

Traitement des résidus de réaction

par Micheline IZBICKI
Lycée R. Schuman - Le Havre
Michel FICHEUX
Lycée Franqueville-Saint-Pierre
et François SEVIN
Lycée Libergier - Reims

Dans un but de formation de nos élèves et de protection de l'environnement, nous devons les sensibiliser au traitement des produits chimiques rejetés en fin de séances de travaux pratiques.

Il faut éviter les bidons «fourre-tout» dans lesquels diverses solutions sont versées. Les mélanges ainsi obtenus forment une «soupe» à évolution plus ou moins prévisible. Les élèves assimilent rapidement ces bidons à une poubelle et ne réfléchissent pas aux risques potentiels. Une présentation des valeurs limites de concentration des différents ions dans l'eau potable permet d'amorcer une réflexion sur ce qu'il est possible de rejeter en fin de séance de TP.

Démarche à suivre :

1. EN ANALYSE QUANTITATIVE ET SYNTHÈSE MINÉRALE

- **En fin de T.P., les solutions résiduelles devront être traitées pour éliminer toute trace d'oxydant et le pH des solutions acides ou basiques exemptes de polluants sera ajusté entre 6 et 8.**

Pour cela il faut prévoir de neutraliser les solutions si nécessaire et de réduire complètement les solutions oxydantes avec du sulfate ferreux ou du disulfite de sodium. Les élèves doivent réfléchir sur ce que deviennent les résidus après la séance de TP. Certaines solutions après neutralisation peuvent être rejetées à l'évier. D'autres solutions seront stockées dans un bidon parfaitement identifié avec la date, le nom du TP, les différents ions contenus dans la solution.

- Les bidons récupérés au laboratoire seront soit stockés pour élimination par une société spécialisée (cas des solutions contenant de l'EDTA qui forment des complexes avec la plupart des métaux lourds), soit traités pour réduire les quantités à éli-

miner (cas des solutions d'ions métalliques lourds, voir fiches de traitement correspondantes).

2. EN CHIMIE ORGANIQUE

- Trois types de résidus sont possibles : phase organique liquide, phase aqueuse, résidus solides.
 - Résidus solides : placer le solide sec dans une boîte fermée portant une étiquette où sera notée le nom de ce solide, la toxicité, la date de mise en conditionnement. Le stocker dans un lieu ventilé en attente de l'envoi à une société spécialisée.
 - Phase aqueuse : ces phases sont stockées dans des bidons séparés pour être envoyées à une société spécialisée. Cependant, une concentration de ces solutions peut être envisagée pour diminuer le coût de destruction.
 - Phase organique liquide : il faut séparer les solvants halogénés des solvants non halogénés. Le coût de traitement n'est pas le même. Les mélanges contenant de grande quantité de solvants peuvent être distillés pour recycler le solvant.
- Il est déconseillé de mélanger différents résidus de réaction. Des réactions non désirées peuvent se produire à l'intérieur de ces bidons. Cela implique de prévoir un local de stockage assez important ou de faire venir régulièrement la société spécialisée.
- Il est souhaitable pour diminuer les coûts de retraitement et les risques potentiels d'utiliser des quantités faibles de produits. Les réactions se feront dans des ballons de 250 cm³ au maximum. Lorsque les critères pédagogiques et la facilité de la réaction le permettent, il est souhaitable de manipuler dans des ballons de 100 cm³. La microchimie, très séduisante en ce qui concerne la diminution des quantités mises en jeu, ne peut être systématiquement utilisée, en particulier dans les sections techniques.

Annexes

- I - Valeurs limites de concentration pour une eau potable
- II - Fiche de traitement de résidus de réaction : présence de chrome
- III - Fiche de traitement de résidus de réaction : présence de manganèse
- IV - Fiche de traitement de résidus de réaction : présence de zinc, aluminium, plomb
- V - Fiche de traitement de résidus de réaction : présence de cadmium, fer, cobalt, nickel, cuivre, cérium
- VI- Commentaires sur les fiches de traitement II et III
- VII- Commentaires sur les fiches de traitement IV et V

Annexe I

Valeurs limites de concentration pour une eau potable

Dans la réglementation ces valeurs sont données en mg.L^{-1} ou en $\mu\text{g.L}^{-1}$. Dans cet article, les valeurs sont exprimées en mol.L^{-1} .

concentration comprise entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-3}$ mol.L^{-1} :

ions	Cl^-	SO_4^{2-}	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
concentration en mol.L^{-1}	$5,6 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

