Document generated on 04/16/2024 1:13 a.m.

Revue des sciences de l'eau
Journal of Water Science

État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels
State of the art of technologies for metal removal from industrial effluents

J. F. Blais, S. Dufresne and G. Mercier

Volume 12, Number 4, 1999

URI: https://id.erudit.org/iderudit/705373ar
DOI: https://doi.org/10.7202/705373ar

See table of contents

Publisher(s)

Université du Québec - INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE)

ISSN

0992-7158 (print)
1718-8598 (digital)

Explore this journal

Cite this article

Blais, J. F., Dufresne, S. & Mercier, G. (1999). État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *12*(4), 687–711. https://doi.org/10.7202/705373ar

Article abstract

This study is dedicated to the review of the different technologies used and evaluated for the removal and/or recovery of metals from industrial effluents. The principles involved in these technologies are discussed, as well as the advantages and limits associated with these processes. The metal removal and recovery processes include the following techniques: precipitation, adsorption and biosorption, electrowinning and electrocoagulation, cementation, membrane separations, solvent extraction and ion exchange.

Precipitation and coprecipitation are the most used and studied methods for metal removal from industrial waste waters. The method of precipitation used most often to remove metals from waste water consists of precipitating them in the form of hydroxides. The usual procedure involves the addition of chemicals such as lime (CaO or $Ca(OH)_2$), $Mg(OH)_2$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, NaOH or NH_4OH. The precipitation of metals by carbonates or sulphides is an effective alternative to hydroxide precipitation. The use of carbonates allows the precipitation of metals to occur at pH values lower than those necessary with the hydroxides. Moreover, the precipitates thus formed are denser and have better characteristics of solid-liquid separation. Precipitation by sulphides is normally carried out with reagents such as: Na_2S, NaHS, H_2S or FeS. In acidic media, the lower solubility of metal sulphides (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn, etc.), makes it possible to reach concentrations lower than those obtained by precipitation as hydroxides. Coprecipitation with aluminum and iron salts is also an effective means for the removal of metals from effluents.

Adsorption methods are also widely applied and examined for this purpose. However, in most cases the use of adsorbents requires an effluent neutralization step. Indeed, the neutralization of acid effluents must take place to allow their disposal in sewerage systems. A wide variety of adsorbents can be employed, both organic and inorganic: aluminum or iron oxides, sand, activated carbon, mixtures of coal and pyrite, iron particles, gravel or crushed brick, cement, etc. Studies have demonstrated the possibility of eliminating metals by adsorption on vegetable matter: peat moss, sawdust and wood bark, etc. Chitin and chitosan, two natural polymers that are abundant in the cell walls of fungi and shellfish, also have excellent properties of metal fixation. The utilization of different agricultural by-products (peanut skins, coconuts, corn cobs, onions skins, tea leaves, coffee powder, canola meal, etc.) for metal adsorption has also been proposed.

Biosorption has been intensively studied in recent years as an economical treatment for metal recovery from dilute industrial effluents. Biosorption implies the use of live or dead biomass and/or their derivatives, which adsorb the metal ions with the ligands or functional groups located on the external surface of the microbial cells. Capacities for metal adsorption on various types of biomass (bacteria, yeasts, fungi, marine and freshwater algae) have been evaluated. The microorganisms used for the metal adsorption step must usually be immobilized in a matrix or in an easily recoverable support. The immobilizing agents or matrices most usually employed are alginate, polyacrylamine, polysulphone, silica gel, cellulose and glutaraldehyde.

Electrowinning is a well-established technology that is widely employed in the mining and metallurgical industries (heap leaching, acid mine drainage, etc.), in metal transformation industries (wastes from plating and metal finishing), and in the electronics and electrical industries for the removal and/or the recovery of metals in solution. Many metals (Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn and Zn) present in the effluents can be recovered by electrodeposition using insoluble anodes.

Electrocoagulation is another electrochemical approach, which uses an electrical current to remove several metals in solution. In fact, the electrocoagulation systems can be effective in removing suspended solids, dissolved metals, tannins and dyes. The contaminants present in waste water are maintained in solution by electrical charges. When these ions and the other charged particles are neutralized with ions of opposite electric charge, provided by a electrocoagulation system, they become destabilized and precipitate in a form that is usually very stable.

Cementation is a type of precipitation method implying an electrochemical mechanism. In this process, a metal having a higher oxidation potential passes into solution (e.g., oxidation of metallic iron, Fe(0), to ferrous iron, Fe(II)) to replace a metal having a lower oxidation potential. Copper is the metal most frequently separated by cementation. However, the noble metals (Ag, Au and Pd), as well as As, Cd, Ga, Pb, Sb and Sn, can also be recovered in this manner.

Reverse osmosis and electrodialysis are two processes using semipermeable membranes applicable to the recovery of metal ions. In electrodialysis, selective membranes (alternation of cation and anion membranes) fit between the electrodes in electrolytic cells. A continuous electrical current and the associated ion migrations, allow the recovery of metals. The techniques of membrane separation are very efficient for the treatment of dilute waste waters.

The metallurgical industry has used solvent extraction for many years for a broad range of separations. This technique is employed today for the removal of soluble metals (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mo, U, V, Zn, etc.) from waste water. Separation is carried out in contact with an immiscible organic phase to form salts or complex compounds, which give a favorable solubility distribution between the aqueous and organic phases. Various types of reagents can be used for the extraction: carboxylic acids, aliphatic or aromatic amines, amino acids, alkyl phosphates, phenolic compounds. The non-selective removal of metal contaminants in aqueous solutions can be obtained with a whole range of organic reagents. Promising new reagents have been proposed recently for the selective extraction of metals, such as Cd, Co, Cr and Zn.

Ion exchangers are insoluble substances having in their molecular structure acidic or basic groups able to exchange, without modification of their physical structure, the positive or negative ions fixed at these groups. The first ion exchangers used were natural substances containing aluminosilicates (zeolites, clays, etc). Nowadays, the most-used ion exchangers are mainly organic in nature (resins). For the extraction of metals, the removal of cations in solution is usually done with the sulphonic acid group ($-SO_3^-H^+$) of a polystyrene resin, or, with a chelating resin containing iminodiacetate functional groups. Ion exchange has recently received considerable attention for the separation and concentration of metals from waste water. These developments are especially applicable to the plating and metal transformation industries, for the removal of Cr, Co, Cu, Cd, Ni, Fe and Zn.

The more sophisticated processes, such as electrowinning, solvent extraction, membrane separations and ion exchange, although frequently used in metallurgical processes, are less popular for wastewater treatment than are precipitation methods. Finally, recycling and optimal management of effluents constitutes an approach more and more widely applied by industries to satisfy new environmental regulations and laws.

Tous droits réservés © Revue des sciences de l'eau, 1999

This document is protected by copyright law. Use of the services of Érudit (including reproduction) is subject to its terms and conditions, which can be viewed online.

https://apropos.erudit.org/en/users/policy-on-use/

érudit

This article is disseminated and preserved by Érudit.

Érudit is a non-profit inter-university consortium of the Université de Montréal, Université Laval, and the Université du Québec à Montréal. Its mission is to promote and disseminate research.

https://www.erudit.org/en/

REVUE DES SCIENCES DE L'EAU, Rev. Sci. Eau 12/4(1999) 687-711

État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels

State of the art of technologies for metal removal from industrial effluents

J.-F. BLAIS *, S. DUFRESNE et G. MERCIER

Reçu le 2 septembre 1998, accepté le 20 juillet 1999**

SUMMARY

This study is dedicated to the review of the different technologies used and evaluated for the removal and/or recovery of metals from industrial effluents. The principles involved in these technologies are discussed, as well as the advantages and limits associated with these processes. The metal removal and recovery processes include the following techniques : precipitation, adsorption and biosorption, electrowinning and electrocoagulation, cementation, membrane separations, solvent extraction and ion exchange.

Precipitation and coprecipitation are the most used and studied methods for metal removal from industrial waste waters. The method of precipitation used most often to remove metals from waste water consists of precipitating them in the form of hydroxides. The usual procedure involves the addition of chemicals such as lime (CaO or $Ca(OH)_2$), $Mg(OH)_2$, $NaHCO_3$, Na_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$, NaOH or NH_4OH. The precipitation of metals by carbonates or sulphides is an effective alternative to hydroxide precipitation. The use of carbonates allows the precipitation of metals to occur at pH values lower than those necessary with the hydroxides. Moreover, the precipitates thus formed are denser and have better characteristics of solid-liquid separation. Precipitation by sulphides is normally carried out with reagents such as : Na_2S, NaHS, H_2S or FeS. In acidic media, the lower solubility of metal sulphides (Cd, Co, Cu, Cr, Ni, Mn, Zn, etc.), makes it possible to reach concentrations lower than those obtained by precipitation as hydroxides. Coprecipitation with aluminum and iron salts is also an effective means for the removal of metals from effluents.

Institut National de la Recherche Scientifique (INRS-Eau), Université du Québec, 2800, rue Einstein, bureau 105, C.P. 7500, Sainte-Foy, QC, G1V 4C7, Canada.

* Correspondance. E-mail : blaisjf@inrs-eau.uquebec.ca

** Les commentaires seront reçus jusqu'au 15 novembre 2000.

Adsorption methods are also widely applied and examined for this purpose. However, in most cases the use of adsorbents requires an effluent neutralization step. Indeed, the neutralization of acid effluents must take place to allow their disposal in sewerage systems. A wide variety of adsorbents can be employed, both organic and inorganic : aluminum or iron oxides, sand, activated carbon, mixtures of coal and pyrite, iron particles, gravel or crushed brick, cement, etc. Studies have demonstrated the possibility of eliminating metals by adsorption on vegetable matter : peat moss, sawdust and wood bark, etc. Chitin and chitosan, two natural polymers that are abundant in the cell walls of fungi and shellfish, also have excellent properties of metal fixation. The utilization of different agricultural by-products (peanut skins, coconuts, corn cobs, onions skins, tea leaves, coffee powder, canola meal, etc.) for metal adsorption has also been proposed.

Biosorption has been intensively studied in recent years as an economical treatment for metal recovery from dilute industrial effluents. Biosorption implies the use of live or dead biomass and/or their derivatives, which adsorb the metal ions with the ligands or functional groups located on the external surface of the microbial cells. Capacities for metal adsorption on various types of biomass (bacteria, yeasts, fungi, marine and freshwater algae) have been evaluated. The microorganisms used for the metal adsorption step must usually be immobilized in a matrix or in an easily recoverable support. The immobilizing agents or matrices most usually employed are alginate, polyacrylamine, polysulphone, silica gel, cellulose and glutaraldehyde.

