm 0,01$	$5,58 \pm 0,18$	$0,40 \pm 0,44$	$99,6 \pm 0,5$
30	$4,89 \pm 0,28$	$3,72 \pm 0,63$	$0,40 \pm 0,31$	$99,6 \pm 0,4$

4.6. ADSORPTION DU CHROME SUR LES BOUES PHYSICO-CHIMIQUES (BC)

La Figure 4 montre l'adsorption du chrome de la solution synthétique ayant une concentration initiale en chrome égale à 112 mg L^{-1} , après une durée de 24 h à une température égale à 25°C et en présence de différentes concentrations de boues physico-chimiques. Pour une concentration de 2 g L^{-1} de solides, le pourcentage d'enlèvement du chrome en présence d'une boue physico-chimique est de 46%. L'augmentation de la concentration de solides à 5 g L^{-1} entraîne une augmentation du pourcentage d'enlèvement du chrome à 97%. Ces résultats amènent à déduire que pour une faible concentration en solides, il n'y ait plus de place disponible pour le chrome restant en solution synthétique. Plus on augmente la concentration en solides, plus on augmente le nombre de sites fonctionnels pour adsorber le chrome. Tel que précédemment, on peut également déduire que l'équilibre est atteint après environ 2 h.

Le Tableau 9 indique que le pH_i de la solution synthétique augmente au fur et à mesure que la concentration en solides augmente. De même, presque 97% du chrome est adsorbé à une concentration de solides égale à 5 g L^{-1} . Comme il a été observé lors de nos travaux avec les boues mixtes, l'analyse des résultats en utilisant les boues physico-chimiques démontre que la quantité de chrome adsorbée sur ces boues est non proportionnelle à la quantité de boues solides ajoutée. En effet plus la quantité de solide totaux augmente moins la quantité adsorbée de chrome est importante, et ceci comme précédemment annoncé à partir d'une concentration de 5 g L^{-1} de ST.

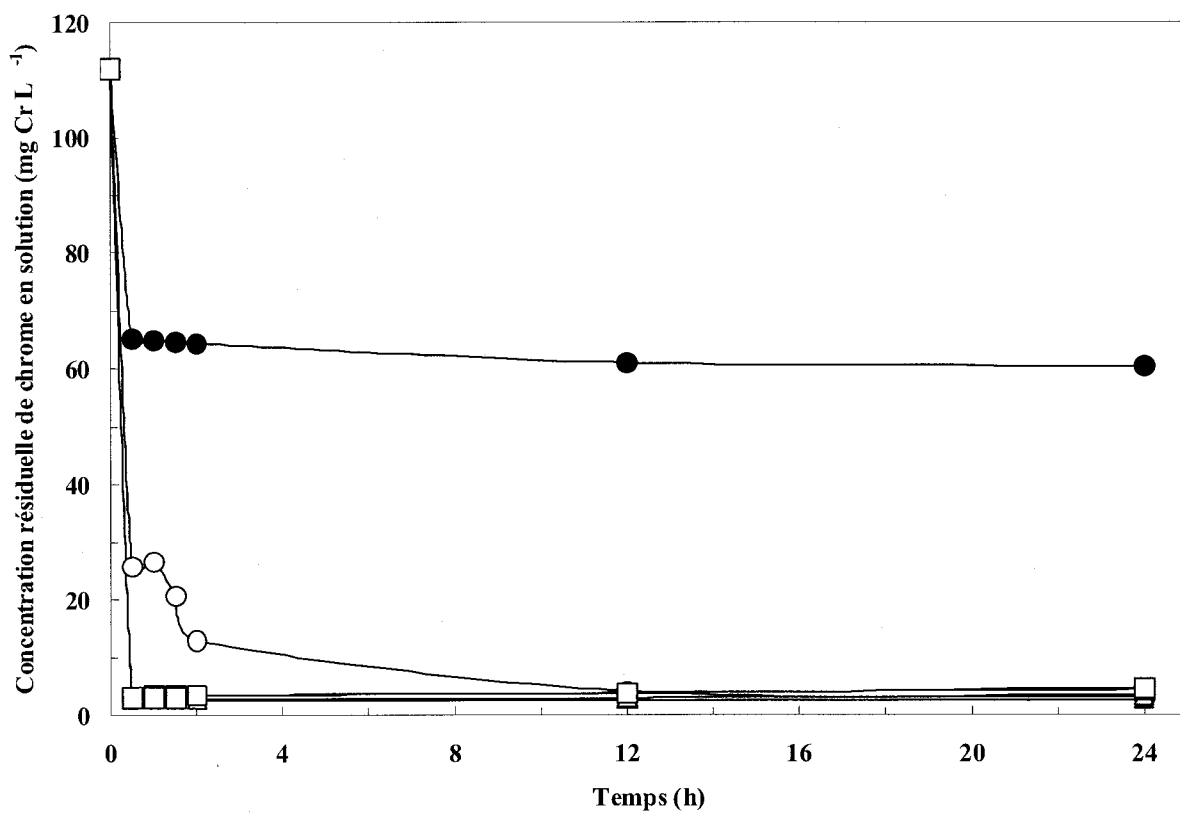


Figure 4 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) à 25°C et en présence de différentes concentrations de boues physico-chimiques. Symboles: (●) 2 g ST L^{-1} , (○) 5 g ST L^{-1} , (▲) 10 g ST L^{-1} , (△) 15 g ST L^{-1} , (■) 20 g ST L^{-1} , (□) 30 g ST L^{-1}

Tableau 9 **Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues physico-chimiques**

ST (g L^{-1})	pH_f	q (mg Cr g^{-1} b.s.)	$[Cr]_f$ (mg Cr L^{-1})	Enlèvement (%)
2	$3,60 \pm 0,33$	$25,8 \pm 8,6$	$60,4 \pm 8,9$	$46,0 \pm 5,7$
5	$4,33 \pm 0,68$	$21,8 \pm 2,3$	$3,10 \pm 1,09$	$97,2 \pm 3,6$
10	$4,76 \pm 0,01$	$10,9 \pm 0,5$	$2,60 \pm 1,97$	$97,7 \pm 9,0$
15	$5,67 \pm 0,02$	$7,24 \pm 0,58$	$3,40 \pm 0,83$	$96,9 \pm 7,4$
20	$6,49 \pm 0,05$	$5,38 \pm 0,61$	$4,40 \pm 2,74$	$96,1 \pm 6,1$
30	$6,83 \pm 0,06$	$3,58 \pm 0,36$	$4,60 \pm 1,65$	$95,9 \pm 4,3$

4.7. ADSORPTION DU CHROME SUR LES BOUES AGRO-ALIMENTAIRES (BA)

La Figure 5 présente l'adsorption du chrome de la solution synthétique ayant une concentration initiale en chrome égale à 112 mg L^{-1} et en présence de différentes concentrations de boues agro-alimentaires. Pour une concentration de 2 g L^{-1} de solides, le pourcentage d'enlèvement du chrome est de seulement 3,6%. Ce pourcentage augmente au fur et mesure que la concentration en solide augmente. Il atteint un maximum à une concentration égale 20 g L^{-1} en solides. Au-delà de cette concentration, la proportion de chrome adsorbée sur les boues agro-alimentaires commence à diminuer.

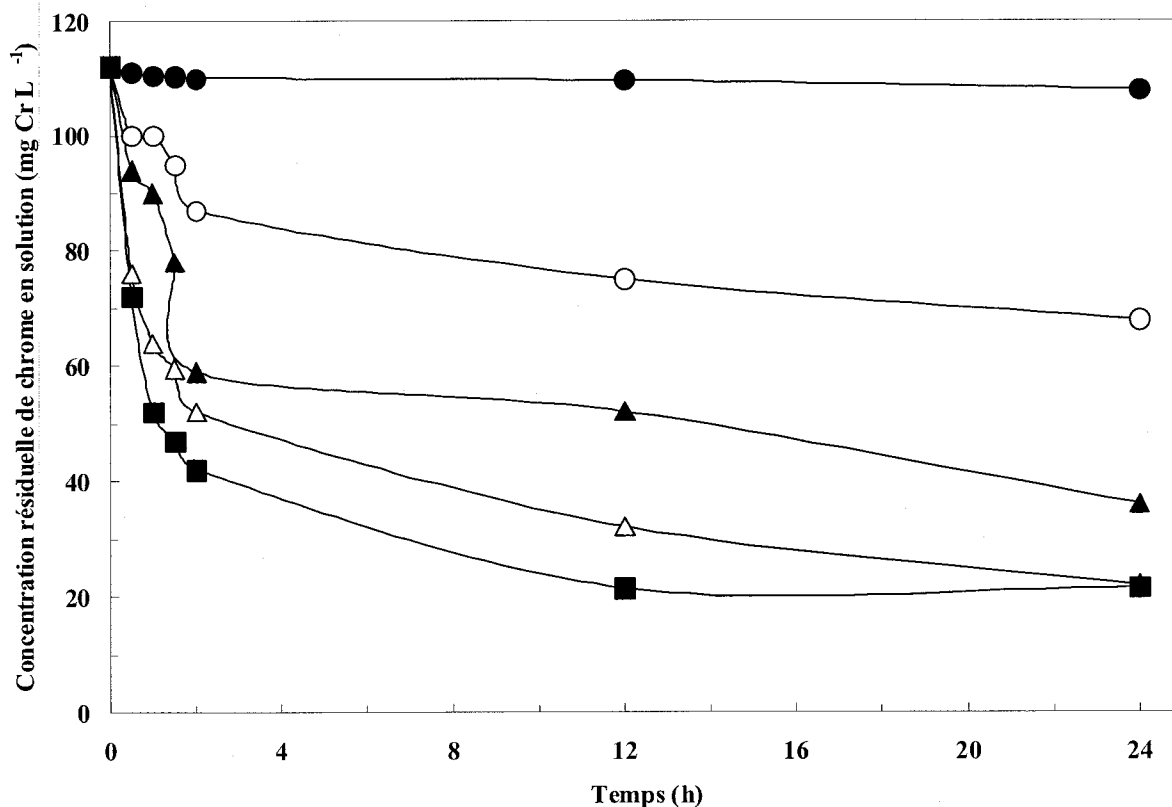


Figure 5 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) à 25°C et en présence de différentes concentrations de boues agro-alimentaires. Symboles: (●) 2 g ST L^{-1} , (○) 5 g ST L^{-1} , (▲) 10 g ST L^{-1} , (△) 15 g ST L^{-1} , (■) 20 g ST L^{-1} , (◻) 30 g ST L^{-1}

Le Tableau 10 montre que le pH_i de la solution synthétique augmente au fur et à mesure que la concentration en solides augmente. De même, plus la concentration en solides augmente, plus la concentration finale de chrome dans la solution synthétique diminue. Pour la quantité (q) de chrome adsorbée sur les boues agroalimentaire, on note une augmentation pour les deux premières concentrations de solides totaux (2 et 5 g L^{-1}), mais à partir d'une concentration en ST supérieur ou égale à 10 g L^{-1} , la quantité de chrome adsorbée par les boues agroalimentaire se voit diminuée comme illustré sur le tableau ci-après.

Tableau 10 Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[\text{Cr}]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues agro-alimentaires

ST (g L^{-1})	pH_i	q ($\text{mg Cr g}^{-1} \text{ b.s}$)	$[\text{Cr}]_f$ (mg Cr L^{-1})	Enlèvement (%)
2	$3,24 \pm 0,09$	$2,00 \pm 0,41$	108 ± 2	$3,6 \pm 0,1$
5	$3,55 \pm 0,05$	$8,80 \pm 0,53$	$82,1 \pm 6,3$	$39,2 \pm 0,1$
10	$4,20 \pm 0,04$	$7,60 \pm 0,11$	$40,1 \pm 6,5$	$67,9 \pm 0,1$
15	$4,92 \pm 0,08$	$6,00 \pm 0,01$	$50,1 \pm 16,6$	$80,4 \pm 0,2$
20	$5,00 \pm 0,01$	$4,52 \pm 0,03$	$40,4 \pm 17,6$	$80,7 \pm 1,9$
30	$5,36 \pm 0,02$	$2,43 \pm 0,02$	$39,1 \pm 11,1$	$65,1 \pm 0,2$

4.8. COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ DES DIFFÉRENTS TYPES DE BOUES

La Figure 6 montre la cinétique d'adsorption du chrome sur les cinq types de boues au cours d'une période de 24 h. Dans un premier temps, ces courbes montrent que l'adsorption du chrome s'effectue durant les deux premières heures de contact avec les boues. Cette caractéristique est très importante du point de vue pratique, car un temps de contact court avec l'adsorbant pourrait être utile pour le traitement à l'échelle industrielle des effluents de tanneries. On note aussi que l'adsorption sur les boues agro-alimentaires est moins efficace par rapport aux autres adsorbants (BP, BS, BM, BC).

D'un autre côté, la Figure 7 figure montre qu'une concentration de solides égale à 10 g L^{-1} est suffisante, sauf dans le cas des boues agro-alimentaires, pour l'enlèvement du chrome présent dans le solution synthétique.