Pour éliminer ces ions qui ne sont par ailleurs pas toxiques par accumulation, il suffit de diluer avant de rejeter dans l'évier. Le calcium et le magnésium peuvent éventuellement être précipités sous forme de carbonate.

concentration comprise entre $1 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ mol.L^{-1} :

ions	NO_3^-	K^+
concentration en mol.L^{-1}	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$

concentration comprise entre $1 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-5}$ mol.L^{-1} :

ions	F^-	Fe	Zn^{2+}	Sn^{2+}
concentration en mol.L^{-1}	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$8,9 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$

ions	Co^{2+}	Cu^{2+}
concentration en mol.L^{-1}	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$

Pour le cobalt et le cuivre les normes sont dictées par des raisons gustatives.

L'élimination d'un litre de solution de Cu(II) de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessitant 625 L d'eau, l'élimination de ces éléments par dilution peut donc être envisagée, si les concentrations sont faibles (ex : solutions préparées pour la spectrophotométrie).

concentration comprise entre $1 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-6}$ mol.L⁻¹ :

ions	NO ₃ ⁻	Al ³⁺	Ce ³⁺
concentration en mol.L ⁻¹	$2,2 \cdot 10^{-6}$	$7,4 \cdot 10^{-6}$	$7,1 \times 10^{-6}$

concentration comprise entre $1 \cdot 10^{-6}$ et $1 \cdot 10^{-7}$ mol.L⁻¹ :

ions	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Cr	Mn	Ba ²⁺
concentration en mol.L ⁻¹	$2,4 \cdot 10^{-7}$	$8,5 \cdot 10^{-7}$	$9,6 \cdot 10^{-7}$	$9,1 \cdot 10^{-7}$	$7,3 \cdot 10^{-7}$

Le chrome(VI), le manganèse et le plomb doivent être impérativement éliminés car ils sont cancérogènes nocifs pour l'environnement par effets cumulatif.

Le baryum s'élimine par précipitation de sulfate de baryum.

concentration comprise entre $1 \cdot 10^{-7}$ et $1 \cdot 10^{-8}$ mol.L⁻¹ :

ions	Ag ⁺	Cd ²⁺
concentration en mol.L ⁻¹	$9,2 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-8}$

Les ions Ag⁺ précipitent facilement avec les ions chlorures. Il faut utiliser une solution de chlorure de sodium de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

concentration comprise entre $1 \cdot 10^{-8}$ et $1 \cdot 10^{-9}$ mol.L⁻¹ :

ions	Hg ²⁺
concentration en mol.L ⁻¹	$5,0 \cdot 10^{-9}$

Il faut impérativement éliminer ces ions.

Annexe II
Fiche de traitement de résidus de réaction
présence de chrome Cr (VI)
en absence de complexants masquant fortement cet ion

- Verser la solution à traiter dans un grand bécher, vérifier que le $\text{pH} < 3$; sinon ajouter de l'acide sulfurique au 1/2,
- Ajouter en mélangeant vigoureusement le sulfate de fer II FeSO_4 solide par spatulées successives, jusqu'à obtenir une solution verte caractéristique de la présence d'ions Cr^{3+} .

Remarque : une coloration jaune indique la présence d'ions dichromate. Pour s'assurer que tous les ions dichromate ont été réduits, faire le test à l'iode de potassium. Verser quelques gouttes d'une solution de KI de concentration 100mg.mL^{-1} en milieu acide, dans un peu de la solution précédente. Une coloration brune d'iode indique la présence résiduelle de Cr (VI). Un autre test consiste à ajouter quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent de concentration $0,05\text{ mol.L}^{-1}$ à un peu de la solution. Un précipité rouge brique indique la présence de chromate d'argent, donc de Cr (VI).

- Ajouter à la solution précédente des spatulées d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 (chaux éteinte) jusqu'à obtenir un précipité vert et une décoloration de la solution.
- Vérifier que $\text{pH} > 9$.
- Selon les contraintes du laboratoire, la solution précédente est soit filtrée sur filtre plissé de grande taille, soit décantée pendant quelques jours à l'air libre (s'agissant d'une solution aqueuse il n'est pas nécessaire de laisser le bécher sous la hotte).
- Le liquide surnageant est ensuite retiré en le siphonnant, neutralisé par une solution d'acide tel que $6 < \text{pH} < 8$ puis rejeté à l'évier.
- Le solide est selon les caractéristiques du laboratoire et les quantités à traiter soit filtré sur büchner, soit étalé sur une grande surface pour être séché à l'air.
- Stockage du résidu solide : placer ce solide sec dans une boîte fermée portant une étiquette où sera notée le ou les produits composants ce solide (dans ce cas : Cr(OH)_3 , Fe(OH)_3 , Fe(OH)_2 et Ca(OH)_2 en excès), la toxicité, la date de mise en conditionnement. Le stocker dans un lieu ventilé en attente de l'envoi à une société spécialisée.

