

Recyclage des produits chimiques en travaux pratiques

Le recyclage des déchets ou résidus de manipulations devient progressivement une démarche indispensable en chimie. Il est justifié à la fois par des arguments environnementaux et financiers mais il peut aussi comporter une certaine valeur pédagogique. Dans ce triple but nous avons commencé à chercher à définir les protocoles les plus adaptés à certains cas bien définis.

Les deux études décrites ici ont été effectuées par les étudiants de maîtrise de chimie. Elles sont facilement réalisables par des étudiants de premier cycle universitaire ou des techniciens de laboratoire.

Le choix des deux produits successivement étudiés (sels d'argent et dérivés de l'iode) repose à la fois sur des considérations financières et sur le large éventail de techniques simples (donc sans gros appareillage) pouvant être mises en œuvre et donc comparées.

Récupération de l'argent

par Angélique DELOZANNE
Étudiante en maîtrise de chimie
et Christian PETITFAUX
UFR Sciences Exactes et Naturelles
Moulin de la Housse - BP 1039 - 51687 Reims Cedex 2

RÉSUMÉ

Plusieurs méthodes sont mises en œuvre pour traiter à la fois un précipité de chlorure d'argent pur mais surtout un mélange réel contenant principalement du sulfate de baryum comme impureté. La réduction par l'acide ascorbique ou le zinc après complexation des ions argent par l'ammoniaque donne les meilleurs résultats. Enfin, l'emploi de résines échangeuses d'ions est également envisagé.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

Bien qu'il existe déjà de nombreux articles [1 à 7] sur ce thème nous avons entrepris cette étude comparative des différentes méthodes non électrochimiques recensées pour les adapter à notre cas concret d'un mélange de précipités dont l'un est à valoriser.

1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Les différentes manipulations ont été effectuées à la fois à partir de chlorure d'argent solide pur ou souillé par d'autres composés. La précipitation totale a été obtenue par addition d'une solution de chlorure de sodium concentrée soit à une solution de nitrate d'argent soit à un mélange hétérogène regroupant toutes les fractions (solide, filtrat, liquide de rinçage, ...) récupérées lors d'une manipulation¹ relative aux titrages d'un mélange d'acides chlorhydrique et sulfurique par précipitation sélective de chlorure d'argent puis de sulfate de baryum.

Le rendement de chaque protocole est calculé à partir de la masse de solide initial utilisé. Il est seulement donné à titre comparatif dans le cas réel du mélange de récupération car nous ne connaissons pas la proportion de sulfate de baryum effectivement présent. Inversement l'étude de la pureté du produit obtenu quelle que soit sa forme (argent métallique, nitrate d'argent solide ou en solution) n'a un intérêt que dans le cas du mélange de récupération.

2. TESTS DE QUALITÉ

Ils sont à la fois qualitatifs et quantitatifs.

Indépendamment de la floculation éventuelle de soufre ou de la présence d'un précipité blanc de sulfate de baryum facilement identifiable par exemple en présence de sulfure d'argent noir, tous les ions plausibles, soit à partir du mélange initial (Ba^{2+} , SO_4^{2-} , Cl^-), soit provenant de certains des modes opératoires (NH_4^+ , Cu^{2+} , ...), ont été systématiquement recherchés. En outre il est également possible de vérifier l'addition des réactifs en quantité suffisante en contrôlant par exemple leur présence dans les filtrats.

1. TP de première année de DEUG effectué plus de trois cents fois en 1994-1995 (année où cette étude a été réalisée).

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

Le titrage potentiométrique de la solution de nitrate, soit directement obtenue, soit après remise en solution du métal ou du nitrate solide, par un simple examen visuel du tracé, permet de vérifier l'absence d'impuretés en quantité significative.

3. MÉTHODES UTILISÉES

Elles sont regroupées dans l'organigramme de la figure 1.