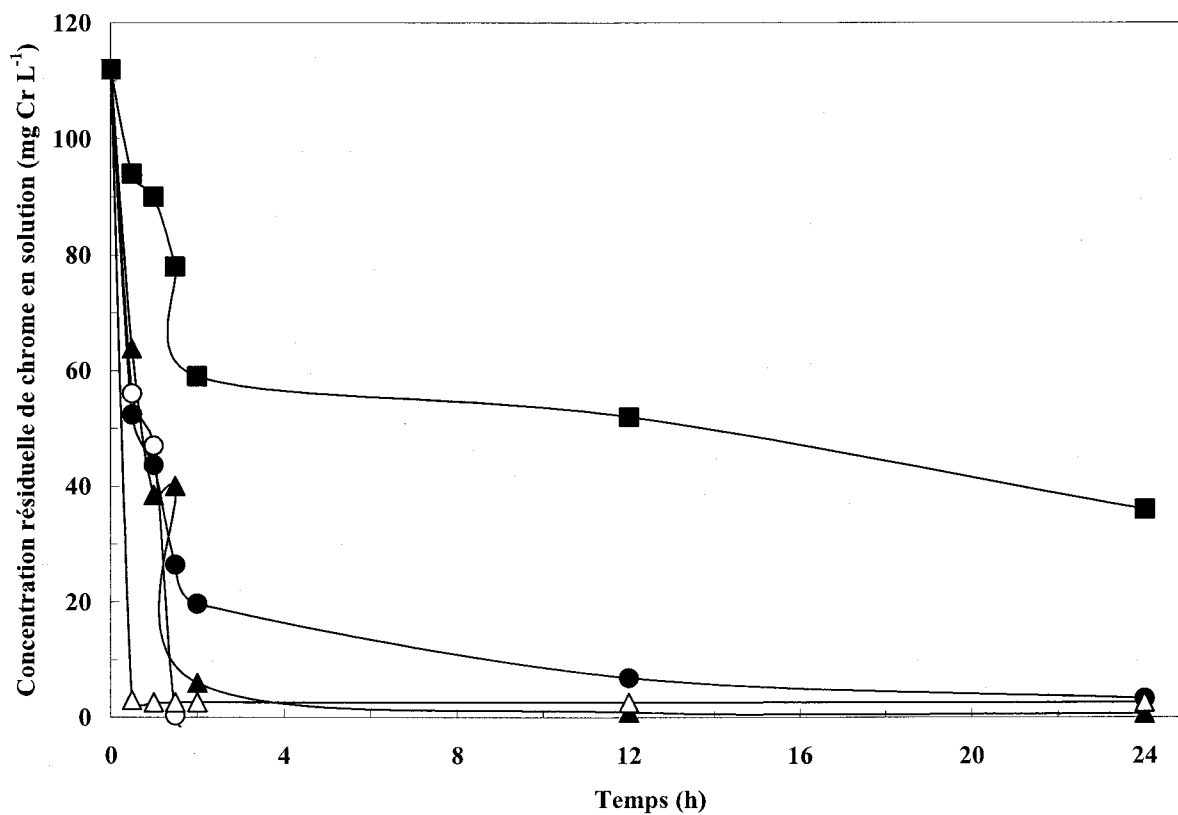


Figure 6

Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) à 25°C et en présence d'une concentration de 10 g ST L^{-1} des différents types de boues. Symboles : (●) BP, (○) BS, (▲) BM, (△) BC, (■) BA

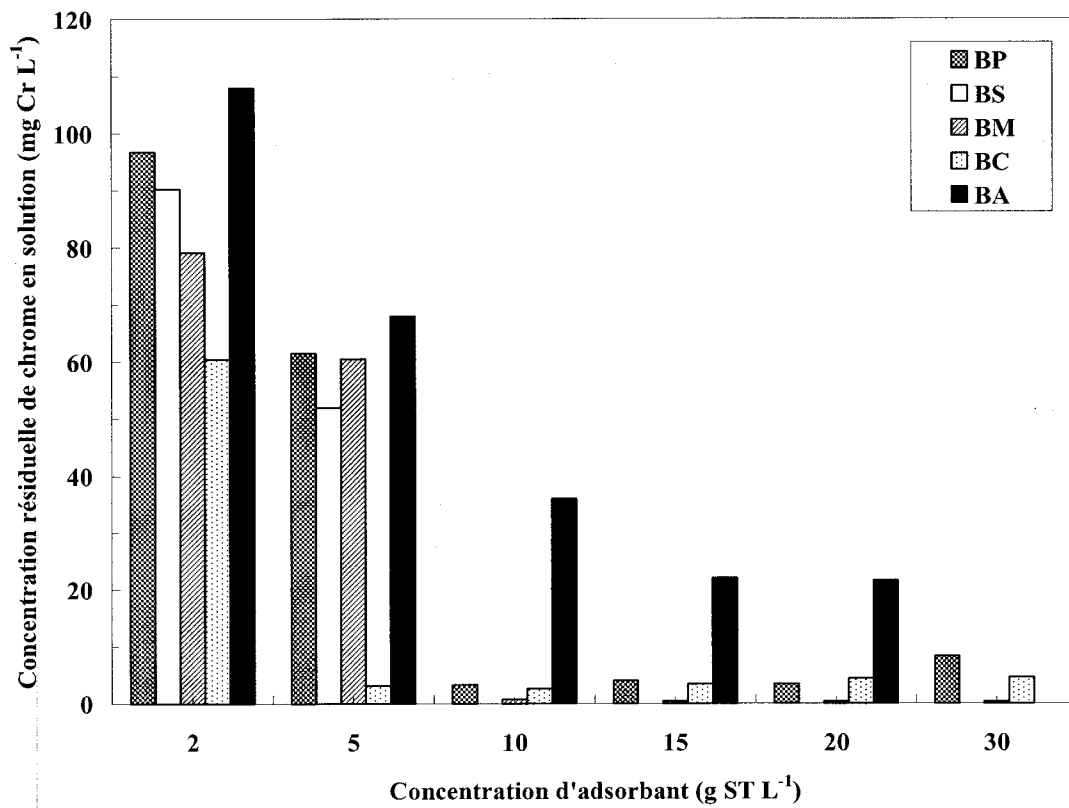


Figure 7

Concentration résiduelle de chrome en solution dans la solution synthétique ($[Cr]_i = 112 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 24 h d'adsorption à 25°C et en présence de diverses concentrations des différents types de boues

4.9. CINÉTIQUE D'ÉLIMINATION DU CHROME

La Figure 8 présente la cinétique de l'élimination du chrome de la solution synthétique en présence de différentes concentrations de boues secondaires et ce, durant une période de 2 h. Les résultats obtenus peuvent être répartis en deux groupes. Le premier groupe est représenté par les boues ayant des concentrations suivantes : 2, 5 et 10 g L⁻¹, alors que le second groupe est représenté par les concentrations de boues de 15, 20 et 30g L⁻¹.

En ce qui concerne le premier groupe, on remarque que l'allure des courbes est décroissante et que l'équilibre est atteint vers 90 min. Dans le cas du second groupe, on observe aussi que l'allure des courbes est décroissante, mais l'équilibre est atteint généralement au bout de 20 min.

L'observation de cette figure permet aussi de déduire que 95% du chrome est adsorbé sur les boues avec une concentration de 10 g L⁻¹ durant une période de 90 min, alors que pour une concentration de solides égale à 15 g L⁻¹, une durée de 15 min est suffisante pour adsorbé 97% du chrome de la solution synthétique. Ces analyses amènent à déduire que la concentration qui donne une meilleure adsorption est de 15 g L⁻¹ de solides et que le temps optimal serait de 15 min.

Le Tableau 11 montre l'enlèvement du chrome de la solution synthétique après une durée de 120 min et en présence de différentes concentrations de boues secondaires. Encore une fois, plus la concentration en solides augmente, plus le pourcentage d'enlèvement du chrome de la solution synthétique augmente. Au delà d'une concentration égale à 10 g L⁻¹, le pourcentage d'enlèvement du chrome de la solution synthétique est constant. On note aussi qu'il n'y a pas un grand changement pour le pH_i, au fur et à mesure que la teneur en solides est haussée.

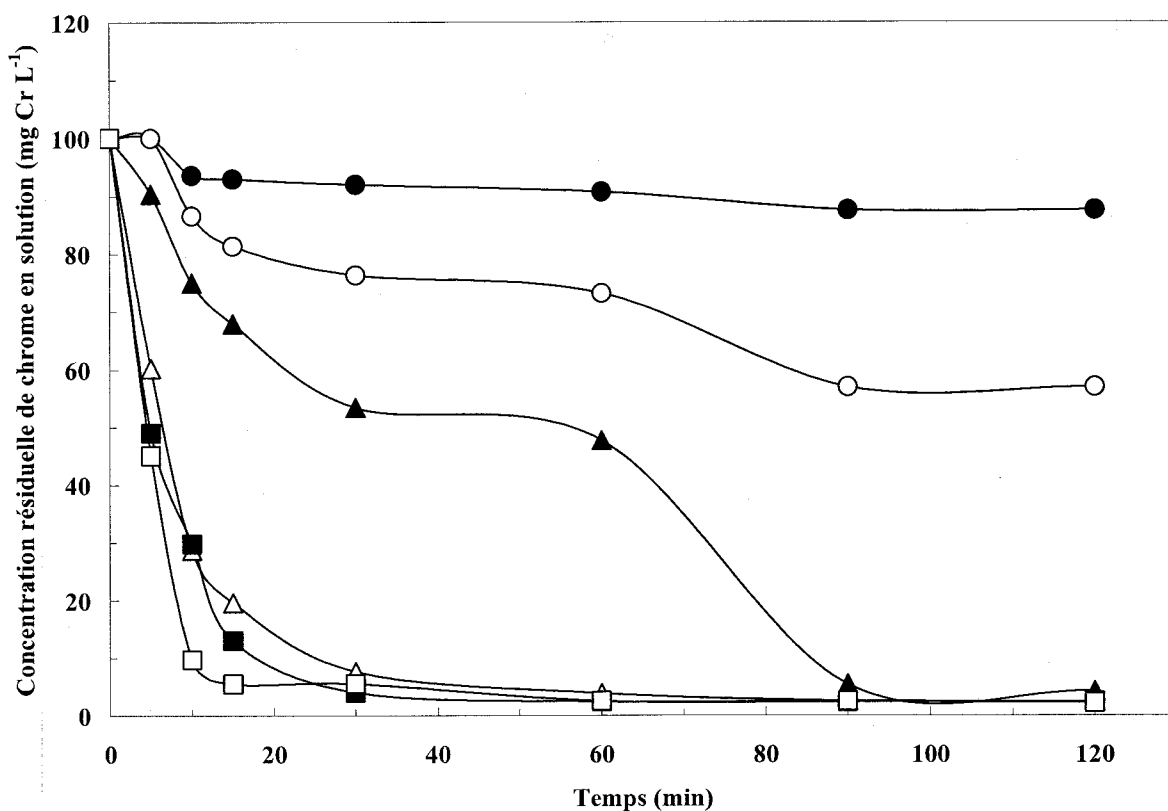


Figure 8 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) à 25°C et en présence de différentes concentrations de boues secondaires. Symboles: (●) 2 g ST L^{-1} , (○) 5 g ST L^{-1} , (▲) 10 g ST L^{-1} , (△) 15 g ST L^{-1} , (■) 20 g ST L^{-1} , (□) 30 g ST L^{-1}

Tableau 11 Enlèvement du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 100 \text{ mg L}^{-1}$ et $\text{pH}_i = 3,2$) après 120 min d'adsorption à 25°C en présence de différentes concentrations de boues secondaires

ST (g L^{-1})	pH_i	q ($\text{mg Cr g}^{-1} \text{ b.s.}$)	$[Cr]_f$ (mg Cr L^{-1})	Enlèvement (%)
2	$3,39 \pm 0,03$	$6,19 \pm 0,02$	$91,3 \pm 1,1$	$12,4 \pm 0,4$
5	$3,30 \pm 0,06$	$8,60 \pm 0,11$	$61,4 \pm 10,0$	$43,0 \pm 5,6$
10	$4,55 \pm 0,01$	$9,58 \pm 0,03$	$3,00 \pm 4,55$	$95,8 \pm 1,7$
15	$4,25 \pm 0,39$	$6,51 \pm 0,06$	$0,40 \pm 0,02$	$97,7 \pm 0,9$
20	$4,66 \pm 0,28$	$4,88 \pm 0,09$	$1,38 \pm 1,04$	$97,6 \pm 0,5$
30	$4,71 \pm 0,17$	$3,26 \pm 0,33$	$0,71 \pm 0,06$	$97,8 \pm 0,1$

4.10. EFFET DU pH SUR L'ÉLIMINATION DU CHROME

La Figure 9 montre l'adsorption du chrome de la solution synthétique ajustée à différentes pH initiaux, en présence d'une concentration de 5 g L^{-1} de boues secondaires et durant une période de 120 min. D'après ces courbes, on peut déduire que pour des valeurs de pH très acides, l'adsorption est très faible, soit environ 1 mg Cr g^{-1} . Entre les valeurs de pH 4 et 5, on assiste à une augmentation de l'adsorption du chrome, presque 50% du chrome de la solution synthétique est adsorbé sur les boues secondaires. À partir de pH 6 et 7, l'enlèvement du chrome de la solution synthétique est presque 100%. Ces résultats indiquent que l'intervalle favorable pour une meilleure adsorption est situé entre les valeurs de pH 5 et 7. Cette tendance d'enlèvement du chrome suite à l'augmentation du pH suggère qu'en plus de l'adsorption du chrome par les boues il y a eu fort probablement précipitation du chrome suite à l'augmentation du pH, sachant que le chrome commence à précipiter à partir de pH 4,33 et une fin précipitation à pH 13,4 selon les équations suivantes (Legein et ward, 2001) :

- pH de début de précipitation (pH = 4,33)

$$K_s = [\text{Cr}^{3+}] \cdot [\text{OH}^-]^3 \quad \text{et} \quad K_e = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] \quad [11]$$

Donc :

$$K_s = [\text{Cr}^{3+}] \cdot \frac{K_e^3}{[\text{H}_3\text{O}^+]^3} \quad [12]$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^3 = [\text{Cr}^{3+}] \frac{K_e^3}{K_s} = c \frac{K_e^3}{K_s} \quad [13]$$

- pH de fin de précipitation (pH = 13,4)

$$K = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{[\text{HO}^-]} \quad [14]$$

$$[\text{HO}^-] = \frac{[\text{Cr}(\text{OH})_4^-]}{K} = \frac{c}{K} \quad [15]$$

Les Figures 10 et 11 montrent respectivement la quantité et le rendement de chrome adsorbé sur les boues secondaires après 120 min de contact à différents pH initiaux. Ces résultats sont conformes avec ceux de la Figure 9. On note aussi que la quantité et le rendement de chrome éliminés, atteint leurs apogées à des pH voisins de 7 et 8. Au delà de pH égal 8, on remarque une diminution de la quantité et du rendement du chrome adsorbés sur les boues secondaires.