Electrowinning is a well-established technology that is widely employed in the mining and metallurgical industries (heap leaching, acid mine drainage, etc.), in metal transformation industries (wastes from plating and metal finishing), and in the electronics and electrical industries for the removal and/or the recovery of metals in solution. Many metals (Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn and Zn) present in the effluents can be recovered by electrodeposition using insoluble anodes.

Electrocoagulation is another electrochemical approach, which uses an electrical current to remove several metals in solution. In fact, the electrocoagulation systems can be effective in removing suspended solids, dissolved metals, tannins and dyes. The contaminants present in waste water are maintained in solution by electrical charges. When these ions and the other charged particles are neutralized with ions of opposite electric charge, provided by a electrocoagulation system, they become destabilized and precipitate in a form that is usually very stable.

Cementation is a type of precipitation method implying an electrochemical mechanism. In this process, a metal having a higher oxidation potential passes into solution (e.g., oxidation of metallic iron, Fe(0), to ferrous iron, Fe(II)) to replace a metal having a lower oxidation potential. Copper is the metal most frequently separated by cementation. However, the noble metals (Ag, Au and Pd), as well as As, Cd, Ga, Pb, Sb and Sn, can also be recovered in this manner.

Reverse osmosis and electrodialysis are two processes using semipermeable membranes applicable to the recovery of metal ions. In electrodialysis, selective membranes (alternation of cation and anion membranes) fit between the electrodes in electrolytic cells. A continuous electrical current and the associated ion migrations, allow the recovery of metals. The techniques of membrane separation are very efficient for the treatment of dilute waste waters.

The metallurgical industry has used solvent extraction for many years for a broad range of separations. This technique is employed today for the removal of soluble metals (Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Mo, U, V, Zn, etc.) from waste water. Separation is carried out in contact with an immiscible organic phase to form salts or complex compounds, which give a favorable solubility distribution

between the aqueous and organic phases. Various types of reagents can be used for the extraction : carboxylic acids, aliphatic or aromatic amines, amino acids, alkyl phosphates, phenolic compounds. The non-selective removal of metal contaminants in aqueous solutions can be obtained with a whole range of organic reagents. Promising new reagents have been proposed recently for the selective extraction of metals, such as Cd, Co, Cr and Zn.

Ion exchangers are insoluble substances having in their molecular structure acidic or basic groups able to exchange, without modification of their physical structure, the positive or negative ions fixed at these groups. The first ion exchangers used were natural substances containing aluminosilicates (zeolites, clays, etc). Nowadays, the most-used ion exchangers are mainly organic in nature (resins). For the extraction of metals, the removal of cations in solution is usually done with the sulphonic acid group ($-SO_3^-H^+$) of a polystyrene resin, or, with a chelating resin containing iminodiacetate functional groups. Ion exchange has recently received considerable attention for the separation and concentration of metals from waste water. These developments are especially applicable to the plating and metal transformation industries, for the removal of Cr, Co, Cu, Cd, Ni, Fe and Zn.

The more sophisticated processes, such as electrowinning, solvent extraction, membrane separations and ion exchange, although frequently used in metallurgical processes, are less popular for wastewater treatment than are precipitation methods. Finally, recycling and optimal management of effluents constitutes an approach more and more widely applied by industries to satisfy new environmental regulations and laws.

Key-words: *metal, removal, precipitation, adsorption, electrowinning, cementation, membranes, solvent extraction, ion exchange, biosorption.*

RÉSUMÉ

Cette étude trace un profil des diverses technologies utilisées et en développement pour la séparation et/ou la récupération des métaux dans les effluents industriels. Les principes de fonctionnement de ces technologies sont abordés, ainsi que leurs avantages et limites d'utilisation. Les procédés d'enlèvement et de récupération des métaux comprennent les techniques de précipitation (formation d'hydroxydes, de carbonates, de sulfures, etc.) et coprécipitation (sels de fer et d'aluminium, etc.), d'adsorption (sable, cellulose, charbon activé, pyrite, ciment, lignite, mousse de tourbe, sciure de bois, etc.) et de biosorption (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces), d'électrodéposition et d'électrocoagulation, de cémentation, de séparation par membranes (osmose inverse et électrodialyse), d'extraction par solvant (acides carboxyliques, amines aliphatiques ou aromatiques, acides aminés, composés phénoliques, phosphates alkyl, etc.), et d'échange d'ions (résines naturelles et synthétiques). La précipitation ou la coprécipitation représentent les procédés les plus largement utilisés et étudiés pour l'enlèvement des métaux des effluents industriels, suivis des techniques d'adsorption. Les procédés plus sophistiqués tels que l'électrodéposition, l'extraction par solvant, la séparation par membranes et l'échange d'ions, bien que largement utilisés dans les procédés métallurgiques, sont relativement peu employés et examinés pour le traitement des effluents industriels. La biosorption a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option intéressante pour le traitement de divers types d'effluents contenant de faibles concentrations en métaux. Finalement, le recyclage et la gestion optimale des effluents constitue une avenue de plus en plus suivie par les industries soucieuses de satisfaire aux nouvelles réglementations et législations.

Mots clés : *métal, enlèvement, précipitation, adsorption, électrodéposition, cémentation, membranes, extraction par solvant, échange d'ions, biosorption.*

1 - INTRODUCTION

Les sources de déchets contenant des métaux sont diversifiées tant du point de vue de leur nature que de leur distribution géographique. Pour les seuls États-Unis, la production annuelle de déchets générés par les industries minière, métallurgique et de transformation de métaux a été estimée en 1987 à 1.8 milliards de tonnes (BROOKS, 1991). Le traitement des effluents contenant des métaux a fait l'objet de nombreux efforts de recherche et de développement aux cours des dernières années (BROOKS, 1986, 1991 ; CHMIELEWSKI *et al.*, 1997). Le *tableau 1* illustre quelques exemples de sources et de plages de concentrations de divers métaux présents dans des effluents industriels.

Tableau 1 Plages de concentrations en métaux dans les effluents industriels.

Table 1 *Range of metal concentrations in industrial effluents.*

Types d'effluents industriels	Métal	Concentrations (mg/L)
Laminage de feuilles en aluminium, solution d'anodisation usée, lessivage acide de charbon	Aluminium	0 - 7 500
Électroplaquage, alliage métallurgique, céramiques, eaux de drainage acide de mine de plomb	Cadmium	0 - 5 000
Bains de décapage sélectif, solutions de bains de placage, production de dichromate de sodium	Chrome	0 - 270 000
Usinage de fils de cuivre, placage, bains de trempage de métaux	Cuivre	0 - 3 600
Solutions de bains de décapage à l'acide, production du dioxyde de titane, eaux de drainage acide de mine	Fer	0 - 98 000
Épuration des ferro-alliages, production de manganèse, eaux de drainage acide de mine	Manganèse	0 - 6 700
Transformation de métaux, placage, fabrication de sulfate de nickel	Nickel	0 - 900
Stockage de batteries, imprimerie, peinture, matériels explosifs, fabrication de pigments, placage	Plomb	0 - 900
Grillage du zinc, placage, galvanisation des conduites	Zinc	0 - 48 000

De même, la mise au point récente de nouveaux procédés de décontamination des sols, des sédiments, des résidus miniers et des boues municipales et industrielles nécessite le développement de techniques efficaces et économiques permettant l'élimination ou le recyclage des métaux présents dans les lixiviats générés (COUILLARD et MERCIER, 1992 ; COUILLARD *et al.*, 1994 ; BLAIS et SASSEVILLE, 1997 ; MERCIER *et al.*, 1997 ; DUFRESNE, 1998).

Il existe 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 :

- précipitation et coprécipitation ;
- adsorption et biosorption ;
- électrodéposition et électrocoagulation ;
- cémentation ;
- séparation par membranes ;
- extraction par solvant ;
- échange d'ions.

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.

Le présent document ne se veut pas une revue des équilibres chimiques et des mécanismes impliqués dans ces procédés d'enlèvement des métaux des effluents industriels. Tout au plus, cette étude fait le point, de manière succincte, des principes, des avantages et des limites concernant les diverses technologies éprouvées, en développement et ayant été suggérées pour la séparation et/ou la récupération des métaux dans les effluents industriels.

2 - PRÉCIPITATION ET COPRÉCIPITATION

La précipitation est de loin la méthode la plus commune pour l'enlèvement des métaux des eaux industrielles (PATTERSON, 1975 ; PATTERSON *et al.*, 1977 ; CHERRY, 1982 ; WEI et BASU, 1990). Soixante-quinze pour cents des usines d'électroplacage emploient la précipitation en tant qu'hydroxydes, carbonates ou sulfures (PETERS et KU, 1984). Le *tableau 2* présente d'ailleurs quelques exemples d'application de procédés de précipitation et de coprécipitation employés pour le traitement de divers types d'effluents.

La méthode de précipitation la plus couramment utilisée pour enlever les métaux des eaux usées consiste à les précipiter sous forme d'hydroxydes. La procédure habituelle est l'ajout de produits chimiques tels que la chaux (CaO ou $Ca(OH)_2$), $Mg(OH)_2$, NaOH et NH_4OH. La *figure 1* montre le principe de base de la précipitation des métaux en prenant pour exemple l'utilisation de l'hydroxyde de sodium pour l'enlèvement de métaux en présence de chlorure.

Le traitement le plus utilisé lorsqu'un recyclage des métaux n'est pas souhaité, est le traitement à la chaux (DEAN *et al.*, 1972), pour sa relative simplicité et un coût faible en produits. Les métaux solubles se séparent et se concentrent sous forme d'hydroxydes métalliques insolubles. La plupart des métaux d'intérêt (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à six ou sept, permettant une certaine séparation du fer ferrique qui précipite à un pH inférieur à cinq (BROOKS, 1986 ; COUILLARD et MERCIER, 1992). De plus, la précipitation par hydroxydes, notamment en présence de concentra-

Tableau 2 Exemples d'applications des procédés de précipitation et coprécipitation.