Annexe III

Fiche de traitement de résidus de réaction présence d'ion permanganate en absence de complexants masquant fortement cet ion

- Verser la solution à traiter dans un grand bécher, vérifier que le $\text{pH} < 3$; sinon ajouter de l'acide sulfurique au 1/2.
- Ajouter en mélangeant vigoureusement le sulfate de fer II solide par spatulées successives, jusqu'à obtenir une solution presque incolore caractéristique de la présence d'ions Mn^{2+} et Fe^{3+} .
- Ajouter à la solution précédente des spatulées d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (chaux éteinte) jusqu'à obtenir un précipité. Vérifier que : $\text{pH} > 11$.
- La solution précédente décante pendant quelques jours à l'air libre (s'agissant d'une solution aqueuse il n'est pas nécessaire de laisser le bécher sous la hotte)
- Le liquide surnageant est ensuite retiré en le siphonnant, neutralisé par une solution d'acide telle que $6 < \text{pH} < 8$ puis rejeté à l'évier.
- Le solide est, selon les caractéristiques du laboratoire et les quantités à traiter, soit filtré sur büchner, soit étalé sur une grande surface pour être séché à l'air.
- Stockage du résidu solide : placer ce solide sec dans une boîte fermée portant une étiquette où sera notée le ou les produits composants ce solide (dans ce cas un mélange de MnO_2 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en excès), la toxicité, la date de mise en conditionnement. Le stocker dans un lieu ventilé en attente de l'envoi à une société spécialisée.

Annexe IV

Fiche de traitement de résidus de réaction présence de zinc Zn, aluminium Al, plomb Pb en absence de complexants masquant fortement ces ions

- Verser la solution à traiter dans un grand bécher.
- Ajouter à la solution précédente des spatulées d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 (chaux éteinte) jusqu'à obtenir un précipité.
- Vérifier que le pH est 8 pour une solution de zinc, 5 pour une solution d'aluminium, 9 pour une solution de plomb.
- **Attention** : un excès d'hydroxyde de calcium redissout le précipité. En général, il suffit de surveiller que le pH soit celui indiqué plus haut.
- La solution précédente décante pendant quelques jours à l'air libre (s'agissant d'une solution aqueuse il n'est pas nécessaire de laisser le bécher sous la hotte).
- Le liquide surnageant est ensuite retiré en le siphonnant, neutralisé par une solution d'acide tel que $6 < \text{pH} < 8$ puis rejeté à l'évier.
- Le solide est, selon les caractéristiques du laboratoire et les quantités à traiter, soit filtré sur b chner, soit étalé sur une grande surface pour être séché à l'air.
- Stockage du résidu solide : placer ce solide sec dans une boîte fermée portant une étiquette où sera notée le ou les produits composants ce solide (dans ce cas : Al(OH)_3 , Zn(OH)_2 , Pb(OH)_2 et Ca(OH)_2 en excès) , la toxicité, la date de mise en conditionnement. Le stocker dans un lieu ventilé en attente de l'envoi à une société spécialisée.

Annexe V

***Fiche de traitement de résidus de réaction
présence de cadmium Cd, fer Fe, nickel Ni
éventuellement cobalt Co, cuivre Cu, cérium Ce
en absence de complexants masquant fortement ces ions***

- Verser la solution à traiter dans un grand bécher.
- Ajouter à la solution précédente des spatulées d'hydroxyde de calcium Ca(OH)_2 (chaux éteinte) jusqu'à obtenir un précipité.
- Vérifier que le pH est 10 pour une solution de cadmium, 3 pour une solution de fer III, 9 pour une solution de fer II, 9,5 pour une solution de nickel, 9 pour une solution de cobalt, 7 pour une solution de cuivre, 9,5 pour une solution de cérium III et 3 pour une solution de cérium IV.
- La solution précédente décante pendant quelques jours à l'air libre (s'agissant d'une solution aqueuse il n'est pas nécessaire de laisser le bécher sous la hotte).
- Le liquide surnageant incolore est ensuite retiré en le siphonnant, neutralisé par une solution d'acide et rejeté à l'évier.
- Le solide est, selon les caractéristiques du laboratoire et les quantités à traiter, soit filtré sur b chner, soit étalé sur une grande surface pour être séché à l'air.
- Stockage du résidu solide : placer ce solide sec dans une boîte fermée portant une étiquette où sera notée le ou les produits composants ce solide, la toxicité, la date de mise en conditionnement. Le stocker dans un lieu ventilé en attente de l'envoi à une société spécialisée.