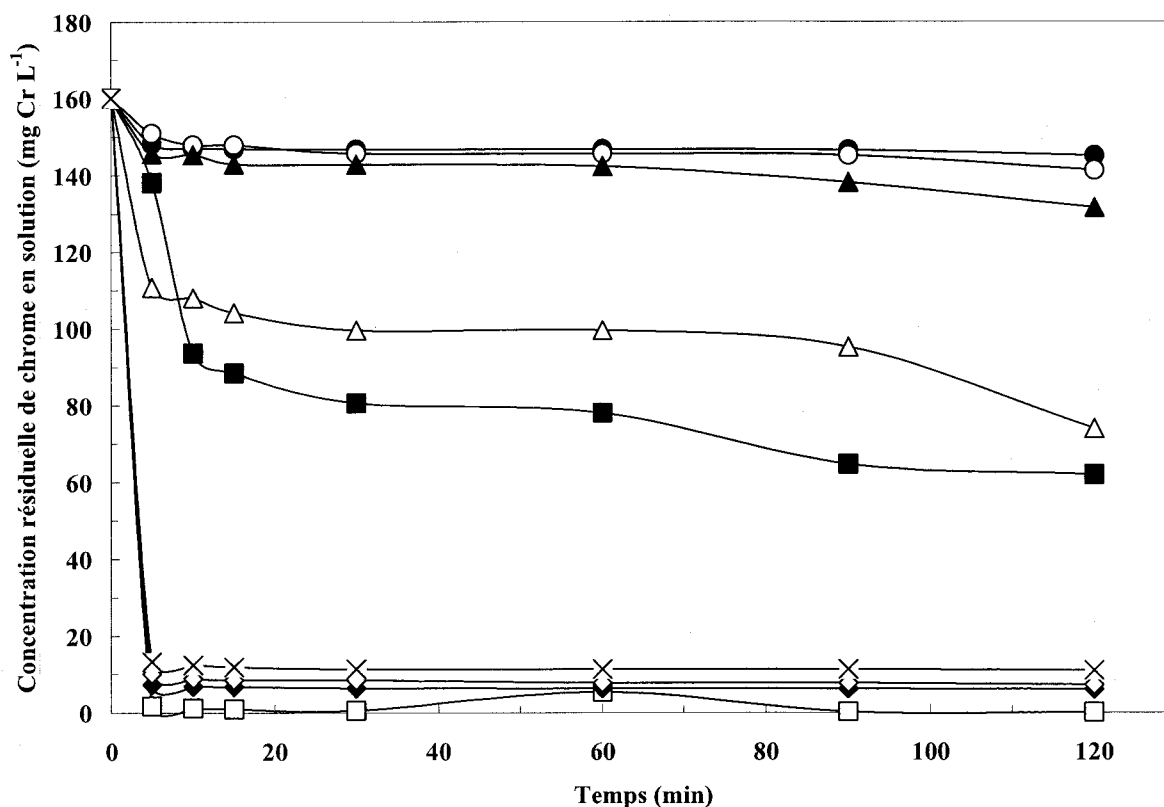


Figure 9 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique ($[Cr]_i = 160 \text{ mg L}^{-1}$) ajustée à différents pH initiaux, lors de tests d'adsorption à 25°C et en présence d'une concentration de 5 g ST L^{-1} de boues secondaires. Symboles : (●) $\text{pH}_i = 1,0$, (○) $\text{pH}_i = 2,0$, (▲) $\text{pH}_i = 3,0$, (△) $\text{pH}_i = 4,0$, (■) $\text{pH}_i = 5,0$, (□) $\text{pH}_i = 6,0$, (◆) $\text{pH}_i = 7,0$, (◇) $\text{pH}_i = 8,0$, (X) $\text{pH}_i = 9,0$

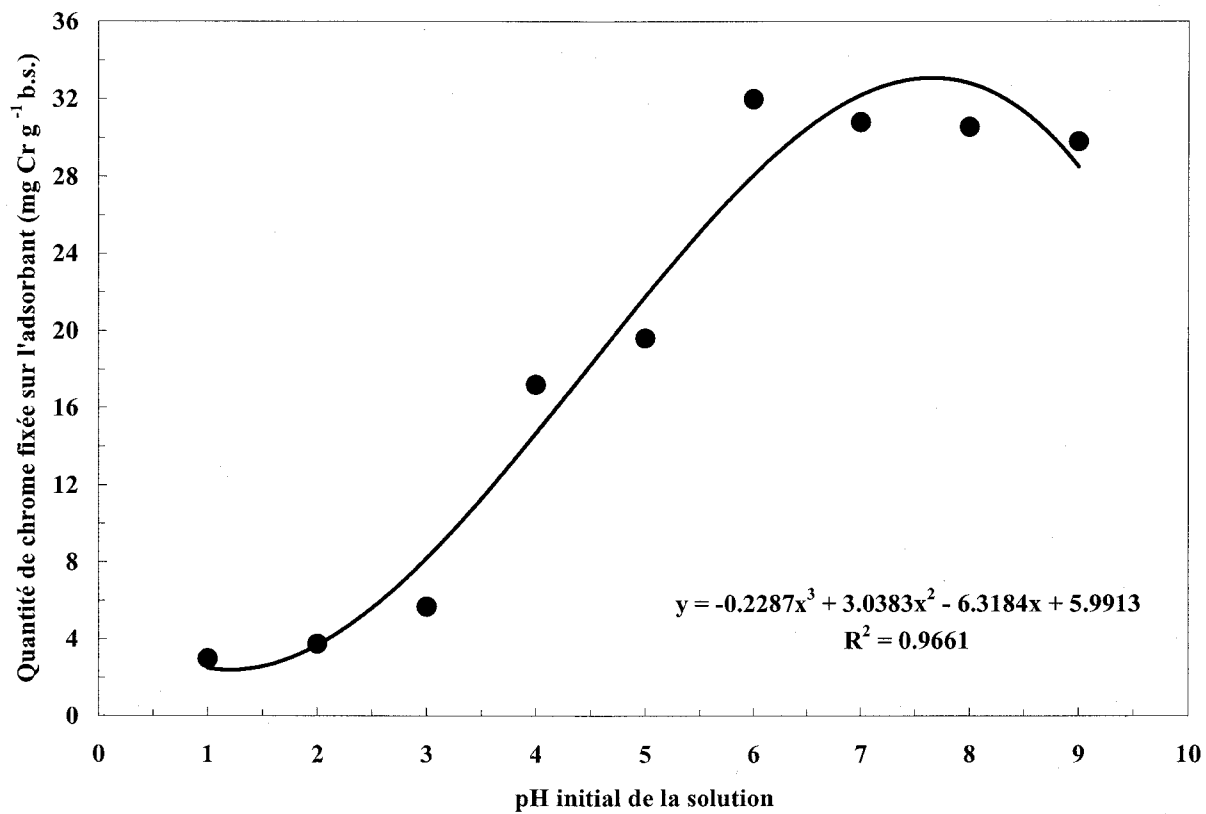


Figure 10

Quantité de chrome fixée sur l'adsorbant après 120 min d'adsorption à 25°C en présence d'une concentration de 5 g ST L⁻¹ de boues secondaires et à partir d'une solution synthétique ([Cr]_i = 160 mg L⁻¹) ajustée à différents pH initiaux

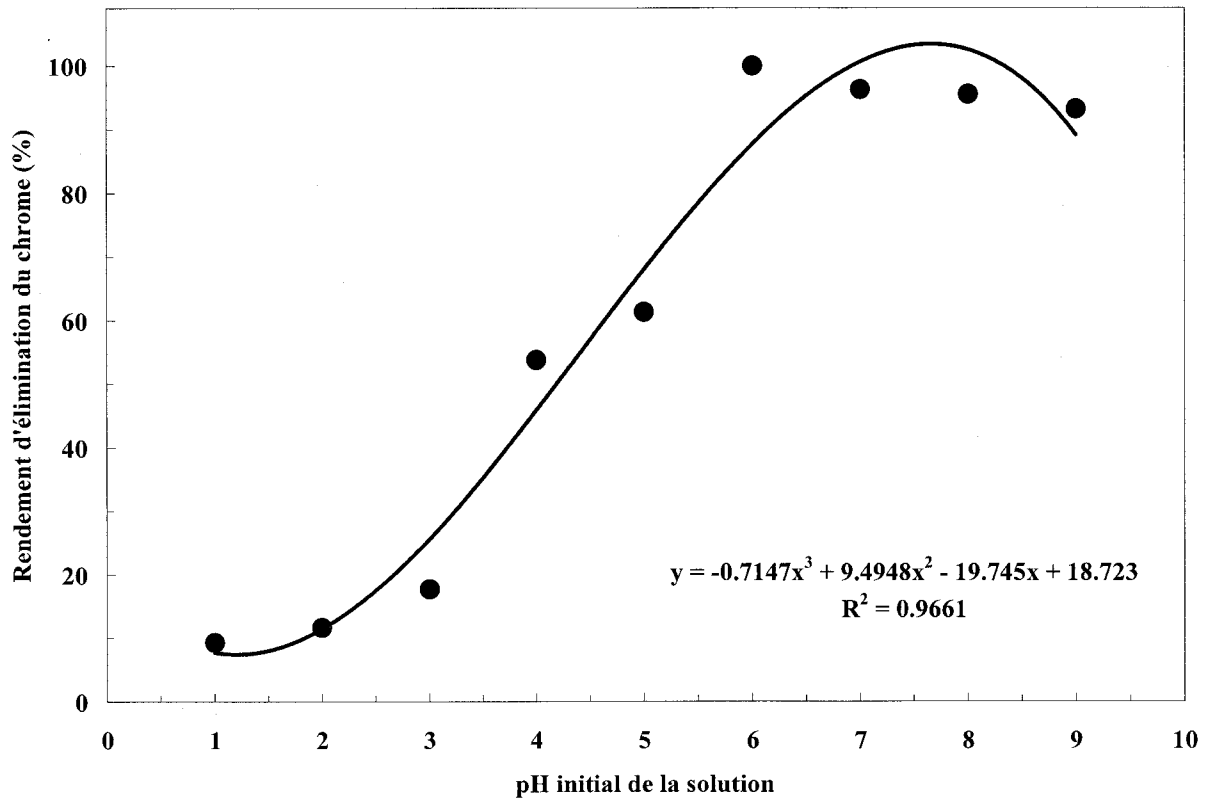


Figure 11

Rendement d'élimination du chrome après 120 min d'adsorption à 25°C en présence d'une concentration de 5 g ST L⁻¹ de boues secondaires et à partir d'une solution synthétique ([Cr]_i = 160 mg L⁻¹) ajustée à différents pH initiaux

4.11. EFFET DE LA CONCENTRATION INITIALE DU CHROME

La Figure 12 présente la variation temporelle de l'adsorption du chrome sur l'adsorbat de la solution synthétique contenant différentes concentrations initiales de chrome, en présence de 5 g L⁻¹ de boues secondaires et pendant une durée de 120 min. Ces courbes ayant une allure croissante. L'adsorption du chrome sur les boues secondaires est complètement terminée pour des concentrations initiales de chrome de 20 à 70 mg Cr L⁻¹ après 15 minutes de réaction. Cependant, pour les concentrations initiales plus élevées en chrome (120 à 320 mg L⁻¹) la quantité de chrome adsorbée continue à croître même après 120 minutes de réaction. Ceci permet de conclure le paramètre limitant dans notre cas pour puiser tout le chrome en solution est le temps de réaction pour l'élimination complète du chrome par adsorption sur des boues secondaires.