Table 2 *Examples of precipitation and co-precipitation methods for metal removal.*

Type d'effluent à traiter	Technologie utilisée	Référence
Considérations théoriques	Précipitation comme hydroxydes et carbonates	PATTERSON *et al.* (1977)
Eau de lixiviation de boue d'épuration municipale	Précipitation avec $Ca(OH)_2$	JENKINS *et al.* (1981)
Eau usée industrielle de placage du chrome	Précipitation et coprécipitation avec NaOH, $FeSO_4$, $NaHSO_3$	RABOSKY (1984)
Eau usée de traitement de gaz acide	Précipitation et coprécipitation avec NaOH, $Ca(OH)_2$, Na_2S, $FeCl_3$	LEFERS *et al.* (1987)
Eau usée industrielle de condensateur céramique multicouches	Précipitation et coprécipitation avec $Ca(OH)_2$, $FeCl_3$, H_2SO_4	YATO *et al.* (1989)
Eau usée industrielle de transformation de nickel	Précipitation et coprécipitation avec carbonate de fer	MCFADDEN *et al.* (1985)
Eau usée industrielle d'électroplacage de métaux	Précipitation et coprécipitation avec $Ca(OH)_2$, Na_2S et $FeSO_4$	CARPENTER *et al.* (1990) PETERS et KU (1984) SHEFFIELD (1982)
Eau usée industrielle de placage du zinc	Précipitation et coprécipitation avec $Ca(OH)_2$, $FeSO_4$, Na_2CO_3	MEHTA (1981) WEI et BASU (1990)
Eau usée industrielle de circuit imprimé	Précipitation et coprécipitation avec NaOH, $NaBH_4$, $NaHSO_3$ et $FeSO_4$	LINDSAY *et al.* (1985)
Eau usée municipale et industrielle	Précipitation avec $Ca(OH)_2$, NaOH et $Mg(OH)_2$	KANE (1989)
Lixiviat de boues d'épuration	Précipitation sélective avec $Ca(OH)_2$	COUILLARD et MERCIER (1992)
Lixiviat d'un site d'enfouissement sanitaire	Précipitation avec $Ca(OH)_2$	KEENAN *et al.* (1984)
Solution aqueuse (thPse)	Précipitation comme sulfures	HOLMAN (1984)
Solution aqueuse contenant 10 ppm par métal	Précipitation avec NH_4Cl et NaOH	LICSKO et TAKACS (1986)
Solution aqueuse de métaux	Précipitation avec NaOH et $Cu(NO_3)_2$	PATTERSON (1988)

tions faibles de complexant comme l'EDTA, s'avère une technique facile, potentiellement économique, pour concentrer et récupérer des métaux tels que le nickel en présence de contaminants comme le fer et l'aluminium (BROOKS, 1991).

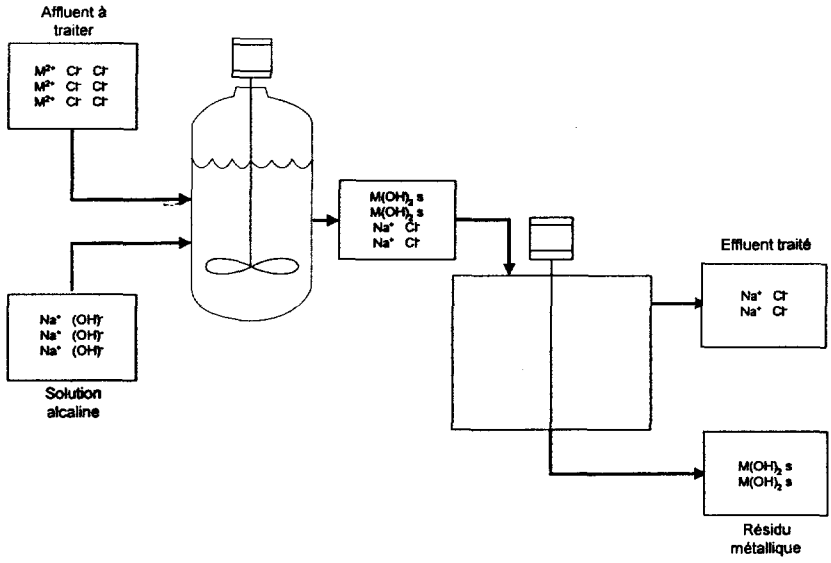

Figure 1 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par précipitation.
Basic flowsheet of metal removal by precipitation.

Certaines limitations existent cependant pour la précipitation par formation d'hydroxydes (PETERS et KU, 1984) : les précipités d'hydroxydes tendent à se rompre si le pH de la solution change ; l'élimination des métaux par précipitation des hydroxydes dans un mélange peut être difficile dans certains cas puisque la solubilité minimale des différents métaux se trouve à des différentes valeurs de pH ; la présence d'agents complexants inhibe l'élimination des métaux ; les cyanures interfèrent avec l'enlèvement des métaux ; le chrome de valence six n'est pas récupérable.

De plus, dans le cas d'effluents fortement acide et contenant des sulfates, l'emploi des agents alcalins usuels tel que l'hydroxyde de calcium (chaux hydratée) entraîne la formation de quantités importantes de précipités secondaires ($CaSO_4.2H_2O$). Ces précipités secondaires peuvent augmenter considérablement la quantité de boues métalliques à gérer augmentant ainsi les coûts de manipulation et de disposition (BALTPURVINS *et al.*, 1997). De même, ces précipités peuvent dans certains cas déstabiliser le précipité primaire métallique en induisant la formation de colloïdes, qui rendent difficiles l'étape de séparation solide/liquide. Dans le cas où une récupération des métaux est souhaitée, il est donc préférable d'utiliser des agents alcalins tels que Na_2CO_3, NaOH, $(NH_4)_2CO_3$ et NH_4OH formant des sous-produits solubles.

La précipitation des métaux par les carbonates ou par les sulfures est une alternative efficace au traitement par les hydroxydes. Le *tableau 3* illustre d'ailleurs les valeurs des Kps de différents produits métalliques obtenus lors de la précipitation des métaux. MCFADDEN *et al.* (1985) mentionnent que plusieurs raisons suggèrent l'utilisation des carbonates : 1) la précipitation a lieu à un pH inférieur ; 2) les précipités ainsi formés sont plus denses et sédimentent mieux ; 3) les boues produites ont de meilleures caractéristiques.

Tableau 3 Constantes des produits de solubilité (log Kps) des composés métalliques obtenus lors de la précipitation des métaux.

Table 3 *Solubility product constants (log Ksp) of metallic compounds obtained during metal precipitation.*

Métaux	Hydroxyde	Carbonate	Sulfure	Sulfate	Phosphate
Cd	**-14,3***	-13,7**	**-25,8**	-0,1	-32,6
Cu (I)	**-14,7**	*n.d.*	**-48,5**	*-1,95*	*n.d.*
Cu (II)	**-19,3**	*-9,63*	**-36,1**	*3,01*	*-36,9*
Fe (II)	-15,1	-10,7	-18,1	*-2,47****	-36,0
Mn (II)	**-12,8**	*-10,4*	**-14,8**	*2,67*	*-23,8*
Ni	**-15,2**	-6,84	**-24,9**	-2,36	-31,3
Pb	**-15,1**	-13,1	**-27,5**	-7,79	-19,7
Zn	**-15,5**	-10,0	**-24,7**	3,01	-32,0

* Les valeurs en caractères gras sont tirées de SMITH et MARTELL (1976)
** Les valeurs en caractères italiques sont tirées de BALLS *et al.* (1980)
*** Sulfate ferreux heptahydrate

Un enlèvement efficace de nombreux métaux comme le cuivre, le zinc, le fer, le manganèse, le nickel et le cobalt peut se faire par précipitation avec des hydroxydes. Pour le cadmium, le plomb et le mercure, la précipitation est souvent incomplète. L'étude de PATTERSON (1975) montre que dans le cas du nickel et du zinc, il n'y a aucun avantage à utiliser les carbonates au lieu des hydroxydes. En revanche, la précipitation des carbonates est meilleure dans le cas du cadmium et du plomb. Pour produire un effluent, dont le pH se situe à 7 ou plus, DEAN *et al.* (1972) recommandent l'utilisation de la chaux hydratée et de la chaux vive.

La précipitation par sulfures se réalise normalement avec des réactifs tels que : Na_2S, NaHS, H_2S ou FeS (ROBINSON et SUM, 1980 ; HIGGINS et TERMAATH, 1982 ; MCANALLY *et al.*, 1984 ; GODD et SUND-HAGELBERG, 1985). Des procédés de précipitation par sulfures sont commercialement disponibles pour épurer des effluents industriels (HIGGINS et TERMAATH, 1982 ; GODD et SUND-HAGELBERG, 1985). En milieu acide, la solubilité plus faible des sulfures de cadmium, cobalt, cuivre, chromium, nickel, manganèse, zinc, etc., permet d'atteindre des concentrations plus faibles que celles obtenues par précipitation avec les hydroxydes. Cependant, cette approche n'est pas recommandée si le précipité doit subir une resolubilisation, par exemple, pour une extraction liquide-liquide. Une étude de EISENBERG *et al.* (1985) portant sur l'évaluation de la vermiculite, des particules de fer et de la chaux hydratée jumelée aux sulfures pour l'enlèvement des métaux arrive à la même conclusion, la précipitation à la chaux doit être retenue pour sa simplicité et son coût.

D'autres produits chimiques sont utilisés dans l'industrie. Les sels solubles de barium servent pour récupérer le chrome sous forme de chromate dans les usines de finition du métal (FADGEN, 1952, 1955). Plusieurs recherches traitent également de l'utilisation de réactifs organiques (MALLORY, 1968 ; RILEY et TOPPING, 1969 ; ZIEVERS, 1975). Cependant, des coûts initiaux élevés ainsi qu'une régénération du réactif rendent presque impossible ce type d'application (BROOKS, 1986).

La coprécipitation est souvent un moyen efficace pour l'enlèvement des métaux dans les effluents (MUKAI *et al.*, 1979 ; SNOEYINK et JENKINS, 1980 ; HUANG *et al.*, 1982). Un métal souvent utilisé pour la coprécipitation est le fer, ajouté sous forme de $FeCl_3$, de $FeSO_4$ ou de $Fe_2(SO_4)_3$ (MCFADDEN *et al.*, 1985). La formation d'hydroxydes de fer entraîne par coprécipitation, selon le pH utilisé, l'enlèvement des autres métaux comme l'ont démontré les études de MUKAI *et al.* (1979), MCFADDEN *et al.* (1985), PATTERSON (1988). Les sels d'aluminium peuvent aussi être employés pour la co-précipitation des métaux (AULENBACH *et al.*, 1985).