Annexe VI

Commentaires sur les fiches de traitement des résidus de réaction présence de chrome Cr, présence de manganèse

Manipulations concernées : dosage d'oxydoréduction en solution aqueuse, dosage pH-métrique du dichromate de potassium, dosage spectrophotométrique UV-visible.

Espèces à traiter : ion dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ion chrome III Cr^{3+} , ion permanganate MnO_4^{2-} , ion manganèse Mn^{2+} .

Transformation en hydroxyde solide moins volumineux, moins lourd et donc moins cher à collecter que la solution aqueuse initiale : trihydroxyde de chrome $\text{Cr}(\text{OH})_3$, dihydroxyde de manganèse $\text{Mn}(\text{OH})_2$.

Exemple : 5L de solution contenant $0,01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ d'ions permanganate ou dichromate pèsent environ 5 kg, les précipités d'hydroxyde récupérés pèsent seulement 4,45 g pour le manganèse et 5,15 g pour le chrome. Le prix de la collecte étant calculé au poids contenant compris, c'est économiquement intéressant.

Toxicité des éléments chrome et manganèse : cancérigène, polluant de l'environnement par accumulation dans les organismes vivants.

Traitement des résidus :

- Réduction des ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ en ions Cr^{3+} , et des ions MnO_4^- en Mn^{2+} en ajoutant un réducteur type disulfite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ou sulfate de fer II FeSO_4 sous forme solide pour éviter une augmentation du volume à traiter (le but est de réduire les volumes à faire retraiter pour en diminuer le coût).

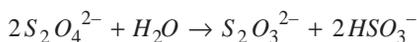
Avantages et inconvénients : le sulfate de fer II s'achète en jardinerie à un coût faible.

En ce qui concerne le disulfite de sodium, il est préférable de manipuler sous la hotte ou avec un simple masque car le disulfite de sodium est irritant. En effet le disulfite de sodium (métabisulfite) s'hydrolyse en hydrogénosulfite avec dégagement de SO_2 .

Le thiosulfate de sodium a dans ce cas une cinétique très lente.

En conclusion, le sulfate de fer II est le meilleur choix (sauf si le laboratoire possède d'importantes réserves de disulfite, d'hydrogénosulfite de sodium ou de thiosulfate de sodium).

Remarque : dans l'industrie, le réducteur utilisé est le dithionite de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$



Une coloration jaune indique la présence d'ions dichromate. Pour s'assurer que tous les ions dichromate ont été réduits, faire le test à l'iodure de potassium (absence de coloration brune de diiode) ou le test au nitrate d'argent (absence de précipité rouge brique de chromate d'argent).

- Précipitation des ions chrome III sous forme de précipité d'hydroxyde de chrome $Cr(OH)_3$ ou des ions manganèse Mn^{2+} sous forme de précipité d'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$ en ajoutant une base économique l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ sous forme solide. Le pH de fin de précipitation est 9 pour le traitement du chrome et de 11 pour le traitement du manganèse, compte tenu des limites admissibles pour une eau potable :

élément	Chrome	Manganèse	Fer II	Fer III
limite en $\mu g.L^{-1}$	50	50	200	200
$\log\beta_1$	10,2	3,4	4,5	11,0
$\log\beta_2$	18,3			21,7
pK_s hydroxyde	31,0	12,7	15,0	38,6

Ces valeurs sont issues de «Usuel de chimie générale et minérale» Ed. Dunod 1996

- Filtration de la solution : la solution précédente décante pendant quelques jours à l'air libre (s'agissant d'une solution aqueuse il n'est pas nécessaire de laisser le bécher sous la hotte).

Le liquide surnageant est ensuite retiré en le siphonnant, neutralisé par une solution d'acide et rejeté à l'évier. En effet, la concentration en ions libres Mn^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} de cette solution est inférieure à la concentration maximale donnée dans les normes pour l'eau potable.