La Figure 13 confirme les résultats annoncés pour ce qui est de la quantité de chrome adsorbé sur les boues secondaires après 120 min de contact à partir d'une solution synthétique contenant différentes concentrations initiales de chrome. Ces résultats montrent aussi que la quantité de chrome adsorbée augmente au fur et mesure qu'on augmente la concentration de chrome dans la solution synthétique.

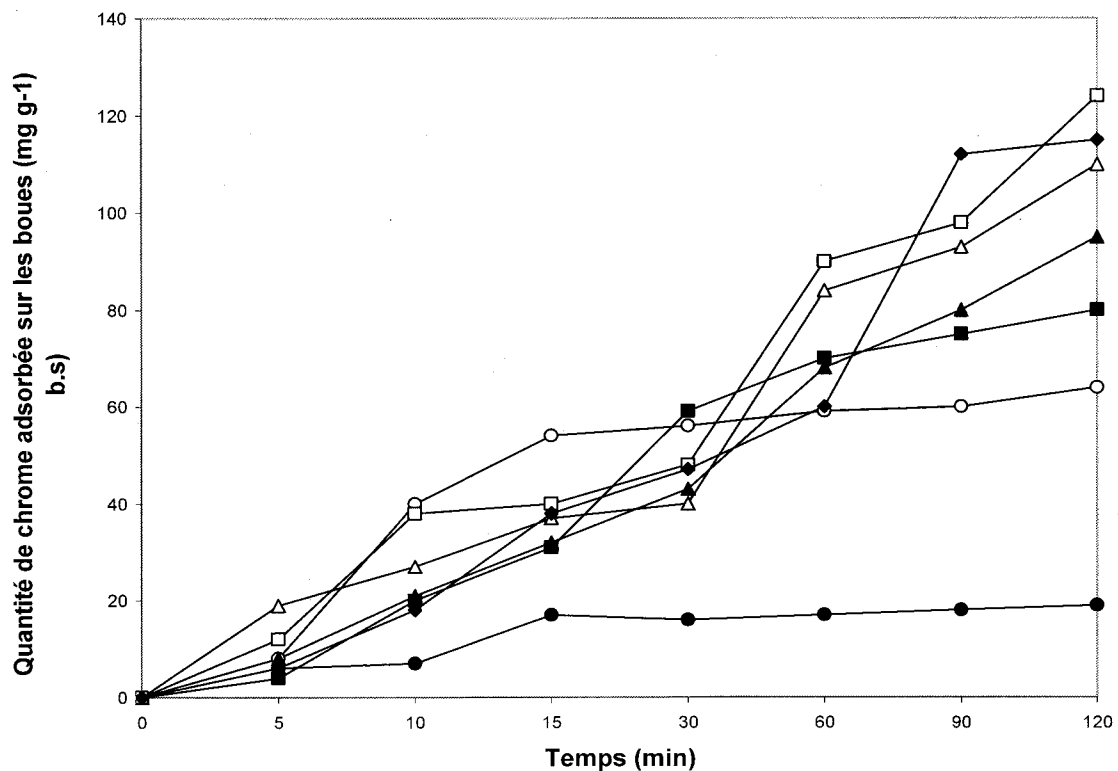


Figure 12 Variation temporelle de l'élimination du chrome de la solution synthétique contenant différentes concentrations initiales de chrome lors de tests d'adsorption à 25°C et en présence d'une concentration de 5 g ST L⁻¹ de boues secondaires. Symboles : (●) 20 mg Cr L⁻¹, (○) 70 mg Cr L⁻¹, (▲) 120 mg Cr L⁻¹, (△) 170 mg Cr L⁻¹, (■) 220 mg Cr L⁻¹, (□) 270 mg Cr L⁻¹, (◆) 320 mg Cr L⁻¹

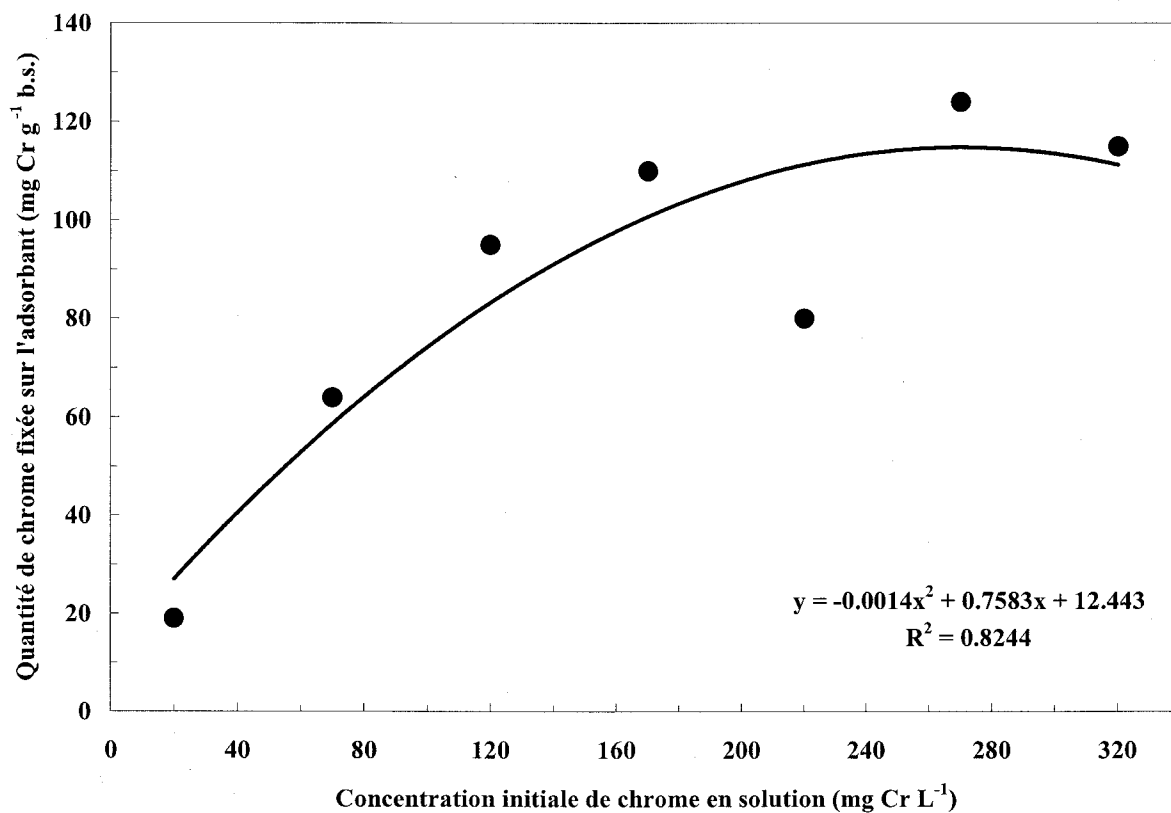


Figure 13

Quantité de chrome fixée sur l'adsorbant après 120 min d'adsorption à 25°C en présence d'une concentration de 5 g ST L⁻¹ de boues secondaires et à partir d'une solution synthétique contenant différentes concentrations initiales de chrome

4.12. ÉLIMINATION DU CHROME PAR ADSORPTION SUR DES BOUES SECONDAIRES

La Figure 14 présente l'évolution de l'adsorption du chrome contenu dans les eaux usées de la tannerie sur les boues secondaires. Cette figure se comporte comme celle vu antérieurement pour l'adsorption sur les boues secondaires du chrome de la solution synthétique. Après 5 min de contact, la quantité de chrome fixée sur l'adsorbant est de 5 mg Cr g⁻¹ b.s. Cette quantité augmente au fur et à mesure que le temps de contact se prolonge. Elle atteint une valeur égale à 10 mg Cr g⁻¹ b.s, après 2 h. On peut avancer le fait qu'une période de 2 h représente une durée de temps idéale pour réaliser un optimum d'adsorption.

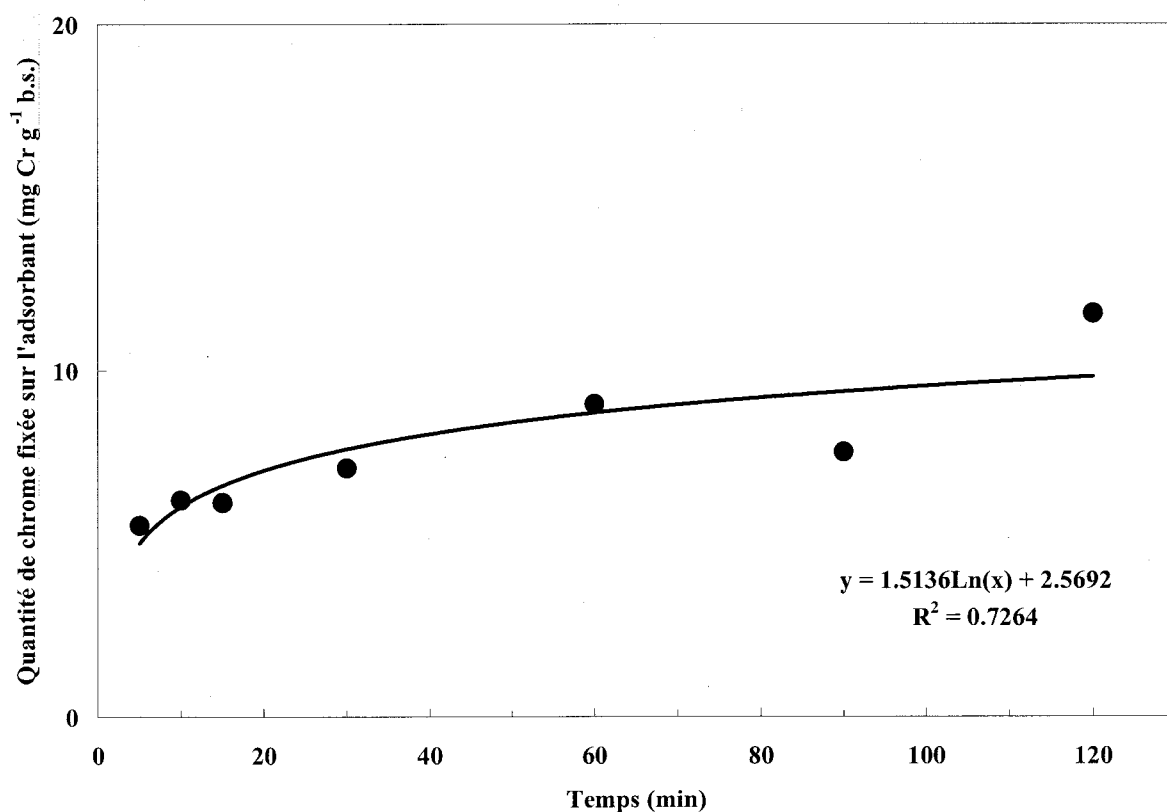


Figure 14 Évolution de l'adsorption du chrome contenu dans les eaux usées des tanneries sur une boue secondaire en fonction du temps

4.13. DISCUSSION GÉNÉRALE

Les Figures 1 à 5 montrent clairement que l'augmentation de la concentration de la matrice adsorbante dans la solution est étroitement liée à une baisse de la quantité de chrome adsorbé. Par ce constat, on réalise que la concentration de l'adsorbant est un paramètre limitant, au processus d'adsorption, qu'il faut bien gérer lors de cette opération.

Puisque le processus d'adsorption peut être physique et/ou chimique, alors on considère que cette baisse d'adsorption est relative à ces mécanismes qui régissent le phénomène d'adsorption. Suite à cette dernière déduction, on peut formuler différentes hypothèses en ce qui a trait à cette baisse d'adsorption.

Si le mécanisme qui domine le processus d'adsorption est majoritairement d'ordre physique, alors il est probable que l'augmentation de la concentration des particules de l'adsorbant dans le milieu de réaction soit à l'origine d'une dynamique qui entrave la fixation des métaux sur l'adsorbant. Une telle dynamique nous mène à suggérer l'implication de forces physiques qui entravent la fixation des métaux sur l'adsorbant ou même qui les délogent de leurs sites de fixation. Ainsi, lors de cette situation on peut assister à l'empêchement de la fixation des métaux d'une part et/ou le largage de ceux-ci d'autre part. Cette hypothèse prend du poids du fait que, lors d'une adsorption d'origine physique, les ions adsorbés forment une mono-couche à la surface de la matrice et peuvent être libérés facilement en solution.