La séparation des flocs formés lors de la coagulation, généralement de faible granulométrie, se réalise par floculation, décantation et filtration. Il faut généralement avoir recours à un polymère lors de la floculation pour favoriser l'agglomération des flocs. Des particules de plus grosses tailles et de masse supérieure favorisent la décantation. La séparation des particules est alors facilitée.

Un autre point à considérer est la valorisation des résidus métalliques produits lors du traitement des effluents. Les compagnies œuvrant au recyclage de métaux exigent une concentration minimum et une quantité suffisante, sinon le recyclage ne devient pas une voie rentable. La précipitation totale ne permet souvent pas de rencontrer ces exigences. Comme chacun de ces métaux fer, aluminium, plomb, cuivre, zinc, nickel, chrome, cadmium précipite à un pH différent, une précipitation sélective peut permettre, dans certains cas, d'obtenir une fraction de précipité ayant une teneur en zinc, en cuivre ou en autre métal suffisante pour la valorisation (COUILLARD et MERCIER, 1992 ; DUFRESNE, 1998).

3 – ADSORPTION ET BIOSORPTION

L'adsorption chimique ou physique des métaux à partir de solutions aqueuses diluées peut être une option intéressante particulièrement lorsque l'adsorbant employé est peu onéreux. L'utilisation des adsorbants ne permet toutefois pas, dans la plupart des cas, de pouvoir éviter l'emploi d'unités de neutralisation. En effet, la neutralisation des effluents acides doit avoir lieu pour permettre leur rejet au réseau d'égout sanitaire.

De nombreuses études ont abordé le principe de l'adsorption comme technique d'enlèvement des métaux en solution (BROOKS, 1986). La nature des adsorbants testée est particulièrement variée tant du point de vue des adsorbants organiques que inorganiques. Le *tableau 4* illustre d'ailleurs quelques exemples d'utilisation de procédés d'adsorption. Par exemple, l'adsorption du plomb est possible sur un gel d'oxyde de fer ou d'oxyde d'aluminium (SRIVASTAVA *et al.*, 1988). SLAPIK *et al.* (1982) proposa une colonne à bulles avec du chlorure ferrique et de la soude pour récupérer le plomb. L'utilisation de pneus déchiquetés jumelée à un système d'ajustement du pH à la chaux permet l'enlèvement des métaux traces comme le plomb, le cuivre, le zinc, le chrome et le cadmium sous une concentration de 0,1 ppm (NETZER *et al.*, 1974).

D'autres produits ont été utilisés et mentionnés dans la littérature : le sable (EDWARDS et BENJAMIN, 1989), l'utilisation de sels d'ammonium et d'agents

Tableau 4 Exemples d'applications des procédés d'adsorption.
Table 4 *Examples of adsorption methods for metal removal.*

Type d'effluent à traiter	Technologie utilisée	Référence
Eau contaminée en métaux (synthétique à 100 ppm)	Précipitation et adsorption avec pneus déchiquetés et $Ca(OH)_2$	NETZER *et al.* (1974)
Eau de nettoyage de centrale électrique	Adsorption avec EDTA et grenaille de fer	MAYENKAR et LAGVANKAR (1984)
Eau usée industrielle synthétique contenant du plomb	Adsorption par flotation sur particules colloidales avec sulfate lauryl de sodium (NLS), $FeCl_3$ et $NaNO_3$	THACKSTON *et al.* (1980)
Eau usée industrielle de l'industrie du cadmium et plomb	Adsorption avec gel d'oxyde de fer et oxyde d'aluminium	SRIVASTAVA *et al.* (1988)
Eau usée industrielle de l'industrie du plomb	Adsorption sur colonne à bulles avec $FeCl_3$, NaOH et NLS	SLAPIK *et al.* (1982)
Eau usée synthétique contenant du plomb	Adsorption sur cendres volantes de bagasse	GUPTA *et al.* (1998)
Eau usée synthétique contenant du cadmium, du cuivre et du nickel	Adsorption sur écorces de pins	AL-ASHEH et DUVNJAK (1998)
Eau usée synthétique simulant l'industrie du métal	Adsorption sur hydroxyde de fer et sable avec $Fe(NO_3)_3$	EDWARDS et BENJAMIN (1989)
Eau usée industrielle de placage de métaux	Précipitation ou adsorption avec Na_2S, FeS, $Ca(OH)_2$, NaOH et fer	EISENBERG *et al.* (1985)
Enlèvement du manganèse	Précipitation et adsorption avec $CaCO_3$, gravier et brique broyée	AZIZ et SMITH (1992)

complexants à base de cellulose (LICSKO et TAKACS, 1986), l'adsorption sur charbon activé (WANG *et al.*, 1990) ou sur un mélange de charbon et de pyrite (FERREIRA, 1979). D'autres produits tels que les particules de fer (MAYENKAR et LAGVANKAR, 1984), le gravier ou la brique broyée (AZIZ et SMITH, 1992) ont aussi été utilisés. De même, le traitement des eaux avec des fibres de titane hydratée a été suggéré (FUIJIKI *et al.*, 1985), ainsi que l'emploi de ciment Portland (TAGUCHI, 1986), ou encore d'hydrotalcite (SOOD, 1988). Le xanthate de cellulose (TIRAVANTI *et al.*, 1988) ou la lignite (SALEEVA et KYDYNOV, 1989) sont d'autres exemples de produits adsorbants ayant été testés pour l'élimination des métaux en solution.

Plusieurs études ont également démontré le potentiel de la mousse de tourbe pour l'enlèvement des métaux des eaux minières acides, de lixiviats de sites d'enfouissement et d'eaux usées polluées (COUILLARD, 1992). Ces recherches ont mis en évidence la capacité de fixation de la tourbe pour les

métaux suivants : Ag, As, Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se et Zn. Des recherches ont également démontré la possibilité d'éliminer les métaux par adsorption sur de la sciure de bois ayant subi ou non, un traitement de phosphorylation (HOLAN et VOLESKY, 1995 ; AJMAL *et al.*, 1996, 1998). Des travaux récents ont montré la performance des écorces de pins pour l'adsorption du Cd, Cu et Ni (AL-ASHEH et DUVNJAK, 1998), ainsi que les cendres volantes de bagasse (déchets ligneux de la canne à sucre) pour l'enlèvement du plomb (GUPTA *et al.*, 1998). 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).

L'utilisation de sous-produits de l'industrie agroalimentaire pour l'adsorption de métaux a été également évaluée. Par exemple, des travaux de recherche ont porté sur la capacité de fixation des métaux des écailles d'arachides (FERRO-GARCIA *et al.*, 1988), des noix de coco (MACCHI *et al.*, 1986), des résidus de maïs (BOSINCO *et al.*, 1996), de la pelure d'oignons (KUMAR et DARA, 1980), des feuilles de thé et de la poudre de café (ORHAN et BÜYÜKGÜNGÖR, 1993), ainsi que des résidus de canola (AL-ASHEH et DUVNJAK, 1996).

Les méthodes biologiques de récupération des métaux, appelées biosorption, ont été suggérées comme étant une alternative efficace et économique de traitement des effluents. En fait, l'examen de la littérature scientifique révèle que l'utilisation de biomasses a été testée pour la récupération de plusieurs métaux dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Pt, U, Th et Zn (GADD, 1990 ; VOLESKY, 1990 ; VOLESKY et HOLAN, 1995).

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. Le processus de bioadsorption, lequel peut être comparé aux procédés d'adsorption chimique ou d'échanges d'ions, ne nécessite pas de mécanismes de transport actifs, ni d'énergie métabolique. Chez certains micro-organismes, l'enlèvement des métaux peut également se faire par bio-absorption, appelée également bio-accumulation. La capacité de fixation des métaux de divers types de biomasses (bactéries, levures, moisissures, algues marines et d'eaux douces) a été étudiée (BRIERLEY, 1990 ; GADD, 1990 ; VOLESKY, 1990 ; PRASETYO, 1992 ; VOLESKY et HOLAN, 1995).

Divers biosorbants commerciaux très performants ont été proposés, tels que le BIO-FIX, le AMT-BIOCLAIM et l'AlgaSORB (BRIERLEY, 1990). Le biosorbant BIO-FIX a été développé par le Bureau Américain des Mines. Les billes, appelées BIO-FIX, sont faites d'un polysulfone à haute densité dissous dans du diméthylformamide (DMF). La biomasse produite par des algues, des levures et des bactéries est tuée thermiquement, séchée et mélangée à la solution de polysulfone-DMF. Les billes sont formées en injectant cette solution dans de l'eau. Les billes BIO-FIX sont faciles à manipuler et peuvent être utilisées dans des réservoirs agités, des colonnes à lit fixe et à lit fluidisé. L'élution des métaux contenu dans les billes est effectuée à l'aide d'acides minérales dilués (JEFFERS *et al.*, 1989 ; BRIERLEY, 1990 ; JEFFERS et CORWIN, 1993).

Le produit AMT-BIOCLAIM est constitué de micro-organismes, principalement des bactéries du genre *Bacillus*, lesquelles sont d'abord traitées dans une solution de caustique forte, puis lavées à l'eau et immobilisées dans des billes

poreuses en utilisant du polyéthyleneimine et du glutaraldéhyde (BRIERLEY, 1990 ; BRIERLEY et BRIERLEY, 1993).

Tableau 5 Capacité maximale d'adsorption des métaux de différents biosorbants.