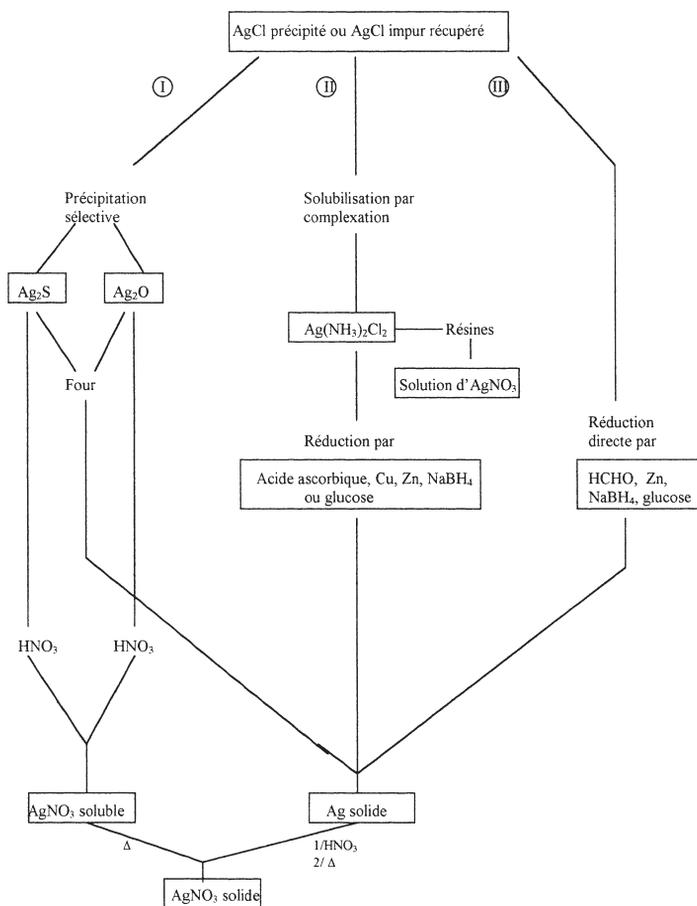


Figure 1

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

3.1. Précipitations sélectives

Nous avons envisagé successivement la précipitation du sulfure puis de l'oxyde d'argent.

Le sulfure est plus facile à filtrer mais nécessite d'utiliser soit directement H_2S gazeux soit une solution de Na_2S (ici à 200 g.L^{-1}) pour le préparer [1]. Il peut ensuite être sélectivement solubilisé à chaud dans l'acide nitrique à 40 %, étape qui s'est accompagnée de l'apparition d'un peu de soufre, à côté du dégagement de H_2S , et conduit finalement après refroidissement du filtrat dans la glace à la précipitation de cristaux de nitrate d'argent. Selon la nature du produit initial les rendements sont respectivement de 75 à 48 %. Une autre possibilité est de décomposer le sulfure d'argent pur dans un four vers 1100°C [2] ($PF_{Mg} = 960^\circ\text{C}$) la masse de la belle pépite d'argent obtenue conduit à un rendement global de 56 %.

Ces démarches reprises dans le cas de l'oxyde d'argent Ag_2O sont à la fois plus délicates et moins rentables. Lors de la précipitation obtenue par addition de soude à 40 %, même en portant à l'ébullition pendant trente minutes, le solide est très finement divisé, ce qui entraîne une perte importante lors de la filtration. Le rendement final, seulement de l'ordre de 10 %, conduit à privilégier la précipitation des sulfures, en revanche la pureté est acceptable dans les deux cas.

3.2. Solubilisation par complexation

L'addition d'ammoniac concentré (ici à 28 %) entraîne la formation totale du complexe $Ag(NH_3)_2^+$ et facilite donc grandement l'élimination du sulfate de baryum. Le filtrat peut alors soit être additionné de réducteurs variés (trois à six) soit traité avec des résines échangeuses d'ions.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

Le tableau 1 regroupe les différents réducteurs successivement essayés ainsi que les rendements obtenus.

Réducteur	Acide ascorbique [5]	Cu [3]	Zn [4]	NaBH ₄ [6]	Glucose [6]
Température	Ambiante	Ambiante	80°	80°	80°
Durée	Rapide mais*	45 minutes	30 minutes	45 minutes	45 minutes
Rendements en % :					
– à partir de AgCl pur	95	76	93	71	67
– à partir du solide récupéré	48	28	44	35	39
* Nécessite une solution concentrée d'acide ascorbique de l'ordre de 1 mol.L ⁻¹) assez longue à préparer.					

Tableau 1 : Réduction après complexation.