La formulation de cette deuxième hypothèse est basée sur le fait que le mécanisme qui assure le processus d'adsorption est principalement d'origine chimique. En général, lors d'un processus d'adsorption, les interactions chimiques se déroulent entre l'ion visé par l'expérience en question, la matrice adsorbante et les autres composés chimiques surtout quand il s'agit d'une solution qui contient plusieurs substances. Il faut mentionner, aussi, que dans tous les processus chimiques il y a une compétition sur le plan électrostatique entre les substances qui composent la solution à traiter. Ainsi, et à partir de ces deux derniers constats, on peut avancer que la baisse de la concentration du chrome enregistrée suite à l'augmentation de la concentration de l'adsorbant est étroitement liée à l'interaction des différentes substances ayant des charges positives ou négatives qui entrent dans la composition de la solution à traiter. De ce fait, on pense que

l'augmentation de la concentration de l'adsorbant est à l'origine d'un ou de plusieurs mécanismes qui affectent directement les comportements chimiques de l'adsorbant et/ou l'ion adsorbé. Parmi ces mécanismes, on peut citer les deux cas suivants :

- L'augmentation de la compétition entre le chrome et les autres éléments chimiques qui composent la solution en question peut réduire les sites disponibles à l'adsorption du chrome sur l'adsorbant ;
- La complexation entre les différents constituants de la solution et la matrice adsorbante peut modifier ou même réduire considérablement la capacité d'adsorption de la substance adsorbante mise en jeux.

Pour vérifier les deux cas cités dans le cadre de la deuxième hypothèse il serait souhaitable de mener d'autres séries d'expériences sur le même adsorbant. Ceci en changeant dans un premier temps la composition de la solution qui contient le chrome et en deuxième temps la concentration de ces constituants.

La troisième hypothèse est fondée quant à elle sur le fait que les deux principaux mécanismes; physiques et chimiques interviennent simultanément lors du processus d'adsorption du chrome.

L'utilisation du chrome comme constituant exclusif de la solution à traitée peut confirmer ou infirmer l'hypothèse qui met en avant le principe de compétition entre les différents constituants de la solution à traitée. Puisque les deux mécanismes; physiques et chimiques, interviennent lors du processus d'adsorption à des degrés différents d'une part et que la solution à traiter contient d'autres éléments chimiques qui entre dans la composition de l'agent de tannage d'autre part, alors, on favorise dans notre cas la troisième hypothèse qui implique l'intervention simultanément des mécanismes physiques et chimiques.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Le chrome est introduit dans l'environnement, d'une part, par l'activité géologique et, d'autre part, par les industries, dont les tanneries. Dans certains pays, ces dernières contribuent significativement à la contamination de l'environnement. Pour cette raison, les gouvernements imposent à ce type d'industries des normes strictes à respecter. L'élimination du chrome des eaux usées de tanneries par adsorption sur les sous-produits de traitement des eaux usées, que sont les boues d'épuration, apparaît être une option intéressante puisque ces dernières sont peu coûteuses et facilement disponibles.

Les résultats de la présente étude ont permis de définir des conditions propices à une élimination efficace du chrome trivalent présent dans les eaux de tanneries et ce, par adsorption sur divers types de boues d'épuration.

Les boues possédant les meilleures propriétés adsorbantes, parmi celles testées, sont les boues secondaires et boues physico-chimique avec des concentrations de 5 et 10 g ST L⁻¹, tout en opérant à des pH dont les valeurs sont comprises entre 5 et 7, et avec un temps réaction d'au moins 2 h.

Étant donné que les résultats préliminaires concernant l'utilisation des boues d'épuration comme matériau adsorbant pour éliminer le chrome des eaux usées de tanneries sont encourageants, il est proposé de poursuivre les recherches en ce sens. Il faudrait notamment mieux cerner tous les paramètres qui entrent en action lors du processus d'adsorption. Une bonne compréhension de ces paramètres et surtout ceux qui sont limitant au processus d'adsorption serait d'une utilité capitale dans l'optimisation du procédé.

BIBLIOGRAPHIE

- Abanades S., G. Flamant, B. Gagnepain et D. Gauthier (2002) Fate of heavy metals during municipal solid waste incineration. *Waste Manag. Res.* 20, 55-68.
- AFNOR. (1992) norme AFNOR X31-210 Déchets, essais de lixiviation. Normalisation française, 13 pp.
- AFNOR. (1994) norme AFNOR X31-211 Déchets, essais de lessivage d'un déchet solide initialement massif ou généré par un procédé de solidification. Normalisation française, 13 pp.
- Ajmal M., A.H. Khan, S. Ahmad et A. Ahmad (1998) Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Res.* 32(10), 3085-3091.
- Ajmal M., R.A.K. Rao et B.A. Siddiqui (1996) Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Water Res.* 30(6), 1478-1482.
- Al-Asheh S. et Z. Duvnjak (1996) Biosorption of chromium by Canola meal. *Water Qual. Res. J. Can.* 31(2), 319-328.
- Al-Asheh S. et Z. Duvnjak (1998) Binary metal sorption by pine bark : Study of equilibria and mechanisms. *Sep. Sci. Technol.* 33, 1303-1329.
- Alloway B.J. et D.C. Ayers (1993) *Chemical principles of environmental pollution*. Blackie Academic & Professional, Londres, Royaume-Uni.
- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) et Water Pollution Control Federation (WPCF) (1999) *Standards methods for examination of water and wastewaters*. 20^{ième} Édition. APHA, AWWA et WPCF, Washington, DC.
- Artz N.S. et M.J. Franklin (1991) The effects of changing municipal solid waste characteristics on combustion fuel quality. Dans: *Proceedings of the second annual international specialty conference. Municipal Waste Combustion, Air & Waste Management Association*, Avril, Tampa, Floride, pp. 313-325.
- Asplund D., E. Ekman et R. Thun (1976) Countercurrent peat filtration of wastewater. Dans: *Proceedings of the 5th International peat congress*. Volume 1, Poznan, Pologne, pp. 358-371.
- Atkinson B.W., F. Bux et H.C. Kusan (1998) Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Water SA* 24, 129-135.
- ATSDR (1993) -- *Toxicological profiles: Chromium*. Agency for Toxic substances and Disease Registry, Atlanta, Georgie.
- Aziz H.A. et P.G. Smith (1992) The influence of pH and coarse media on manganese precipitation from water. *Water Res.* 26, 853-855.

- Bailey S.E., T.J. Olin, R.M. Bricka et D.D. Adrian (1999) A review of potentially low-cost sorbents for heavy metals. *Water Res.* 33(11), 2469-2479.
- Bawkon B. (1991) Incineration technologies for managing solid waste. *Pollut. Eng.* 23(9), 96-109.
- Beaubien, S (1993) Chromium in lake Ontario: Speciation and geochemical cycling. Department of Earth Sciences, University of Waterloo, Waterloo, Ontario.
- Behnisch P.A., K. Hosoe, K. Shiozaki, T. Kiryu, K. Komatsu, K.W. Schramm et S. Sakai (2002) Melting and incineration plants of municipal waste - Chemical and biochemical diagnosis of thermal processing samples (Emission, residues). *Environ. Sci. Pollut. Res.* 9(5), 337-344.
- Belevi H., D.M. Stämpfli et P. Baccini (1992) Chemical behaviour of municipal solid waste incinerator bottom ash monofills. *Waste Manag. Res.* 10, 153-167.
- Bel'kevich P.I., K.A. Gaiduk et L.R. Chistova (1972) New trends in the utilisation of peat. *Russian J. Phys. Chem.* 46(12), 1716-1722.
- Benjamin M., M. Sletten, R.S. Bailey et R.P. Bennett (1996) Sorption and filtration of metals using iron-oxide-coated sand. *Water Res.* 30, 2609-2620.
- Berenyi E.B. (1996) The status of municipal waste combustion in the United States. *J. Haz. Mater.* 47, 1-17.
- Bhargava D.S., M.S. Gupta et B.S. Varshney (1987) Use of sawdust for the adsorption of heavy metals. *Asian Environment* 9(4), 29-37.
- Blais J.F., E. Salvano, F. Hammy et G. Mercier (2002a) Comparaison de divers adsorbants naturels pour la récupération du plomb lors de la décontamination de chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Eng. Sci.* 1, 265-273.
- Blais J.F., G. Mercier et A. Durand (2002b) Récupération du plomb et du zinc par adsorption sur MT lors de la décontamination de cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. *Environ. Technol.* 23, 515-524.
- Blais J.F., S. Dufresne et G. Mercier (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Rev. Sci. Eau* 12(4), 689-713.
- Blais J.F., S. Shen, N. Meunier et R.D. Tyagi (2003) Comparison of different natural adsorbents for metal removal from acidic effluent. *Environ. Technol.* 24, 205-215.
- Bosinco S., J. Roussy, E. Guibal et P. Le Cloirec (1996) Interaction mechanisms between hexavalent chromium and corncob. *Environ. Technol.* 17, 55-62.
- Bouchelaghem A., Magnie M.C. et Gastine E. (1997) Confortement de carrières à l'aide de mâchefers stabilisés. *Technique, Science, Méthodes* 4(avril), pp. 35-44.

- Bridle T.R., P.L. Côté, T.W. Constable et J.L. Fraser (1987) Evaluation of heavy metal leachability from solid wastes. *Water Sci. Technol.* 19, 1029-1036.
- Brieger H. (1920) The symptoms of acute chromate poisoning. *Ztschr Exper Path Therap.* 21(3), 393-408.
- Brierley C.L. (1990) Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiol. J.* 8, 201-223.
- Brierley C.L. et J.A. Brierley (1993) Immobilization of biomass for industrial application of biosorption. Dans : *Biohydrometallurgical Technologies*. Torma A.E., M.L. Apel et C.L. Brierley (Éditeurs), International Biohydrometallurgical Symposium, Jackson Hole, Wyoming, pp. 35-44.
- Brombacher C., B. Reinhard et H. Brabdl (1998) Development of a laboratory-scale leaching plant for metal extraction from fly ash by *Thiobacillus* strains. *Appl. Environ. Microbiol.* 64(4), 1273-1241.
- Brooks C.S. (1986) Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals* 38, 50-57.
- Brooks C.S. (1991) Metal recovery from industrial wastes. Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.
- Brown P.A. (1993) The application of peat and lignite to the removal of heavy metals from industrial wastewater. Thèse de doctorat, Queens University, Belfast, Irlande.
- Brown P.A., S.A. Gill et S.J. Allen (2000) Metal removal from wastewater using peat. *Water Res.* 34(16), 3907-3916.
- Brown P.A., S.A. Gill et S.J. Allen (2001) Determination of optimal peat type to potentially capture copper and cadmium from solution. *Water Environ. Res.* 73, 351-362.
- Bryant P.S., J.N. Petersen, J.M. Lee et T.M. Brouns (1992) Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34/35, 777-788.
- Bryant P.S., J.N. Petersen, J.M. Lee et T.M. Brouns (1992) Sorption of heavy metals by untreated red fir sawdust. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 34/35, 777-788.
- Buchholz B.A. et S. Landsberger (1993) Trace metal analysis of size fractionated municipal solid waste incinerator fly ash and its leachate. *J. Environ. Sci. Health A28*, 423-441.
- Cahill C.A. et L.W. Newland (1982) Comparative efficiencies of trace metal extraction from municipal incinerator ashes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 11, 227-239.
- Calmar D., Gaggino G.F. and Pacchetti G. (1982) – Toxicokinetics of low levels of Cd, Cr, Ni and their mixture in long-term treatment on *Salmo gairdneri* Rich. *Chemosphere*.

- Camacho S.L. (1994) Submerged-plasma ash vitrification. Dans: Proceedings of the 7th international conference on municipal solid waste combustor ash utilization. Chesner W.H. (Éditeur), 15-16 Nov. 1994, Arlington, Virginie, Édition Commack, New York, NY, pp. 145-155.
- CCME (1991) Le programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs. Conseil canadien des ministres de l'environnement, Rapport No. En 21-97/1991, Ottawa, ON, 28 p.
- Chandler A.J., Eighmy T.T., Hartlèn J., Hjelmar O., Kosson D.S., Sawell S.E., Van der Sloot H.A., and Velhow J. (1997) Municipal solid waste incinerator residues. Amsterdam, Elsevier, 974 p.
- Chaney R.L. et P.T. Hundemann (1979) Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters. *J. Water Pollut. Control Fed.* 51(1), 17-21.
- Chang A.C., D.E. Crowley et A.L. Page (2003) Assessing bioavailability of metals in biosolids-treated soils. Water Environment Research Foundation, Rapport 97-REM-5, Alexandria, Virginia, États-Unis.
- Chatterjee S., R.K. Asthana, A.K. Tripathi et S.P. Singh (1996) Metal removal by selected sorbents. *Proc. Biochem.* 31, 457-462.
- Chen X.H., T. Gosset et D.R. Thevenot (1990) Batch copper ion binding and exchange properties of peat. *Water Res.* 24(12), 1463-1471.
- Cimino G., A. Passerini et G. Toscano (2000) Removal of toxic cations and Cr(VI) from aqueous solution by hazelnut shell. *Water Res.* 34(11), 2955-2962.
- Clapp T.L., J.F. Magee, R.C. Ahlert et D.S. Kosson (1988) Municipal solid waste composition and the behavior of metals in incineration ashes. *Environ. Prog.* 16, 7-22.
- Collivignarelli C. et S. Sorlini (2002) Reuse of municipal solid wastes incineration fly ashes in concrete mixtures. *Waste Manag.* 22, 909-912.
- Communiqué de presse (1993) Le traitement des cendres volantes: Stabiliser et solidifier. *Environnement & Technique, Info-Déchets*, Juin 1993, No. 127.
- Couillard D. (1994) Review. The use of peat in wastewater treatment. *Water Res.* 28(6), 1261-1274.
- Couillard D. et G. Mercier (1992) Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng.*, 70, 1021-1029.
- Couillard D., M. Chartier, G. Mercier, G. Roberge, R. Painchaud, C. Sauvageau, M.J. Labrie et G. Salera (1997) Décontamination des cendres volantes d'incinérateurs de déchets municipaux. Rapport de recherche R-492, INRS-Eau, Environnement Canada, Sainte-Foy, QC, 86 pages.
- Coupal B. et J.M. Lalancette (1976) The treatment of waste waters with peat moss. *Water Res.* 10, 1071-1076.