Table 5 *Metal adsorption capacity of different biosorbents.*

Biomasse	Type	Métal	Capacité (mg/g)	Références
Absidia orchidis	moisissure	Pb	351	HOLAN et VOLESKY (1995)
Ascophyllum nodosum	algue marine	Cd	215	HOLAN *et al.* (1993)
		Co	100	HOLAN et VOLESKY (1994)
		Ni	30	KUYUCAK et VOLESKY (1989)
		Pb	270-360	
Aspergillus niger	moisissure	Au	176	TOWNSLEY *et al.* (1986)
Bacillus licheniformis	bactérie	Mn	38	BEVERIDGE (1986)
Bacillus subtilis	bactérie/	Cd	101	BEVERIDGE (1986)
et Bacillus sp.	AMT-BIOCLAIM	Cr (Cr^{3+})	118	BRIERLEY *et al.* (1986)
		Cr (Cr^{6+})	60	BRIERLEY et BRIERLEY (1993)
		Cu	152	
		Pb	189-601	
		Zn	137	
Biomasse de moisissures	moisissure/ AMT-BIOCLAIM	Cd	135	BRIERLEY *et al.* (1986)
		Pb	373	
		Zn	98	
Candida tropicalis	levure	Cu	80	MATTUSCHKA *et al.* (1993)
Fucus vesiculosus	algue marine	Cd	73	HOLAN *et al.* (1993)
		Ni	40	HOLAN et VOLESKY (1994)
		Pb	220-370	
Penicillium chrysogenum	moisissure	Hg	20	NEMEC *et al.* (1977)
Rhizopus arrhizus	moisissure	Ag	54	TOBIN *et al.* (1984)
		Au	164	GADD *et al.* (1988)
		Cd	27-30	KUYUCAK et VOLESKY (1988)
		Hg	54	
		Th	93-160	TSEZOS et VOLESKY (1981)
		U	195-220	VOLESKY et TSEZOS (1981)
Saccharomyces cerevisiae	moisissure	Zn	14-40	VOLESKY et MAY-PHILLIPS (1995)
Sargassum natans	algue marine	Au	400	VOLESKY et KUYUCAK (1988)
		Cd	135	
		Ni	24-44	HOLAN *et al.* (1993)
		Pb	220-270	HOLAN et VOLESKY (1994)
Streptomyces longwoodensis	levure	U	400	FRIIS et MYERS-KEITH (1986)

Le biosorbant AlgaSORB est préparé à partir de biomasses de l'algue *Chlorella vulgaris* et d'autres types d'algues, lesquelles sont tuées et immobilisées dans une matrice de gel de silice (DARNALL *et al.*, 1989 ; BRIERLEY, 1990).

Il est également envisageable d'employer des biosorbants non-commerciaux préparés à partir de diverses autres biomasses microbiennes (algues, bactéries, moisissures, levures) pour l'enlèvement d'ions métalliques en solution. À cet effet, VOLESKY et HOLAN (1995) ont préparé une excellente synthèse sur l'utilisation de micro-organismes pour la biosorption des métaux.

Le *tableau 5* présente quelque uns des résultats les plus intéressants obtenus avec des biomasses testées. Il faut noter toutefois que le pH de l'effluent influence de manière importante la capacité de fixation des métaux par les biomasses. Ainsi, habituellement la capacité de biosorption diminue appréciablement lorsque l'acidité de l'effluent augmente.

L'utilisation de biomasse constituant des déchets industriels est particulièrement attrayante d'un point de vue économique (ATKINSON *et al.,* 1998). Ainsi par exemple, la levure *S. cerevisiae* et la moisissure *R. arrhizus* sont des biomasses issues de l'industrie alimentaire. D'autre part, la moisissure *P. chrysogenum* est produite dans la fabrication d'antibiotiques, alors que la moisissure *Aspergillus niger* peut être obtenue des industries de production d'acide citrique et d'enzymes. Les bactéries du genre *Bacillus* sont employées quant à elles pour la production d'enzymes, d'acides aminés et d'antibiotiques.

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 récemment 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 regénératives 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).

L'emploi de biosorbants pour les traitements secondaire ou de polissage des effluents industriels, ainsi que l'enlèvement des métaux des rejets fortement dilués apparaissent être les opportunités commerciales les plus lucratives du marché des biosorbants (BRIERLEY, 1990).

4 – ÉLECTRODÉPOSITION ET ÉLECTROCOAGULATION

L'électrodéposition est une technologie bien établie et largement employée dans les industries minière et métallurgique (lixiviation en tas, drainage minier, etc.), de transformation des métaux (déchets de placage et de finition des métaux), d'électronique et électrique pour l'enlèvement et/ou la récupération des métaux en solution (HAYES, 1985 ; BROOKS, 1991). Plusieurs métaux présents dans les effluents peuvent être récupérés par électrodéposition utilisant des anodes insolubles dont Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn.

En règle générale, l'électrodéposition s'applique pour un effluent ayant une contamination simple (un seul métal) avec une concentration d'au moins un pour cent massique (BROOKS, 1986, 1991). Lorsque l'effluent à épurer contient moins d'un pour cent, certaines modifications du procédé doivent avoir lieu au procédé afin de permettre un enlèvement efficace sans nécessiter une consommation excessive d'énergie. Ces modifications consistent à la mise en place d'électrodes à grande surface, d'électrodes rotatives, d'électrodes à lit fluidisé et d'autres améliorations dans la géométrie des électrodes pour améliorer la cinétique de déposition (BROOKS, 1991).

L'électrocoagulation est une autre approche utilisant un courant électrique afin d'enlever plusieurs métaux en solution (Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Ra, Zn, etc.) (RENK, 1989). 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. Les contaminants présents dans les eaux usées sont maintenus en solution par des charges électriques. Lorsque ces ions et les autres particules chargées de l'effluent sont neutralisés avec des ions de charges opposées fournis par un système d'électrocoagulation, ceux-ci deviennent déstabilisés et précipitent sous une forme habituellement très stable. Les spécifications exactes du système sont établies en fonction des contaminants à éliminer et de la charge hydraulique désirée. Ils existent sur le marché diverses configurations d'électrodes (anodes et cathodes) incluant les plaquettes, les sphères, les cylindres, les grillages et les systèmes tubulaires (RENK, 1989). Des résultats forts intéressants ont été obtenus pour le traitement de divers types d'effluents (effluents d'électroplaquage, drainage minier acide, effluents de procédés de lixiviation, etc.) (ROJO, 1979 ; LEE, 1989 ; RENK, 1989 ; DALRYMPLE, 1994). Toutefois, contrairement aux procédés d'électrodéposition, l'électrocoagulation s'applique principalement à des effluents faiblement chargés en métaux, soit habituellement des concentrations inférieures à 200 ppm.

5 - 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) (*figure 2*). Les conditions thermodynamiques nécessaires à la cémentation peuvent être établies en considérant les potentiels de réduction des espèces impliquées dans la réaction (HAYES, 1985). Ainsi, pour chaque réaction :

$$Mn+ + ne = > M \quad (1)$$

le potentiel de réduction est donné par la relation :

$$E = E^o - (RT/nF) \times \ln (a_M/a_M^{n+}) \quad (2)$$

où « E^o » est le potentiel de réduction standard du métal « M » et « a_M » et « a_M^{n+} » représentent respectivement les activités du métal et de l'ion métallique. Par convention l'activité du métal pur équivaut à 1, ainsi :

$$E = E^o + 2.303 \times (RT/nF) \times \log (a_M^{n+}) \quad (3)$$

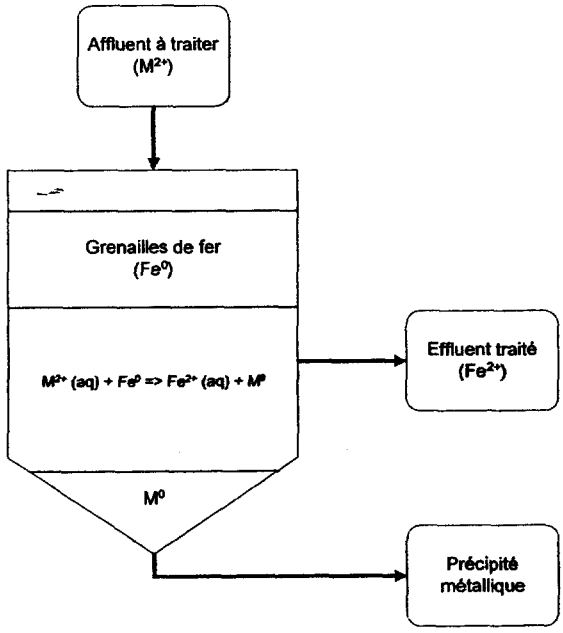

Figure 2 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par cémentation.
Basic flowsheet of metal removal by cementation.

Tableau 6 Potentiel électrique des couples métalliques (25 °C, solution à 1 N).
Table 6 *Electrical potential at 25°C for 1 N solution.*

Métal	Volts
Mg/Mg^{2+}	+ 2,37
Al/Al^{3+}	+ 1,66
Zn/Zn^{2+}	+ 0,76
Fe/Fe^{2+}	+ 0,44
Cd/Cd^{2+}	+ 0,40
Fe/Fe^{3+}	+ 0,36
Ni/Ni^{2+}	+ 0,25
Sn/Sn^{2+}	+ 0,14
Pb/Pb^{2+}	+ 0,13
Cu/Cu^{2+}	− 0,34
Ag/Ag^{2+}	− 0,80
Pd/Pd^{2+}	− 0,99
Pt/Pt^{2+}	− 1,2
Au/Au^{3+}	− 1,5

Le *tableau 6* présente le potentiel électrique des différents couples métalliques impliqués dans les systèmes de cémentation. Le cuivre constitue 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 de 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).

6 – SÉPARATION PAR MEMBRANES

L'osmose inverse et l'électrodialyse sont deux procédés utilisant des membranes semi-perméables applicables à la récupération des ions métalliques (MICHAELS, 1968 ; CHANNABASAPPA, 1970 ; GOLOMB, 1970, 1973 ; LONSDALE et PODALL, 1972 ; LACEY, 1979 ; SPATZ, 1979 ; APPLEGATE, 1984). Dans le cas de l'osmose inverse, le taux d'enlèvement se situe entre 95 et 98 % avec une membrane à base d'acétate de cellulose (BROOKS, 1986).

En électrodialyse, des membranes (alternance de membranes cationiques et anioniques) sélectives s'inspirent 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 membrane se prêtent bien aux solution diluées comme les eaux de rinçage. La littérature montre que ces procédés ont été appliqués pour l'enlèvement et/ou la récupération de divers métaux dont Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Ni et Zn. 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 insolubles ou en suspension, lesquelles bloquent la surface de la membrane (BROOKS, 1991).