L'argent solide a toujours été filtré sur papier, lavé à l'acétone puis attaqué à chaud par l'acide nitrique pour obtenir une solution de nitrate d'argent titrable par potentiométrie (les rendements du tableau 1 incluent cette étape de solubilisation).

L'autre possibilité est une variante de la méthode mise au point par RAWAT et KAMOONPURI [7] qui consiste à traiter la solution homogène de chlorure de diammineargent par passage sur des résines échangeuses d'ions. Les opérations nécessitent les trois étapes suivantes :

- remplacement des ions Cl⁻ par des ions NO₃⁻ à l'aide d'une résine anionique initialement chargée en ions nitrate,
- passage sur une résine chargées en ions H⁺ puis addition d'acide nitrique 0,5 mol.L⁻¹. Il y a successivement fixation puis dissociation du complexe pour laisser les seuls ions Ag⁺ accrochés,
- après rinçage de la résine pour éliminer les ions NH₄⁺ présents, il suffit d'éluer avec HNO₃ 1 mol.L⁻¹ pour récupérer les ions Ag⁺.

L'avancement de ces échanges peut être suivi par des mesures de pH et des tests de présence ou non d'ions Ag⁺ dans les éluats.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

Le rendement de 82 % à partir du chlorure d'argent pur est descendu à 29 % pour le mélange, la qualité de la solution de nitrate d'argent finalement obtenue est satisfaisante mais il sera souvent nécessaire de concentrer cette solution avant toute nouvelle réutilisation.

3.3. Réduction directe

Pour économiser le coût des solutions concentrées d'ammoniac il était tentant de supprimer l'étape de complexation. Seule la réduction par le méthanal permet en jouant sur la porosité du verre fritté utilisé d'arriver à quelques résultats, le sulfate de baryum cristallisé plus finement traverse la porosité n° 3 alors que l'argent ne passe pas. Cependant malgré de nombreux essais nous avons plafonné à un rendement de 34 %.

Les résultats regroupés dans le tableau 2 concernent donc seulement le précipité de chlorure d'argent pur. Ils sont cependant intéressants dans la mesure où en séparant les différents déchets et résidus il est possible d'éviter de tels mélanges de solides (ici encore les rendements sont donnés après solubilisation de l'argent par l'acide nitrique).

Réducteur	Méthanol	Zn milieu acide	Zn milieu basique	$NaBH_4$	Glucose
Température	70°C	80°C	70°C	80°C	70°C
Durée	10 minutes	20 minutes	40 minutes	1 heure	15 minutes
Rendement	78	78	70	94	95

Tableau 2 : Réduction directe pour $AgCl$ seul.

4. COMPARAISON ET CONCLUSIONS

Parmi les réductions effectuées après complexation celles utilisant l'acide ascorbique ou le zinc sont les plus intéressantes. Elles sont simples, efficaces et n'utilisent pas de produit toxique.

La technique avec les résines échangeuses d'ions paraît également efficace mais nécessite des contrôles pendant les différentes opérations.

Enfin la nature des impuretés surtout solides va influencer sur les protocoles et rendements (voir par exemple l'article de J.-P. BOUCHOUX [2] relatif à un mélange d'halogénures et de chromate d'argent). C'est pourquoi il sera fort judicieux d'éviter tout mélange trop délicat à traiter en séparant au maximum les différentes sortes de déchets récupérés.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. CHRÉTIEN et Y. LONGI - BSC n° 13 - p. 989 (1945).
- [2] J.-P. BOUCHOUX : «*Recyclage de l'argent*» - BUP n° 658 - pp. 261-264 (novembre 1983).
- [3] G. LÉVY : «*A propos de la récupération du nitrate d'argent*»- BUP n° 648 - pp. 175-176 (novembre 1982).
- [4] B. COEUGNIET : «*Recyclage de l'argent*» - BUP n° 648 - pp. 177-180 (novembre 1982).
- [5] J. HILL et L. BELLOWS - Chem. Educ. n° 63 - p. 357 (1986).
- [6] J. MURPHY, A. ACKERMAN et J. HEEREN - Chem. Educ. n° 68 - p. 602 (1991).
- [7] J.-P. RAWAT et S. KAMOONPURI, Chem. Educ. n° 63 - p. 537 (1986).