- Cranston, R.E et J.W. Murray (1978) – The Determination of Chromium Species in Natural Waters-, *Anal.Chim. Acta*, 99:275-282
- Crist R.H., J.R. Martin, J. Chonko et D.R. Crist (1996) Uptake of metals on peat moss: An ion exchange process. *Environ. Sci. Technol.* 30, 2456-2461.
- Cudahy J.J. et H.G. Rigo (1998) National annual dioxin emissions estimate for hazardous waste incinerators. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 48(11), 1107-1111.
- Darnall D.W., R.M. McPherson et J. Gardea-Torresdey (1989) Metal recovery from geothermal waters and groundwaters using immobilized algae. Dans : *Biohydrometallurgy*. Salley J., R.G.L. McCready et P.L. Wichlacz (Éditeurs), International Symposium, Jackson Hole, Wyoming, pp. 341-348.
- Dean J.G., F.L. Bosqui et K.H. Lanouette (1972) Removing heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol.* 6, 518-522.
- Dennison R.A. (1988) The hazards of municipal incinerator ash and fundamental objectives of ash management, in resource recovery of municipal solid wastes. *AIChE Symp. Series* 84(265), 148-153.
- Deutsche Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit (DGTZ) GmbH, Eschborn (1995) *Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets sur l'environnement*
- Donnelly J. R., Buonicore A.J., Brunner C. R., and Krinov S.M. (1992) Chapter 8-Waste incineration sources. In *Air pollution engineering manual* (ed. Air & waste Management Association, Buonicore A.J., and Davis W.T.) pp. 263-322. Van Nostrand Reinhold.
- Dronnet V.M., C.M.G.C. Renard, M.A.V. Axelos et J.F. Thibault (1997) Binding of divalent metal cations by sugar-beet pulp. *Carbohydrate Polymers* 34, 73-82.
- Dugenest S. et Grenier-Loustalot M. F. (1999) Mâchefers d'incinération d'ordures ménagères ; évolution chimique et microbiologique au cours de la maturation. *Waste Stabilization & Environnement 99/ Stabilisation des déchets & Environnement 99*, 149-152.
- Duyvesteyn S. (1998) Some recent developments in ion-exchange resins. *JOM* 50(10), 62-63, 87.
- Dyke P.H., C. Foan et H. Fiedler (2003) PCB and PAH releases from power stations and waste incineration processes in the UK. *Chemosphere* 50(4), 469-480.
- Ecke H., N. Menad et A. Lagerkvist (2003) Carbonation of municipal solid waste incineration fly ash and the impact on metal mobility. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 129, 435-440.
- Edwards M. et M.M. Benjamin (1989) Adsorptive filtration using coated sand : A new approach for treatment of metal-bearing wastes. *J. Water Pollut. Control. Fed.* 61, 1523-1533.

- Eighmy T.T., D. Domingo, J.R. Krzanowski, D. Stampfli et D. Eusden (1993) The speciation of elements in incineration residues. Dans: Proceedings of the municipal waste combustion conference, 29 mars au 2 avril 1993, Williamsburg, Virginie.
- Eiji F., R. Shiozawa, S. Iwata, K Chiba et H. Haraguchi (2002) Multielement and morphological characterization of industrial waste incineration fly ash as studied by ICP-AES/ICP-MS and SEM-EDS. Chem. Soc. Japan 75, 1205-1213.
- Eljarrat E. et D. Barcelo (2003) Priority lists for persistent organic pollutants and emerging contaminants based on their relative toxic potency in environmental samples. Trends Anal. Chem. 22(10), 655-665.
- Environnement Québec, direction du milieu rural (2004) Guide sur la valorisation des matières résiduelles fertilisantes.
- Environnement Québec (1988) L'environnement au Québec : un premier bilan. Rapport technique, Environnement Québec, Québec, QC, 353 pages.
- Environnement Québec (1989) Règlement sur les déchets dangereux, Q-2, r.12.1. À jour au 23 mai 1989, dernière modification le 14 septembre 1988.
- Environnement Canada (1986) Le programme national d'essais et d'évaluation des incinérateurs : Sommaire des techniques de dépollution des gaz de combustion. Rapport SPE3/UP/2F, Environnement Canada, Ottawa, ON, 88 pages.
- EPA (Environmental Protection Agency) des Etats-Unis – Health Assessment Document for Chromium. Final Report – Environmental Criteria and Assessment Office, Environmental Protection Agency, Washington, DC (EPA-600/8-83-104F) (1984).
- Espinola A., R. Adamian et L.M.B. Gomes (1998) Coconut shell in removal of cadmium ions from industrial effluents. Dans : EPD Congress 1998. Mishra B. (Éditeur), The Minerals, Metals & Materials Society, 16 au 19 Février 1998, San Antonio, Texas, pp. 39-46.
- EU(2000) – Preliminary draft – Risk assessment of chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. European Union. R 326 – 330 0005 env.
- Faust S. D. et Aly O. M. (1999) Chemistry of water treatment. Lewis, 2e édition, Floride, É.-U. 579p.
- Faust S.D. et O.M. Aly (1999) Chemistry of water treatment. Lewis Publishers, 2e édition, États-Unis. 579 p.
- Fermo P., F. Cariati, A. Pozzi, F. Demartin, M. Tettamanti, E. Collina, M. Lasagni, D. Pitea, O. Puglisi et U. Russo (1999) The analytical characterization of municipal solid waste incinerator fly ash : methods and preliminary results. Fresenius J. Anal. Chem. 365, 666-673.

- Fernandez M.A., Martinez L., Segarra M., Garcia J.C., and Espieli F. (1992) Behavior of heavy metals in the combustion gases of urban waste incinerators. *Environnemental Science and Technology* 26 (5), 1040-1047.
- Ferro-Garcia M.A., J. Rivero-Utrilla et I. Bautista-Toledo (1988) Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon* 26, 363-373.
- Fiset J.-F. (2001) Récupération de métaux en solution par adsorption sur différentes biomasses végétales: application à des effluents industriels. M.sc. à l'Institut National de Recherche Scientifique, Terre-Eau-Environnement (INRS-ETE); Université du Québec à Québec, Canada.
- Fiset J.F., J.F. Blais, R. Ben Cheikh et R.D. Tyagi (2000) Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur les sciures et les écorces de bois. *Rev. Sci. Eau* 13(3), 323-347.
- Fiset J.F., R.D. Tyagi et J.F. Blais (2002) Cocoa shells as adsorbent for metal recovery from acid effluent. *Water Pollut. Res. J. Can.* 37(2), 379-388.
- Fix K.A. et M.G. Kramer (1997) Stabilization of heavy metals in ash. Brevet américain, No. 5,649,895.
- Francis C.W. et G.H. White (1987) Leaching of toxic metals from incinerator ashes. *J. Water Pollut. Control Fed.* 59(11), 979-985.
- Frey R. (1996) Process of treatment of flue particulates. Brevet américain, No. 5,512,257.
- Frugier P., N. Godon, E. Vernaz et F. Larché (2002) Influence of composition variations on the initial alteration rate of vitrified domestic waste incineration fly-ash. *Waste Manag.* 22, 137-142.
- Fujiki Y., T. Sasaki et Y. Komatsu (1985) Immobilization of divalent transition metals from aqueous solutions using crystalline hydrated titania fibers. *Yogyo Kyokai Shi* 93, 225-229.
- Fujii M., S.I. Shioya et A. Ito (1988) Chemically modified coniferous wood barks as scavengers of uranium from sea water. *Holzforschung* 42, 295-298.
- Gaballah I., D. Goy, E. Allain, G. Kilbertus et J. Thauront (1997) Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks. *Metallurgical Materials Trans.* 28B, 13-23.
- Gadd G.M., 1990. Fungi and yeasts for metal accumulation. Dans : *Microbial metal recovery*. Ehrlich H.L. et C.L. Brierley (Éditeurs), pp. 249-275.
- Galvez-Cloutier R. et Dubé J.-S. (1998) Approche méthodologique pour la transformation progressive d'un centre de transfert en centre de substances dangereuses. Partie 2 : étude de faisabilité du lavage chimique des sols contaminés. *Vecteur Environnement*, 31: 30-37
- Garcia-Sanchez A., A. Alastuey et X. Querol (1999) Heavy metal adsorption by different minerals : application to the remediation of polluted soils. *Sci. Total Environ.* 242, 179-188.

- Gardea-Torresdey J.L., L. Tang et J.M. Salvador (1996) Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of sphagnum peat moss and its different humic substances. *J. Haz Mater.* 48, 191-206.
- Gharaibeh S.H., W. Abu-el-sha'r et M.M. Al-Kofahi (1998) Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products. *Water Res.* 32(2), 498-502.
- Giesy J.J.P. and Wiener J.G. (1977) – Frequency distribution of trace metal concentrations in five freshwater fishes. *Trans. Amer. Fish. Soc.*, 106,393-403.
- Global Action Network, (2003) - Les fermes à fourrure industrielles et notre environnement-www.gan.ca/fr/campagnes/spectacle/cirque/fiches/fermes_fourrure.htm. Visité automne 2002.
- Gossett T., J.L. Trancart et D.R. Thevenot (1986) Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics. *Water Res.* 20(1), 21-26.
- Greenberg R.R., W.H. Zoller et G.E. Gordon (1978) Composition and size distributions of particles released in refuse incineration. *Environ. Sci. Technol.* 12(12), 1329-1332.
- Guérin L. (2000) Devenir des polluants inorganiques contenus dans les résidus solides issus de la combustion des déchets ménagers. Spéciation et élaboration des tests de mobilité en vue de leur stockage ou de leur valorisation, 3 mai 2000, Université de Toulon et Du Var, France.
- Guibal E., I. Saucedo, J. Roussy, C. Roulph et P. Le Cloirec (1993) Uranium sorption by glutamate glucan : A modified chitosan. Part II : Kinetic studies. *Water SA* 19(2), 119-126.
- Gupta V.K., D. Mohan et S. Sharma (1998) Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste material. *Sep. Sci. Technol.* 33, 1331-1343.
- Habashi F.(1997) *Handbook of extractive metallurgy vol.IV.* Wiley-Vch, Weinheim.
- Hammy F., A. Durand, J.F. Blais et G. Mercier (2001) Enlèvement et récupération du plomb des chaux usées d'incinérateur de déchets municipaux par lixiviation chimique et adsorption sur MT. Dans : *Compte-rendu du 17^{ième} congrès régional de l'est du Canada de l'association canadienne sur la qualité de l'eau.* 9 novembre 2001, Université Laval, Sainte-Foy, QC.
- Hammy F., G. Mercier et J.F. Blais (2005a) Caractérisation et traitement des résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) d'incinérateurs de déchets municipaux par un procédé de lixiviation en milieu basique. *J. Env. Eng. Sci.* (accepté en janvier 2005).
- Hammy F., G. Mercier et J.F. Blais (2005b) Décontamination des résidus de contrôle de la pollution de l'air (RCPA) d'incinérateurs de déchets municipaux par lixiviation en milieu basique et adsorption sur tourbe. *J. Environ. Eng. Sci.* (soumis le 10 mars 2005).
- Hammy F., G. Mercier et J.F. Blais (2005c) Removal of lead in APCR leachates from municipal waste incinerator using peat moss in a batch counter-current sorption process. *Hydrometallurgy* (soumis le 25 octobre 2004).

- Hartlén J. et A.M. Fällman (1992) New perspectives on management of residues from MSW incineration in Sweden. Dans: Proceedings of the 7th international recycling congress. Waste Management International, Berlin, Allemagne.
- Hayes P.C. (1985) Process selection in extractive metallurgy. Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.
- Heck H., E.A.Korzun, C.S. Shieh et J.Archer (1992) Sources and fate of lead, cadmium and mercury in the resource recovery process. Dans: Proceedings of the first annual solid waste research symposium. Orlando, Floride.
- Henderson R.W., D.S. Andrews, G.R. Lightsey et N.A. Poonawala (1977) Reduction of mercury, copper, nickel, cadmium, and zinc levels in solution by competitive adsorption onto peanut hulls, and raw and aged bark. Bull. Environ. Contamin. Toxic. 17(3), 355-359.
- Henry W.M., R.L. Barbour, R.J. Jakobsen et P.M. Schumacher (1983) Inorganic compound identification of fly ash emissions from municipal incinerators. Project summary. Rapport EPA/600/S3-82-095, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Hjelmar O. (1996) Disposal strategy for municipal solid waste incineration residues. J. Haz. Mater. 47, 345-368.
- Ho Y.S. et G. McKay (1999) The sorption of lead(II) ions on peat. Water Res. 33(2), 578-584.
- Ho Y.S., D.A.J. Wase et C.F. Forster (1995) Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum peat moss. Water Res. 29(5), 1327-1332.
- Holan Z.R. et B. Volesky (1995) Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. Appl. Biochem. Biotechnol. 53, 133-146.
- Hollander H.I., A.L. Plumley et R.S. Decesare (1995) Vittrification of combustion ash residue for beneficial use. Solid Waste Technol. May/June, 31-40.
- Huang W.J. et J.S. Lo (2004) Synthesis and efficiency of a new chemical fixation agent for stabilizing MSWI fly ash. J. Hazard. Mater. B112, 79-86.
- IARC (1990) – Chromium and chromium compounds. International Agency for Research on
- IARC (1990) – IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, IARC, vol 49.
- ILSR (1987) Municipal solid waste incinerator ash management and disposal data entries. Institute for local self-reliance, Washington, DC, 23 pages.
- Introduction à la toxicology industriel et environnementale. Chr De Brouwer. Année 01-02.
www.ulb.ac.be/esp/isttm/coursedb/chrome.html
- IPCS (1988) – Environmental Health Criteria 61 – CHROMIUM. International programme on Chemical Safety – World Health Organization. Geneva.