7 – 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 : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, 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 (*figure 3*). Différents types de réactifs sont utilisables pour l'extraction : les acides carboxyliques, les amines aliphatiques ou aromatiques, les acides aminés, les phosphates d'alkyl, les composés phénoliques. Certaines études ont porté sur les mécanismes de réaction des interactions entre le métal

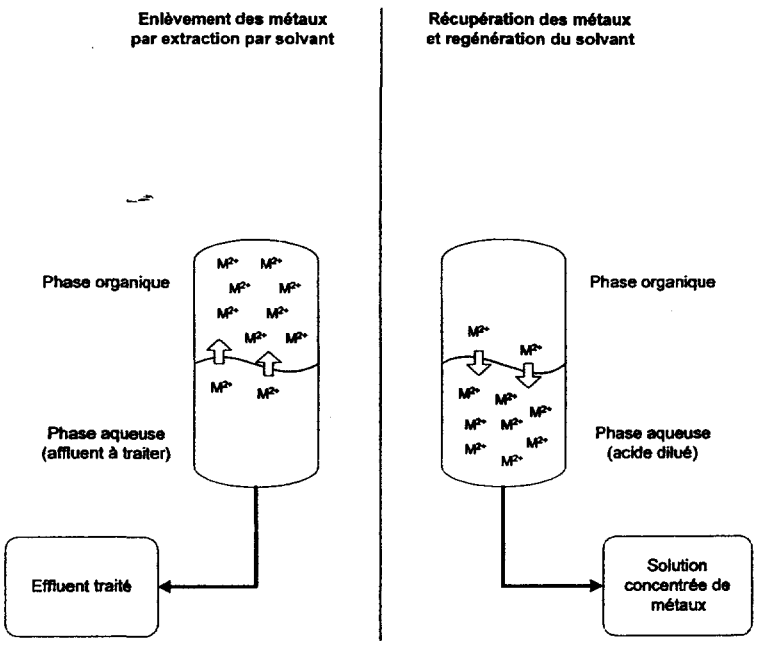

Figure 3 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par extraction par solvant.

Basic flowsheet of metal removal by solvent extraction.

et l'agent organique et sur les conditions d'extraction (BAILAR, 1956 ; STARY, 1964 ; KATZIN, 1966 ; MORRISON et FREISER, 1967 ; MARCUS et KERTES, 1969). 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 diluée ou encore, par 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. D'autre part, l'enlèvement sélectif de certains métaux peut également être accompli avec certains autres produits organiques. Par exemple, le cuivre peut être extrait avec les agents oximes LIX622, LIX63, LIX64 et le KELEX 100 (HAYES, 1985 ; BROOKS, 1991). De nouveaux réactifs prometteurs ont également été proposés dernièrement pour l'extraction sélective d'autres métaux, tels que le Cd, Co, Cr et le Zn. Notons, à titre l'exemple, l'emploi du DS5846 (bisdithiophosphoramine substitué) pour la récupération sélective du zinc dans des solutions mixtes (DALTON et QUAN, 1994).

L'extraction par solvant, avec une variété de réactifs organiques, permet la récupération non sélective, 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 produit chimique. La combinaison de l'extraction par solvant avec des procédés de précipitations sélectives ou d'échanges d'ions laissent entrevoir des perspectives intéressantes.

8 – ÉCHANGE D'IONS

Les échangeurs d'ions sont des 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.) (ZAMZOW *et al.*, 1990 ; EYDE, 1993 ; KESRAOUI-OUKI *et al.*, 1994). 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 ($-SO_3^-H^+$) d'une résine en polystyrène, ou encore, par une résine chélatante avec groupement iminodiacétique (HAYES, 1985 ; VATER *et al.*, 1990 ; DUYVESTEYN, 1998). La régénération de la résine s'effectue avec un traitement à l'acide (BROOKS, 1986) (*figure 4*).

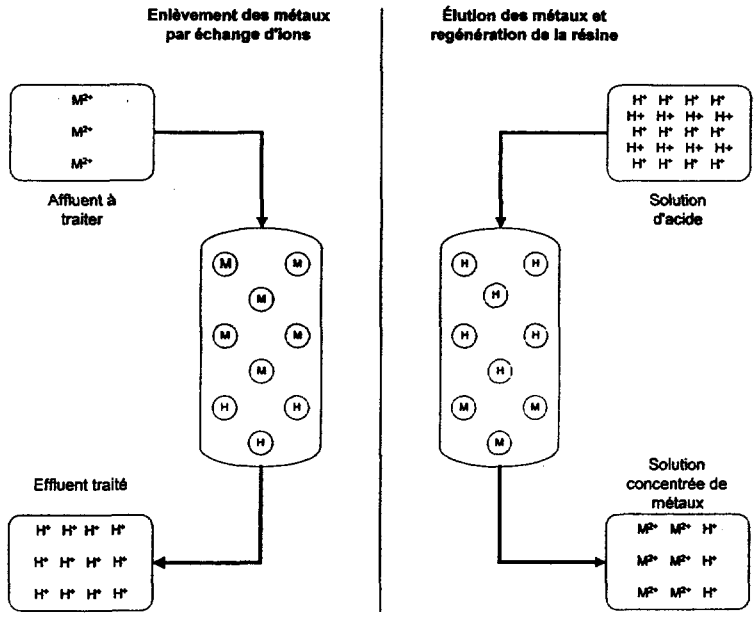

Figure 4 Schéma de principe de l'enlèvement des métaux par échange d'ions.
Basic flowsheet of metal removal by ion exchange.

Il existe des systèmes d'échange ionique moins conventionnels. L'un d'eux implique un échange de métaux avec un polyélectrolyte tel que l'acide polygalacturonique ou l'acide polyméthacrylique, avec une régénération acide pour récupérer le métal (JELLINEK et CHEN, 1972 ; JELLINEK et SANGAL, 1972). Un autre type consiste à l'utilisation de fibres comme des polyamines, du polystyrène, du polyméthacrylate et bien d'autres, pour faire l'échange avec les sites et les ions métalliques de la solution.

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 récents en matière de résines échangeuses d'ions.

9 - CONCLUSION

Différentes technologies peuvent être mises en œuvre pour traiter les effluents industriels riches en métaux. Le procédé retenu doit assurer l'atteinte des normes dès sa mise en service. Des modifications majeures ne sont pas envisageables afin d'éviter des coûts additionnels d'immobilisation. Une revue de la documentation scientifique et technique portant sur les technologies en service au sein de l'industrie est requise afin d'identifier quel type de traitement s'avère le plus adéquat pour les effluents à traiter.

La précipitation ou la coprécipitation en utilisant la chaux ou la soude sont largement employées dans l'industrie. L'intérêt est beaucoup moins marqué pour l'utilisation des carbonates, des sulfures ou d'autres réactifs chimiques. Les méthodes d'adsorption se placent au second rang en terme de fréquence d'utilisation ou d'études, alors que les procédés plus complexes tels que l'électrodéposition, l'extraction par solvant, la séparation par membranes, l'échange d'ions et la biosorption, sont relativement moins utilisés pour le traitement des effluents industriels.

Les pressions exercées par les diverses réglementations et législations concernant le rejet des effluents industriels contaminés en métaux à fait en sorte, au cours des dernières années, d'amener les industries à explorer une avenue plus écologique, soit l'optimisation du recyclage et de la gestion des effluents dans les usines. Cette approche a déjà permis à certaines industries de réduire significativement les volumes d'effluents rejetés, ainsi que les charges en métaux appliquées à l'environnement.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AL-ASHEH S., DUVNJAK Z., 1996. Biosorption of chromium by Canola meal. *Wat. Qual. Res. J. Can., 31(2),* 319-328.

AL-ASHEH S., DUVNJAK Z., 1998. Binary metal sorption by pine bark : Study of equilibria and mechanisms. *Sep. Sci. Technol., 33,* 1303-1329.

AJMAL M., KHAN A.H., AHMAD S., AHMAD A., 1998. Role of sawdust in the removal

of copper (II) from industrial wastes. *Wat. Res., 32,* 3085-3091.

AJMAL M., RAO R.A.K., SIDDIQUI B.A., 1996. Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating wastes. *Wat. Res., 30,* 1478-1482.

APPLEGATE L.E., 1984. Membrane separation processes. *Chem. Eng.*, 64-89.

ATKINSON B.W., BUX F., KASAN H.C., 1998. Considerations for application of biosorption technology to remediate metal-contaminated industrial effluents. *Wat. SA, 24,* 129-135.

AULENBACH D.B., CLESCERI N.L., MEYER M.A., VASUDEVAN C., BECKWITH E., JOSHI S., 1985. Project Summary. Removal of heavy metals using aluminum salts for phosphorus removal. Cincinnati, EPA Water Engineering Research Laboratory, EPA/600/S2-85/003, 4 p.

AZIZ H.A., SMITH P.G., 1992. The influence of pH and coarse media on manganèse precipitation from water. *Wat. Res., 26,* 853-855.

BAILAR JR. J.C., 1956. The chemistry of the coordination compounds; Reinhold, New-York, 834 p.

BALLS J.W., NORDSTROM D.K., JONES A.E., 1980. Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2; U.S. Geological Survey, Menlo Park, CA, 36 p.

BALTPURVINS K.A., BURNS R.C., LAWRANCE G.A., STUART A.D., 1997. Effect of electrolyte composition on zinc hydroxide precipitation by lime. *Wat. Res., 31,* 973-980.

BEVERIDGE T.J. 1986. The immobilization of soluble metals by bacterial walls. Dans "Biotechnology and bioengineering symposium No. 16: Biotechnology for the mining, metal-refining, and fossil fuel processing industries", EHRLICH H.L. et HOLMES D.S. (Éditeurs), John Wiley Interscience, New York, New York, pp. 127-140.

BLAIS J.F., SASSEVILLE J.L., 1997. Aspects économiques de la décontamination des boues d'épuration municipales. *Vecteur Environnement, 30,* 25-39.

BOSINCO S., ROUSSY J. GUIBAL E., LE CLOIREC P., 1996. Interaction mechanisms between heavalent chromium and corncob. *Environ. Technol., 17,* 55-62.

BRIERLEY C.L., 1990. Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. *Geomicrobiol. J., 8,* 201-223.

BRIERLEY C.L., BRIERLEY J.A., 1993. Immobilization of biomass for industrial application of biosorption. Dans "*Biohydrometallurgical Technologies*", TORMA A.E., APEL M.L. et BRIERLEY C.L. (Éditeurs), Compte-rendu International Biohydrometallurgical Symp., Jackson Hole, Wyoming, pp. 35-44.

BRIERLEY J.A., BRIERLEY C.L., GOYAK G.M., 1986. AMT-Bioclaim: a new wastewater treatment and metal recovery technology. Dans "*Fundamental and applied biohydrometallurgical*", LAWRENCE R.W., BRANION R.M.R. et EBNER H.G.(Éditeurs), Elsevier, Amsterdam, pp. 291-303.

BROOKS C.S., 1991. Metal recovery from industrial wastes; Lewis Publishers Inc., Chelsea, Michigan.