Le «fond liquide-solide» est selon les caractéristiques du laboratoire et les quantités à traiter soit filtré sur büchner, soit étalé sur une grande surface pour être séché à l'air. Pour optimiser cette partie du traitement, il peut être envisagé de s'inspirer de l'expérience du lycée Louis Vincent à Metz (BUP 821, février 2000, p. 435, *Prétraitement sur site des déchets chimiques produits lors des travaux pratiques* par Jean OSSWALD).

- Stockage du résidu solide : le mélange ou non des déchets dépend du fonctionnement de la société de traitement et de son mode de collecte. Il lui est cependant beaucoup plus facile de travailler quand elle connaît la nature du mélange et qu'il est peu complexe.

Données : potentiels standards d'oxydoréduction exprimés en Volts

$Cr_2O_7^{2-} / Cr^{3+}$	MnO_4^- / Mn^{2+}	Fe^{3+} / Fe^{2+}	$S_4O_6^{2-} / S_2O_3^{2-}$	I_2 / I^-
1,23	1,50	0,77	0,08	0,53

Annexe VII

Commentaires sur les fiches de traitement des résidus de réaction présence de zinc, aluminium, plomb, cadmium, fer, nickel, cobalt, cuivre, cérium

Manipulations concernées : dosage d'oxydoréduction en solution aqueuse, dosage pH-métrique, dosage complexométrique, dosage spectrophotométrique UV-visible.

Espèces à traiter : ion zinc Zn^{2+} , ion aluminium Al^{3+} , ion plomb Pb^{2+} , ion cadmium Cd^{2+} , ion fer II Fe^{2+} , ion fer III Fe^{3+} , ion nickel Ni^{2+} , cobalt Co^{2+} , ion cuivre Cu^{2+} , ion cérium III Ce^{3+} , ion cérium IV Ce^{4+} .

Transformation en hydroxyde solide moins volumineux, moins lourd et donc moins cher à collecter que la solution aqueuse initiale.

Toxicité des éléments : les limites réglementaires dans l'eau potable en zinc, cobalt, nickel, cuivre dépendent de raisons gustatives. Le cadmium, le zinc et le plomb sont des toxiques avec effet cumulatif, polluants de l'environnement par accumulation dans les organismes vivants.

Traitement des résidus :

- Précipitation des ions sous forme de précipité d'hydroxyde en ajoutant une base économique l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$ sous forme solide. Le pH de fin de précipitation dépend du produit de solubilité de chaque hydroxyde et des limites admissibles pour une eau potable :

élément	Cd	Ni	Fe(II)	Fe(III)	Zn	Al	Pb	Cu	Ce(III)	Ce(IV)	Co
limite en $\mu g.L^{-1}$	5	50	200	200	5000	200	50	1000	1000	1000	1000
pK_s de l'hydroxyde	14,0	15,0	15,1	38,6	16,0	33,0	16,0	18,5	20,2	50,4	15,0
$\log\beta_1$ du complexe	4,3	4,6	4,5	11,0	4,4		6,2	6,0	5,0	13,3	5,1
$\log\beta_2$ du complexe	7,7						10,3	14,3		27,1	
$\log\beta_3$ du complexe	10,3				14,4		13,3				10,2
$\log\beta_4$ du complexe	12,0			21,7	15,5	33,3					

Ces valeurs sont issues de «Usuel de chimie générale et minérale» Ed. Dunod 1996

- Il ne faut pas oublier que pour le zinc, l'aluminium, le plomb il y a formation de complexes en solution très basique. Il est impératif de surveiller le pH de fin de précipitation.
- Filtration de la solution : la solution précédente décante pendant quelques jours à l'air libre (s'agissant d'une solution aqueuse il n'est pas nécessaire de laisser le bécher sous la hotte).

Le liquide surnageant est ensuite retiré en le siphonnant, neutralisé par une solution d'acide et rejeté à l'évier. En effet, la concentration en ions libres de cette solution est inférieure à la concentration maximale donnée dans les normes pour l'eau potable.

Le «fond liquide-solide» est selon les caractéristiques du laboratoire et les quantités à traiter soit filtré sur büchner, soit étalé sur une grande surface pour être séché à l'air. Pour optimiser cette partie du traitement, il peut être envisagé de s'inspirer de l'expérience du lycée Louis Vincent à Metz BUP 821.

- Stockage du résidu solide : le mélange ou non des déchets dépend du fonctionnement de la société de traitement et de son mode de collecte. Il lui est cependant beaucoup plus facile de travailler quand elle connaît la nature du mélange et qu'il est peu complexe.