- Jalali R., H. Ghafourian, Y. Asef, S.J. Davarpanah et S. Sepehr (2002) Removal and recovery of lead using non living biomass of marine algae. *J. Haz. Mater.* B92, 253-262.
- Janos P., M. Wildnerova et T. Loucka (2002) Leaching of metals from fly ashes in the presence of complexing agents. *Waste Manag.* 22, 783-789.
- Jeffers T.H. et R.R. Corwin (1993) Waste water remediation using immobilized biological extractants. Dans : *Biohydrometallurgical technologies*. Torma A.E., M.L. Apel et C.L. Brierley (Éditeurs), International biohydrometallurgical symposium, Jackson Hole, Wyoming, pp. 1-13.
- Jervis R.E., Krishnan S.S., Ko M. M., Vela L. D., Glenn Pringle T., Chan A.C., and Xing L. (1995) Biological incinerator emissions of toxic inorganics, their residues and their availability. *Analyst* 120, pp. 651-657.
- Kersch C., S. Pereto, G.J. Woerlee et G.J. Witkamp (2004) Leachability of metals from fly ash: leaching test before and after extraction with supercritical CO₂ and extractants. *Hydrometallurgy* 72, 119-127.
- Khalid N., S. Ahmad, S.N. Kiani et J. Ahmed (1998) Removal of lead from aqueous solutions using rice husk. *Sep. Sci. Technol.* 33(15), 2349-2362.
- Kinniburgh D.G., C.J. Milne, M.F. Benedetti, J.P. Pinheiro, J. Filius, L.K. Koopal et W.H. Van Riemsdijk (1996) Metal ion binding by humic acid: Application of the NICA-Donnan Model, *Environnemental Science & Technology*. Vol. 30, no. 5.
- Kirby C.S. et J.D. Rimstidt (1993) Mineralogy and surface properties of municipal solid waste ash. *Environ. Sci. Technol.*, 27(4), 652-660.
- Klein D.H., A.W. Andren, J.A. Carter, J.B. Emery, C. Feldman, W. Fulderson, W.S. Lyon, J.C. Ogle, Y. Talmi, R.I. Van Hook et N. Bolton (1975) Pathways of thirty seven trace elements through coal fired power plants. *Environ. Sci. Technol.* 9(10), 973-979.
- Komori K., Rivas, A., Toda, K. and Ohtake, H., 1990. Biological removal of toxic chromium using an *Enterobacter cloacae* strain that reduces chromate under anaerobic conditions. *Biotechnol. Bioeng.* 35, pp. 951-954.
- Kosson D.S., H.A. van der Sloot et T.T. Eighmy (1996) An approach for estimation of contaminant release during utilization and disposal of municipal waste combustion residues. *J. Haz. Mater.* 47, 43-75.
- Kosson D.S., T.T. Kosson et H.A. van der Sloot (1993) Evaluation of solidification/stabilization treatment processes for municipal waste combustion residues. Rapport EPA/600/R-93/167, United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, Ohio, 576 pages.
- Kulkarni M.V. et V.C. Rane (1980) Studies in treatment of liquid effluent from chlor-alkali industry. *Chem. Age. India* 31, 499-503.

- Kumar P. et S.S. Dara (1982) Utilisation of agricultural wastes for decontaminating industrial/domestic wastewaters from toxic metals. *Agric. Wastes* 4, 213-223.
- Kumar P. S.S. et Dara (1980). Removal of toxic heavy metal ions from wastewaters using modified agricultural waste materials. *Prog. Water Technol.* 13, 353-361.
- Lauwerys R.R. (1999) chrome. Vol, In: *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*.
- Legein C., Ward R (2001) Cours de chimie en solution. Université du Maine. <http://www2.cegep-st-laurent.qc.ca/depar/chimie/chimiweb/webchimie/deug/sem2/examens/sem2S20001.pdf>
- Legiec I., D.S. Kosson, J.L. Ontiveros et T.L. Clapp (1994) Process for recovery of trace metals and salts from waste combustion residues. Brevet américain, No. 5,282,938.
- Leslie M.D. (1974) Peat: new medium for treating dye house effluent. *Am. Dyestuff Reporter* 63(8), 15-18.
- Levasseur B. (2004) Lixiviation acide et adsorption combinées des métaux toxiques des cendres volantes d'incinérateur. Thèse de doctorat, INRS-ETE, Université du Québec, Québec, Qc, Canada, 29 juin 2004, 254 pages.
- Levasseur B., J.F. Blais et G. Mercier (2003) Optimisation d'un procédé de lixiviation en milieu basique et acide pour la décontamination (Cd, Pb) d'un mélange de cendres de chaudières et d'électrofiltres d'incinérateur de déchets municipaux. *J. Environ. Eng. Sci.* 2(5), 355-368.
- Link W.F. (1965) Solubility and metal-organic compounds. Volume 1, 4^{ième} Édition, American Chemical Society, 914 pages.
- Littarru P. et L. Vargiu (2003) Generation of PCIDD/F in fly ash from municipal solid waste incinerators. *J. Air Waste Manag. Assoc.* 53(8), 914-917.
- Lothenbach B., G. Furrer et R. Schulz (1997) Immobilization of heavy metals by polynuclear aluminium and montmorillonite compounds. *Environ. Sci. Technol.* 31, 1452-1462.
- Lundtorp K., D.L. Jensen et T.H. Christensen (2002) Stabilization of APC residues from waste incineration with ferrous sulfate on a semi-industrial scale. *J. Air Waste Manag.* 52, 722-731.
- Lundtorp K., D.L. Jensen, M.A. Sørensen, H. Mosbæk et T.H. Christensen (2003) On-site treatment and landfilling of MSWI air pollution control residues. *J. Hazard. Mater.* B97, 59-70.
- Lyons M.R. (1994) The WES-PhixR ash treatment process. Dans: *Proceedings of the 7th international conference on municipal solid waste combustor ash utilization*. Chesner W.H. (Éditeur), 15 et 16 Nov. 1994, Arlington, Virginie, Édition Commack, New York, NY, pp. 156-168.
- Macchi G., D. Maroni et G. Tiravathi (1986) Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environ. Technol. Lett.* 7, 431-444.

- Macchi G., Pagano, M., Santori, M. and Tiravanti, G., 1991. A bench study on chromium recovery from tannery sludges. *Wat. Res.* 25, pp. 1019–1026.
- Malterer T., B. McCarthy et R. Adams (1996) Use of peat in waste treatment. *Mining Eng.* 48, 53-56.
- Marshall W.E., E.T. Champagne et W.J. Evans (1993) Use of rice milling byproducts (hulls & bran) to remove metal ions from aqueous solution. *J. Environ. Sci. Health A28(9)*, 1977-1992.
- Maruca R., B.J. Suder et J.P. Wightman (1982) Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. III Chromium. *J. Appl. Polymer Sci.* 27, 4827-4837.
- Mayenkar K.V. et A.L. Lagvankar (1984) Removal of chelating nickel from wastewaters. Dans : 38rd proceedings of the industrial waste conference (Purdue). Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 457-472.
- McKay G. (1996) Use of the adsorbents for the removal of the pollutants from wastewaters. CRC Press Inc., Boca Raton, Floride.
- McKay G., H.S. Blair et A. Findon (1989) Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan. *Indian J. Chem.* 28A, 356-360.
- Méhu J., G. Keck et A. Navarro (1999) Waste stabilisation and environment : towards the definition of objectives for stabilization of industrial wastes by taking into account the potential impact on health and the environment, Lyon-Villeurbanne, 13-16 Avril 1999, Société alpine de publications, Grenoble, Suisse, 502 pages.
- Mercier G., D. Couillard, M. Chartier, G. Roberge et R. Painchaud (1997) Décontamination des cendres volantes d'incinérateur de déchets municipaux. Rapport No. 4946-37/A35-100, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC.
- Mercier G., J. Dufresne et D. Blackburn (2001) Prediction of metal removal efficiency from contaminated soils by physical methods. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 127(4), 348-358.
- Mercier G., M. Chartier, C. Sauvageau et G. Roberge (2002) Method for removing metals from air pollution control residues. Brevet américain, No. 6,500,395.
- Mercier G., M. Chartier, D. Couillard et J.F. Blais (1999) Decontamination of fly ash and used lime from municipal waste incinerator using *Thiobacillus ferrooxidans*. *Environ. Manag.* 24, 517-528.
- Meunier N. (2002) Utilisation des écailles de cacao pour adsorber les métaux solubilisés lors de la lixiviation chimique de sols contaminés. Thèse de doctorat, INRS-Eau, Terre et Environnement, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, 278 pages.
- Meunier N. (2003). Utilisation des écailles de cacao pour adsorber les métaux solubilisés lors de la lixiviation chimique de sols contaminés. Thèse de doctorat, Institut National de Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), Université du Québec, Québec, Québec.

- Meunier N., J. Laroulandie, J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003a) Lead removal from acidic solutions by sorption on cocoa shells : effect of some parameters. *J. Environ. Eng. Div. ASCE*. 129(8), 693-698.
- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2002) Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination. *Hydrometallurgy*. 67, 19-30.
- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003b) Sélectivité des écailles de cacao pour l'enlèvement des métaux des effluents de décontamination de sols. *J. Environ. Eng. Sci.* 2, 1-8.
- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2003c) Utilisation et régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les effluents acides. *J. Environ. Eng. Sci.* 2, 9-16.
- Meunier N., J.F. Blais et R.D. Tyagi (2004) Removal of heavy metals from acid soil leachate using cocoa shells in a counter-current sorption process. *Hydrometallurgy* 73(3/4), 225-235.
- Milne C.J., D.G. Kinniburgh, W.H. Van Riemsdijk et E. Tipping (2003) Generic NICA-Donnan model parameters for metals-ion binding by humics substances. *Environmental Science & Technology*. Vol. 37, no.5.
- Miquel G. (2001) Effets des métaux lourds sur l'environnement et sur la santé. Rapport no 261 Office Parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Senat, Paris, France.
- Mjor R.H. (1922) – Studies on case of chromic acid nephritis. *Johns Hopkins Hospital Bulletin* 33, 56-61.
- Morita M., M. Higuchi et I. Sakata (1987) Binding of heavy metal ions by chemically modified woods. *J. Appl. Polymer Sci.* 34, 1013-1023.
- Nriagu, J.O. et E. Nieboer (eds.) (1988) – Chromium in the Natural and Human Environments – Volume 20 in *Advances in Environmental Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Nriagu, J.O., S. Beaubien et D. Blowes, «Chemistry of Chromium in Lakes», Environ.
- Nugteren H.W., M. Janssen-Jurkovicova et B. Scarlett (2002) Removal of heavy metals from fly ash and the impact on its quality. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 389-395.
- Nzihou A., et P. Sharrock (2002) Calcium phosphate stabilization of fly ash with chloride extraction. *Waste Manag.* 22, 235-239.
- Oliver B.G. et J.H. Carey (1976a) The removal and recovery of metals from sludge and sludge incinerator ash. Rapport No. 33, Ontario Ministry of the Environment, Ottawa, ON.
- Oliver B.G. et J.H. Carey (1976b) Acid solubilization of sewage sludge and ash constituents for possible recovery. *Water Res.* 10, 1077-1081.