BROOKS C.S., 1986. Metal recovery from industrial wastes. *J. Metals,* 38, pp. 50-57.

CARPENTER C., SUCIU D., WIKOFF P., 1990. Sodium sulfite/ferrous sulfate metals treatment for hazardous waste minimization. Dans "*44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*", Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 617-622.

CHANNABASAPPA K.C., 1970. Use of reverse osmosis for valuable by-products recovery. *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 67,* 250-259.

CHERRY K.F., 1982. Plating Waste Treatment; Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 324 p.

CHMIELEWSKI A.P., URBANSKI T.S., MIGDAL W., 1997. Separation technologies for metals recovery from industrial wastes. *Hydrometallurgy, 45,* 333-344.

COUILLARD D., 1992. Appropriate wastewater management technologies using peat. *J. Environ. Syst., 21,* 1-20.

COUILLARD D., CHARTIER M., MERCIER G., 1994. Étude de l'enlèvement du Cd, Cu, Mn et Zn par solubilisation biologique dans les sédiments lacustres fortement contaminés. *Rev. Sci. Eau, 7,* 251-268.

COUILLARD D., MERCIER G., 1992. Précipitations sélectives des métaux solubilisés biologiquement de boues aérobies d'épuration. *Can. J. Chem. Eng., 70,* 1021-1029.

DALRYMPLE C.W., 1994. Electrocoagulation of plating wastewaters. Dans "*15th Conference on Pollution Prevention and Control*", American Electroplaters and Surface Finishers Society, Environmental Protection Agency, Kissimme, Floride.

DALTON R.F., QUAN P.M., 1994. Novel solvent extraction reagents for recovery of zinc from sulphate leach solutions. Dans "*Hydrometallurgy-94*", Institution of Mining and Metallurgy and the Society of Chemical Industry (Éditeurs), Chapman & Hall, Londres, Compte-rendu International Hydrometallurgy Symp., Cambridge, Angleterre, pp. 601-611.

DARNALL D.W., MCPHERSON R.M., GARDEA-TORRESDEY J., 1989. Metal recovery from geothermal waters and groundwaters using immobilized algae. Dans "*Biohydrometallurgy*", SALLEY J., MCCREADY R.G.L. et WICHLACZ P.L. (Éditeurs), Compte-rendu International Symp., Jackson Hole, Wyoming, pp. 341-348.

DEAN J.G., BOSQUI F.L., LANOUETTE K.H., 1972. Removing heavy metals from waste water. *Environ. Sci. Technol., 6,* 518-522.

DUFRESNE S., 1998. Traitement des lixiviats concentrés en métaux lourds suite à la décontamination d'un sol par un procédé biologique et chimique. Mémoire de Maîtrise, INRS-Eau, Université du Québec, Sainte-Foy, Québec, 182 p.

DUYVESTEYN S., 1998. Some recent developments in ion-exchange resins. *JOM, 50(10),* 62-63, 87.

EDWARDS M., BENJAMIN M.M., 1989. Adsorptive filtration using coated sand: A new approach for treatment of metal-bearing wastes. *J. Wat. Pollut. Control. Fed., 61,* 1523-1533.

EYDE T.H., 1993. Using zeolites in the recovery of heavy metals from mining effluents. Dans "*Proceedings of the EPD Congress 1993*", TMS-AIME Annual Meeting, Denver, Colorado, pp. 383-392.

EISENBERG T.N., CHUANG N.S.R., GUSS K.M., 1985. An evaluation of vermiculite, iron filings, lime, sulfide, and lime sulfide in the treatment of plating rinsewaters. Dans "*40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*", Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 443-445.

FADGEN T.J., 1952. Metal recovery by ion exchange. *Sewage Ind. Wastes,* 24, 1001-1007.

FADGEN T.J., 1955. Operation of ion-exchange units for treatment of electroplating wastes. *Sewage Ind. Wastes, 27,* 206-208.

FERREIRA R.C., 1979. Recovery of nickel oxide ore and extraction of nickel with coal containing sulfur or wastes of coal beneficiation plants or with coal-pyrite mixtures. Brevet brézilien, No. 77705715.

FERRO-GARCIA M.A., RIVERO-UTRILLA J., BAUTISTA-TOLEDO I., 1988. Adsorption of zinc, cadmium, and copper on activated carbons obtained from agricultural by-products. *Carbon, 26,* 363-373.

FRIIS N., MYERS-KEITH P., 1986. Biosorption of uranium and lead by *Streptomyces longwoodensis*. *Biotechnol. Bioeng., 28,* 21-28.

FUIJIKI Y., SASAKI T., KOMATSU Y., 1985. Immobilization of divalent transition metals from aqueous solutions using crystalline hydrated titania fibers. *Yogyo Kyokai Shi, 93,* 225-229.

GADD G.M., 1990. Fungi and yeasts for metal accumulation. Dans "*Microbial metal recovery*", EHRLICH H.L. et BRIERLEY C.L. (Éditeurs), pp. 249-275.

GADD G.M., WHITE C., DE ROME L., 1988. Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. Dans "*Biohydrometallurgy*", NORRIS P.R. et KELLY D.P.(Éditeurs), Compte-rendu International Symp., Kew Surrey, Royaume-Uni, pp. 421-436.

GODD R.K., SUND-HAGELBERG A.C., 1985. Method of purifying waste aqueous solutions from heavy metals. Brevet américain, No. 4,503,017.

GOLOMB A., 1970. Application of reverse osmosis to electroplating waste treatment, Part I: Recovery of nickel. *Plating, 57,* 1001-1005.

GOLOMB A., 1973. Application of reverse osmosis to electroplating waste treatment, Part III: Pilot plant study and economic evaluation of nickel recovery. *Plating, 60,* 482-486.

GUIBAL E., SAUCEDO I., ROUSSY J., ROULPH C., LE CLOIREC P., 1993. Ura-

nium sorption by glutamate glucan: A modified chitosan. Part II: Kinetic studies. *Wat. S.A., 19(2),* 119-126.

GUPTA V.K., MOHAN D., SHARMA S., 1998. Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash - A sugar industry waste material. *Sep. Sci. Technol., 33,* 1331-1343.

HAYES P.C., 1985. Process selection in extractive metallurgy, Hayes Publishing Co., Brisbane, Australie.

HIGGINS T.E., TERMAATH S.G., 1982. Treatment of plating waste waters by ferrous reductions, sulfide precipitation, coagulation and upflow filtration. Dans *"36rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 462-471.

HOLAN Z.R., VOLESKY B., 1994. Biosorption of lead and nickel by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng., 43,* 1001-1009.

HOLAN Z.R., VOLESKY B., 1995. Accumulation of cadmium, lead, and nickel by fungal and wood biosorbents. *Appl. Biochem. Biotechnol., 53,* 133-146.

HOLAN Z.R., VOLESKY B., PRASETYO I., 1993. Biosorption of cadmium by biomass of marine algae. *Biotechnol. Bioeng., 41,* 819-825.

HOLMAN S.C. 1984. Sulfide precipitation of metals in aqueous systems: Selective precipitation and sludge stability. Thesis M.Sc., University of Kentucky, 137 p.

HUANG J.C., MCCOLE P.M., BREUER R.K., 1982. An innovative coprecipitation technique for removing heavy metals. Dans *"36rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 603-620.

JEFFERS T.H., CORWIN R.R., 1993. Waste water remediation using immobilized biological extractants. Dans *"Biohydrometallurgical Technologies"*, TORMA A.E., APEL M.L. et BRIERLEY C.L. (Éditeurs), Compte-rendu International Biohydrometallurgical Symp., Jackson Hole, Wyoming, pp. 1-13.

JEFFERS T.H., FERGUSON C.R., SEIDEL D.C., 1989. Biosorption of metal contaminants using immobilized biomass. Dans *"Biohydrometallurgy"*, SALLEY J., MCCREADY R.G.L. et WICHLACZ P.L. (Éditeurs), Compte-rendu International Symp., Jackson Hole, Wyoming, pp. 317-327.

JELLINEK H.H.G., CHEN P.Y.A., 1972. Poly(galacturonic acid)-bivalent metal complexes. *J. Polym. Sci. A-1, 10,* 287-293.

JELLINEK H.H.G., SANGAL S.P., 1972. Complexation of metal ions with natural polyelectrolyte: Removal and recovery of metal ions from polluted waters. *Wat. Res., 6,* 305-314.

JENKINS R.L., SCHYBELER B.J, SMITH M.L., BAIRD R., LO M.P., HAUG R.T., 1981. Metals removal and recovery from municipal sludge. *J. Wat. Pollut. Control. Fed., 53,* 25-32.

KANE J.E., 1989. The use of innovative treatment technologies to upgrade performance of an existing pretreatment system to meet new discharge standards. Dans *"43rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 707-710.

KATZIN L.I., 1966. The chemistry of nonaqueous solvents; Academic Press, New-York, pp.173-205.

KESRAOUI S., CHEESEMAN C.R., PERRY R., 1994. Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals effluents. *Tech. Biotechnol., 59,* 121-126.

KEENAN J.D., STEINER R.L., FUNGAROLI A.A., 1984. Landfill Leachate Treatment. *J. Wat. Pollut. Control. Fed., 56,* 27-33.

KUMAR P., DARA S.S., 1980. Removal of toxic heavy metal ions from wastewaters using modified agricultural waste materials. *Prog. Wat. Technol., 13,* 353-361.

KUYUCAK N., VOLESKY B., 1988. A method of metal removal. *Wat. Pollut. Res. J. Can., 23,* 424-433.

KUYUCAK N., VOLESKY B., 1989. Accumulation of cobalt by marine alga. *Biotechnol. Bioeng., 33,* 809-814.

LACEY R.E., 1979. Membrane Separation Processes. *Chem. Eng., 79,* 56-74.

LEFERS J.B., VAN DEN BROEKE W.F., VENDERBOSCH H.W., 1987. Heavy metal removal from waste water from wet lime(stone)-gypsum flue gas desulfurization plants. *Wat. Res., 2,* 1345-1354.

LEE S.K., 1989. Electrochemical contaminant removal from aqueous media. Brevet américain, No. 3,926,754.

LICSKO I., TAKACS I., 1986. Heavy metal removal in the presence of colloid-stabilizing organic agents. *Wat. Sci. Technol., 18,* 19-29.

LINDSAY M.J., HACKMAN M.E., TREMBLAY R.J., 1985. Sodium borohydrate reduces hazardous waste. Dans *"40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 477-482.

LONSDALE H.K., PODALL H.E., 1972. Reverse osmosis membrane research; Plenum Press, New-York, 503 p.

MACCHI G., MARONI D., TIRAVARTHI G. 1986. Uptake of mercury by exhausted coffee grounds. *Environ. Technol. Lett., 7,* 431-444.

MALLORY JR. E.C., 1968. Advances in chemistry series No. 73: Trace inorganics in water; American Chemical Society, New-York, pp. 281-295.

MARCUS Y., KERTES A.S., 1969. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes; Wiley Interscience, Toronto, 1037 pages.

MARUCA R., SUDER B.J., WIGHTMAN J.P., 1982. Interaction of heavy metals with chitin and chitosan. III Chromium. *J. Appl. Polymer Sci., 27,* 4827-4837.

MATTUSCHKA B., JUNGHAUS K., STRAUBE G., 1993. Biosorption of metals by waste biomass. Dans *"Biohydrometallurgical Technologies"*, TORMA A.E., APEL M.L. et BRIERLEY C.L. (Éditeurs), Compte-rendu International Biohydrometallurgical Symp., Jackson Hole, Wyoming, pp. 125-132.

MAYENKAR K.V., LAGVANKAR A.L., 1984. Removal of chelating nickel from wastewaters. Dans *"38rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 457-472.

MCANALLY S., BENEFIELD L., REED R.B., 1984. Nickel removal from a synthetic nickel-plating waste water using sulfide and carbonate for precipitation and coprecipitation. *Sep. Sci. Technol., 19,* 191-217.

MCFADDEN F., BENEFIELD L., REED R.B., 1985. Nickel removal from nickel plating wastewater using iron, carbonate, and polymers for precipitation and coprecipitation. Dans *"40rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 417-429.

MCKAY G., BLAIR H.S., FINDON A., 1989. Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto chitosan. *Indian J. Chem., 28A,* 356-360.

MEHTA A., 1981. Routes to metals recovery from metal finishing sludges. Dans *"3rd Conference on Advanced Polllution Control for the Metal Finishing Industry"*, Environmental Protection Agency 600/2-81-028, Washington, D.C., pp.76-79.

MERCIER G., CHARTIER M., COUILLARD D., ROBERGE G., SAUVAGEAU C., PAINCHAUD R., LABRIE M.J., MICHAUD J.R., 1997. Démonstration technologique d'un procédé de décontamination des sols et des sédiments. 6e Symposium et Exposition sur la restauration des eaux souterraines et des sols contaminés, Montréal, Québec, pp. 53-62.

MICHAELS A.S., 1968. Separation technique for the CPI. *Chem. Eng. Prog., 64,* 31-43.

MORRISON G.H., FREISER H., 1967. Solvent extraction in analytical chemistry; John Wiley and Sons, New-York, 269 p.

MUKAI S., WAKAMATSU T., NAKAHIRO Y., 1979. Study on the removal of heavy metal ions in waste water by the precipitation-flotation method. *Recent Developments Sep. Sci., 5,* 67-80.

NEMEC P., PROCHAZKA H., STAMBERG K., KATZER J., STAMBERG J., JILEK R., HULAK P., 1977. Process of treating mycelia of fungi for retention of metals. Brevet américain, No. 4,021, 368.

NETZER A., WILKINSON P., BESZEDITS S., 1974. Removal of trace metals from wastewater by treatment with lime and discarded automotive tires. *Wat. Pollut. Res. J. Can., 9,* 62-66.

ORHAN Y., BÜYÜKGÜNGÖR H., 1993. The removal of heavy metals by using agricultural wastes. *Wat. Sci. Technol., 28(2),* 247-255.

PATTERSON J.W., 1975. Wastewater treatment technology; Ann Arbor Science, Ann Arbor, Michigan, 265 p.

PATTERSON J.W., 1988. Effect of metal treatment and recovery; Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 333-334.

PATTERSON J.W., ALLEN H.E., SCALA J.J., 1977. Carbonate precipitation for heavy metals pollutants. *J. Wat. Pollut. Control Fed., 49,* 2397-2410.

PETERS R.W., KU Y., 1984. Removal of heavy metals from industrial plating wastewaters by sulfide precipitation. Dans *"57th Industrial Waste Symposium, Water Pollution Control Federation Annual Conference"*, pp. 553-568.

PRASETYO I., 1992. Removal of toxic metals from aqueous solutions by biosorption. Thèse de Doctorat, Université McGill, Montréal, Québec, 117 p.

RABOSKY J.G., 1984. Wastewater treatment for a small chrome plating shop: A case history. Dans *"38rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 449-455.

RENK R.R., 1989. Treatment of hazardous wastewaters by electrocoagulation. Dans *"3rd Annual Conference Proceedings"*, Colorado Hazardous Waste Management Society.

RILEY J.P., TOPPING G., 1969. Use of 5,7-dibromo-8-hydroxyquinoline for the concentration of certain elements from sea water. *Anal. Chim. Acta, 44,* 234-236.

ROBINSON A.K., SUM J.C., 1980. Sulfide precipitation of heavy metals. Washington, D.C., EPA 600/2-80-139.

ROJO S.A., 1979. Apparatus for removing impurities from wastewater. Brevet américain, No. 4,149,953.

SALEEVA N.V., KYDYNOV M.K., 1989. New natural sorbent and the potentials of its use. *Izv. Akad. Nauk Kirg. SSR, Khim-Technol. Nauki, 1,* 85.

SAUCEDO I., GUIBAL E., ROUSSY J., ROULPH C., LE CLOIREC P., 1992. Sorption of uranyl ions by a modified chitosan: Kinetic and equilibrium studies. *Environ. Technol., 13,* 1101-1115.

SAUCEDO I., GUIBAL E., ROUSSY J., ROULPH C., LE CLOIREC P., 1993. Uranium sorption by glutamate glucan: A modified chitosan. Part I: Equilibrium studies. *Wat. S.A., 19,* 113-118.

SHEFFIELD C.W., 1982. Treatment of heavy metals at small electroplating plants. Dans *"36rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)"*, Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 485-492.

SLAPIK M.A., TACKSTON E.L., WILSON D.J., 1982. Improvements in foam flotation for lead removal. *J. Wat. Pollut. Control. Fed., 54,* 238-243.

SMITH R.M., MARTELL A.E., 1976. Critical stability constants, Volume 4, Inorganic complexes; Plenum Press, New York, 257 p.

SNOEYINK V.L., JENKINS D., 1980. Water chemistry; John Wiley and Sons, New-York, 463 p.

SOOD A., 1988. Process for removing heavy metal ions from solutions using adsorbents containing activated hydrotalcite. Brevet américain, No. 4,752,397.

SPATZ D.D., 1979. A case history of reverse osmosis used for nickel recovery in bumper recycling. *Plat. Surf. Finish., 66,* 28-31.

SRIVASTAVA S.K., BHATTACHARJEE G., TYAGI R., PANT N., PAL N., 1988. Studies on the removal of some toxic metal ions from aqueous solutions and industrial waste. Part 1: Removal of lead and cadmium by hydrous iron and aluminium oxide. *Environ. Technol. Lett., 9,* 1173-1185.

STARY J., 1964. The solvent extraction of metal chelates; Pergamon Press, New-York, 240 p.

TAGUCHI Y., 1986. Mixing agent for forming adsorbent for recovery heavy metal from waste ore. Brevet japonais, No. 61133124.

THACKSTON E.L., WILSON D.J., HANSON J.S., MILLER. D.L., 1980. Lead removal with adsorbing colloid flotation, *J. Water Pollut. Control. Fed., 52,* 317-328.

TIRAVANTI G., MARANI D., PASSINO R., SANTORI M., 1988. Synthesis and characterization of cellulose xanthate chelating exchangers for heavy metal removal and recovery from wastewaters. *Stud. Environ. Sci., 34,* 109-118.

TOBIN J.M., COOPER D.G., NEUFELD R.J., 1984. Uptake of metal ions by *Rhizopus arrhizus* biomass. *Appl. Environ. Microbiol., 47,* 821-824.

TOWNSLEY C.C., ROSS I.S., ATKINS A.S., 1986. Biorecovery of metallic residues from various industrial effluents using filamentous fungi. Dans *"Fundamental and applied biohydrometallurgy"*, LAWRENCE R.W., BRANION R.M.R. et EBNER H.G. (Éditeurs), Elsevier, Amsterdam, pp. 279-289.

TSEZOS M., VOLESKY B., 1981. Biosorption of uranium and thorium. *Biotechnol. Bioeng., 23,* 583-604.

VATER C., ENDERS R., FEUDEL M., BOLZ R., JEKEL M., 1990. Purification of effluents from municipal waste incinerators by chelating ion exchange resins. *Vom Wasser, 75,* 47-58.

VOLESKY B., 1990. Biosorption of heavy metals; CRC Press, Boca Raton, Floride.

VOLESKY B., HOLAN Z.R., 1995. Biosorption of heavy metals. *Biotechnol. Prog., 11,* 235-250.

VOLESKY B., KUYUCAK N., 1988. Biosorbent for gold. Brevet américain, No. 4,769,233.

VOLESKY B., MAY-PHILLIPS H.A., 1995. Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae. Appl. Microbiol. Biotechnol., 42,* 797-806.

VOLESKY B., TSEZOS M., 1981. Separation of uranium by biosorption. Brevet américain, No. 4,320,093.

WANG L.K., WANG M.H.S., MAHONEY E.J., 1990. Treatment of storm runoff by oil-water separation, flotation, filtration, and adsorption. Part B: Waste sludge management. Dans «*44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*», Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 667-673.

WEI I.W., BASU S., 1990. Role of Solid-Liquid Separation in the removal of zinc by chemical precipitation. Dans «*44rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*», Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 631-636.

YATO A., REESER D.M., MCPHERSON. P.E., 1989. A unique method for precipitating ceramic and metal complex waste produced in manufacturing multilayer ceramic capacitors. Dans «*43rd Proc. Ind. Waste Conf. (Purdue)*», Lewis Publishers Inc., Boca Raton, Floride, pp. 505-512.

ZAMZOV M.J., EICHBAUM B.R., SANDGREN K.R., SHANKS D.E., 1990. Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol., 25,* 1555-1569.

ZIEVERS J.F., 1975. Emerging technologies for waste water treatment. *Ind. Finish, 15,* 22.