- Ong L.H. et V.E. Swanson (1966) Adsorption of copper by peat, lignite, and bituminous coal. *Economic Geology* 61, 1214-1231.
- Ontiveros J.L., T.L. Clapp et D.S. Kosson (1989) Physical properties and chemical species distribution within municipal waste combustor ashes. *Environ. Prog.* 8(3), 200-106.
- Orhan Y. et H. Buyukgungor (1993) The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Water Sci. Technol.* 28(2), 247-255.
- Paris I., Hubscher V., et Leroy M. J. F. (1997) Etude du comportement de mâchefers de DIS utilisés en technique routière. Comparaison avec des mâchefers d'OM. *Technique, Science, Méthode* 4 (avril 1997), 27-34.
- Park J.Y. et J. Heo (2002) Vitrification of fly ash from municipal solid waste incinerator. *J. Haz. Mater.* B91, 83-93.
- Patterson J.W. (1988) Effect of metal treatment and recovery. Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 333-334.
- Paul M., A. Sandstrom et J. Paul (2004) Prospect for cleaning ash in acidic effluent from bioleaching of sulfidic concentrates. *J. Haz. Mater.* B106, 39-54.
- PEENI (1991) Programme d'essai et d'évaluation national des incinérateurs. Rapport No. EN 21-97, Environnement Canada, Ottawa, ON.
- Pinzani M.C.C., A. Somogyi, A.S. Simionovici, S. Ansell, B.M. Steenari et O. Lindqvist (2002) Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced μ -X-ray fluorescence and μ -X-ray absorption spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3165-3169.
- Puustjarvi V. (1956) On the cation exchange capacity of peats and on the factors of influence upon its formation. *Acta Agr. Scand.* 6, 410.
- Quek S.Y., B. Al-Duri, D.A.J. Wase et C.F. Forster (1998) Coir as a biosorbent of copper and lead. *Trans. Inst. Chem. Eng.* 76B, 50-54.
- Rai, D., L. E. Eary et J.M. Zachara, (1989) – Environmental Chemistry of Chromium- *Sci. Total Environ.*
- Randall J.M. et E. Hautala (1975) Removal of heavy metal ions from waste solutions by contact with agricultural byproducts. Dans: 30rd proceedings of the industrial waste conference (Purdue). Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 412-422.
- Randall J.M., E. Hautala et A.C. Waiss (1974) Removal and recycling of heavy metal ions from mining and industrial waste streams with agricultural byproducts. Dans : Proceedings of the 4th mineral waste utilisation symposium. 7 et 8 Mai 1974, Chicago, Illinois, pp. 329-334.

- Randall J.M., E. Hautala et G. McDonald (1978) Binding of heavy metal ions by formaldehyde-polymerized peanut skins. *J. Appl. Polymer Sci.* 22, 379-387.
- Rev. (1993). (In press).
- Ricou P. (1998) Procédé d'élimination d'ions métalliques sur cendres volantes de charbon et sur mélanges cendres/chaux. Thèse des Sciences des Matériaux, Nantes, France.
- Roberge G., J.F. Blais et G. Mercier (1999) Enlèvement du phosphore des eaux usées par traitement à base de MT dopée aux boues rouges. *Can. J. Chem. Eng.* 77, 1185-1194.
- Sabbas, T., A. Poletini, R. Pomi, T. Astrup, O. Hjelm, P. Mostbauer, G. Cappai, G. Magel, S. Salhofer, C. Speiser, S. Heuss-Assbichler, R. Klein et P. Lechner (2003) Management of municipal solid waste incineration residues. *Waste Manag.* 23, 61-88.
- Saleeva N.V. et M.K. Kydynov (1989) New natural sorbent and the potentials of its use. *Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR Khim-Technol. Nauki* 1, 85.
- Sandell J.F., G.R. Dewey, L.L. Sutter et J.A. Willemin (1996) Evaluation of lead-bearing phases in municipal waste combustor fly ash. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 122(1), 34-40.
- Saucedo I., E. Guibal, J. Roussy, C. Roulph et P. Le Cloirec (1992) Sorption of uranyl ions by a modified chitosan : Kinetic and equilibrium studies. *Environ. Technol.* 13(12), 1101-1115.
- Saucedo I., E. Guibal, J. Roussy, C. Roulph et P. Le Cloirec (1993) Uranium sorption by glutamate glucan : A modified chitosan. Part I : Equilibrium studies. *Water SA* 19(2), 113-118.
- Sawell S.E. et T.W. Constable (1993) Le programme national d'essais et d'évaluation des incinérateurs: résumé des études de caractérisation et de traitement des résidus d'incinération de déchets solides urbains. Rapport No. SPE3/UP/8, Environnement Canada, Ottawa, ON.
- Sawell S.E., S. Hetherington, A.J. Chandler, H.G. Rigo et J. Fraser (1993) The waste analysis, sampling, testing and evaluation program: Effects of lead and cadmium spiking of MSW on the characteristics of MSW incinerator residues. Dans: Proceedings of the municipal waste combustion conference. 29 Mars au 2 Avril 1993, Williamsburg, Virginie.
- Schecher W. (2001) Thermochemical data used in MINEQL+ version 4.5 with comparisons to versions 4.07 and earlier. *Environmental Research Software*, Lowell, ME, 224 pages.
- Schecher, W.D., and McAvoy, D.C. (1991) MINEQL+. A chemical equilibrium program for personal computers--User's manual version 2.1: Edgewater, Maryland, Environmental research Software.
- Shen S. (2002) Enlèvement et récupération du Cr(III) des boues de tannerie. Thèse de doctorat, Institut National de Recherche Scientifique, Centre Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), Université du Québec, Québec, Québec.

- Sharma D.C. et C.F. Forster (1993) Removal of hexavalent chromium using Sphagnum peat moss. *Water Res.* 27(7), 1201-1208.
- Shimaoka T., A. Nakano et S. Sakita (2002) Lead insolubilization phenomena of incineration residue associated with artificial soil forming factors. Proceedings of the 13th annual meeting, Japan Society of Waste Management Experts:pp. 841-843.
- Shiskowski D.M. et T. Viraraghavan (1993) Removal of chromium from wastewater by peat filters. *J. Environ. Sci. Eng.* A11(2), 179-189.
- Shukla S.R. et V.D. Sakhardande (1990) Cupric ion removal by dyed cellulosic materials. *J. Appl. Polymer Sci.* 41, 2655-2663.
- Smith E.F., H.B.Jr. Mark et P. MacCarthy (1978) Chemically modified peat as an economical means of water treatment. *Toxicol. Environ. Chem. Rev.* 2, 237-256.
- Smith L. L., Means J. L., Chen A., Alleman B., Chapman C. C., Tixier J. S., Brauning S. E., Gavaskar A. R. et Royer M. D. (1995). Remedial options for metals-contaminated sites. Lewis Publishers, Boca Raton, Florida, É.-U.
- Solisio C., Alessandra Lodi, Attilio Coonverti et Marco Del Borghi. (2000) – The Effect of Acid Pre-Treatment on the Biosorption Of Chromium (III) by *Sphaerotilus Natans* From Industrial Wastewater, vol. 34, No. 12, pp. 3171-3178.
- Sood A. (1988) Process for removing heavy metal ions from solutions using adsorbents containing activated hydrotalcite. Brevet américain, No. 4,752,397.
- Spedding P.L. (1988) *Peat.* Fuel 67, 883-899.
- Spinosa L. et P.A. Vesilind (2001) Sludge into biosolids. Processing, disposal and utilization. IWA Publishing, Alliance House, Londres, Angleterre, 394 pages.
- Stumm W. et J.J. Morgan (1996) Aquatic chemistry chemical equilibria and rates in natural waters. Schnoor J.L. et A. Zehnder (Éditeurs), John Wiley and Sons, New York, NY, pp. 519-526.
- Sutter L.L. (1995) Characterization of lead bearing phases in municipal waste combustor fly ash. Mémoire de maîtrise, Michigan Technological University, Michigan.
- Taguchi Y. (1986) Mixing agent for forming adsorbent for recovery heavy metal from waste ore. Brevet japonais, No. 61,133,124.
- Tan T.C., C.K. Chia et C.K. Teo (1985) Uptake of metal ions by chemically treated human hair. *Water Res.* 19(2), 157-162.
- Tessier A., P.G.C. Campbell et M. Bisson (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51(7), 844-851.

- Theis T.L. (1989) Characterization of leachates from municipal incinerator ash materials. Progress report, Project 4890, New York State Solid Waste Combustion Institute, Cornell University, Ithaca, NY.
- Theis T.L. et K.H. Gardner (1990) Environmental assessment of ash disposal. *Crit. Rev. Environ. Control*, 20(1), 21-42.
- Thorpe V.A. (1973) Comparative study of the cation exchange capacity of peat materials. *J. Assoc. Official Anal. Chemists* 56, 54.
- Tincelin C. (1993) Étude de l'enlèvement des métaux lourds contenus dans les cendres volantes d'incinérateurs d'ordures ménagères. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, 138 pages.
- Tiravanti G., D. Marani, R. Passino et M. Santori (1988) Synthesis and characterization of cellulose xanthate chelating exchangers for heavy metal removal and recovery from wastewaters. *Stud. Environ. Sci.* 34, 109-118.
- Tiwari D.P., D.K. Singh et D.N. Saksena (1995) Hg(II) adsorption from aqueous solutions using rice-husk ash. *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 121(6), 479-481.
- Tobin J., D.G. Cooper et R.J. Neufeld (1990) Investigation of the mechanism of metal uptake by denatured *Rhizopus arrhizus* biomass. *Enzyme Microb. Technol.* 12, 591-595.
- Toth A. (1980) Utilization of peatland for purification and emplacement of communal sewage mud. Dans: Proceedings of the 6th international peat congress. Dunluth, Minnesota, pp. 711-712.
- Ulmanu M., Segarceanu T. et Anger I. (1996) Removal of copper from dilute aqueous solutions by adsorbant and ion exchange materials. Dans: Ion exchange Developments and Applications: Proceeding of IEX'96. Greig J. A. (éd.), The Royal Society of Chemistry, Thomas Graham House, 14-19 July 1996, Churchill College, Royaume-Uni, pp. 151-159.
- UNEP Chemicals (1999) Dioxin and Furan Inventories: National and Regional Emissions of PCDD/PCDF; may 1999
- USEPA (1994) SW 846 1312. Test methods for evaluation solid waste: physical/chemical methods. Rapport SW 846, United States Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- USEPA (2002) Toxicity characteristic leaching procedure, method 1311. Site internet: www.EPA.gov/SW-846/1311.pdf.
- US-EPA, (1980) – Ambient water quality criteria for chromium. United States Environmental Protection Agency.
- Vaishya R.C. et S.C. Prasad (1991) Adsorption of copper (II) on sawdust. *Indian J. Environ. Protection* 11, 284-289.

- Van der Sloot H.A., G.J.L. Van der Wegen, D. Hoede et G.J. Groot (1994) Inter comparison of leaching tests for stabilized waste. Rapport ECN-RX-94-011, Netherlands Energy Research Foundation, 16 pages.
- Van der Sloot H.A., L. Heasman et P. Quevauviller (1997) Harmonization of leaching/extraction tests. Elsevier, Amsterdam, Pays-Bas, 281 pages.
- Vater C., R. Enders, M. Feudel, R. Bolz et M. Jekel (1990) Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. *Vom Wasser* 75, 47-58.
- Vehlow J. et H. Vogg (1987) Metal extraction from fly ash. Proceedings, International municipal waste incineration workshop, octobre, pp. 381-397.
- Verheijen, L.A.H.M., Wiersema, D., Hulshoff, P. and de Wit, J. (1996). Management of Waste from Animal Product Processing. FAO/WB Consultancy Report for Livestock and Environment Study. International Agricultural Centre, Wageningen, The Netherlands.
- Verhulst D., Buekens A., Spencer P.J., and Eriksson G. (1996) Thermodynamic behaviour of metal chlorides and sulfates under the conditions of incineration furnaces. *Environmental Science and Technology* 30 (1), pp. 50-56
- Vogg H. (1987) Behaviour of heavy metals in the incineration of municipal wastes. *Int. Chem. Eng.* 27(2), 177-182.
- Volesky B. (1990) Biosorption of heavy metals. CRC Press, Boca Raton, Floride.
- Volesky B. et Z.R. Holan (1995) Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog.* 11, 235-250.
- Walsh, A.R. and O'Halloran, J. (1996b). Chromium speciation in tannery effluent - II. Speciation in the effluent and in the receiving estuary. *Wat. Res.*, 30, 10, 2401-2412.
- Wei I.W. et S. Basu (1990) Role of the solid-liquid separation in the removal of zinc by chemical precipitation. Dans: Proceedings of the 44th industrial waste conference (Purdue). Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 631-636.
- Wendling P. (1994) Lixiviation des métaux lourds dans les résidus d'incinération de déchets municipaux, bruts et traités, soumis à l'action des pluies acides. Mémoire de maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, QC, 152 pages.
- Wentz C.A. (1995) Hazardous waste management. Chemical Engineering Series, McGraw-Hill, New York, NY, 573 pages.
- Wes-Phix Process (1994) Wheelabrator Environmental Systems. Pamphlet publicitaire.
- Wey M.Y., W. Ou, Z. Liu, H. Tseng, W. Yang et B. Chiang (2001) Pollutants in incineration flue gas. *J. Haz. Mater.* B82, 247-262.

Wixson B.G. et B.E. Davies (1993) Lead in soil. Recommended guidelines. Society for environmental geochemistry and health, Science Reviews, Northwood, Royaume-Uni, 132 pages.

Wolf A., K. Bunzl et W.F. Schmidt (1977) Effect of Ca^{2+} ions on the adsorption of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Zn^{2+} by humic substances. Chemosphere 5, 207-213.

Youcai Z., S. Lijie et L. Guojian (2002) Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes. J. Haz. Mater. B95, 47-63.

Zhipei Z., Y. Junlu, W. Zenghui et C. Piya (1984) A preliminary study of the removal of Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} and Cr^{3+} from wastewaters with several chinese peats. Dans: Proceedings of the 7th international peat congress, Dublin, Allemagne, pp. 147-152.