Récupération de l'iode¹

par François-Xavier DORMEAU
Étudiant en Maîtrise de chimie
et Christian PETITFAUX

UFR des Sciences Exactes et Naturelles
Moulin de la Housse - BP 1039 - 51687 Reims Cedex 2

RÉSUMÉ

L'iode présent en solution sous différentes formes à la fin des dosages iodimétriques usuels est facilement récupérable soit seul soit en combinant avec la valorisation simultanée de sels d'argent. En outre, les manipulations proposées peuvent illustrer un enseignement relatif à la chimie des solutions, principalement pour les chapitres oxydoréduction et solubilité.

1. La traduction en langue allemande de ce texte a obtenu l'un des trois premiers prix du concours «Umweltfreundlicher Chemieunterricht» remis à Hohenheim le 12 novembre 1996. Nous tenons à remercier vivement Mr Alfred MATHIS, Professeur au Lycée Jean Rostand de Strasbourg qui a rempli à la fois les fonctions d'interprète et surtout de parrain.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

Après le cas des sels d'argent précédemment traité [1], nous nous intéresserons ici à l'iode et ses dérivés. Bien que moins cher que l'argent, cet halogène représente une ligne importante de notre commande annuelle de produits chimiques (principalement sous forme moléculaire I_2 et d'iodure de potassium KI).

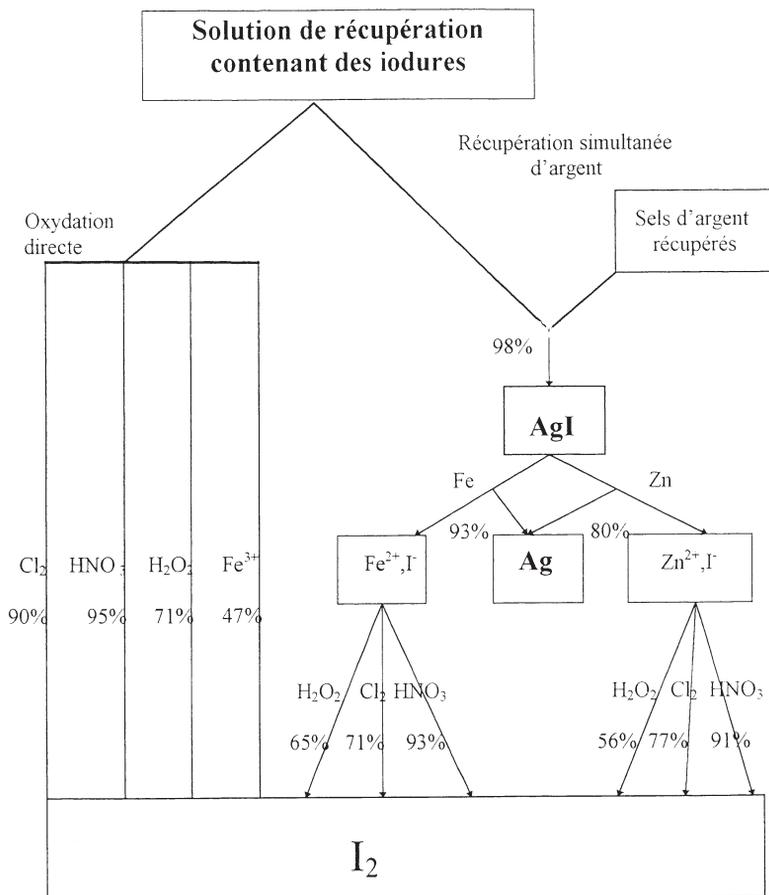


Figure 2

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

En plus de la recherche des conditions les plus économiques pour préparer une solution aqueuse de diiode dans l'iodure de potassium¹, il est tentant de chercher à valoriser les solutions récupérées à la fin des dosages iodométriques.

Deux démarches sont envisagées selon que l'on dispose ou non de sels d'argent également à récupérer. Les différentes voies étudiées sont schématisées sur l'organigramme de la figure 1 (des essais d'électrolyse n'ont pas conduit à ce jour à un protocole simple et efficace). Tous les rendements indiqués correspondent à des manipulations réalisées à partir de produits purs de concentration connue.

1. OXYDATION DIRECTE

Quatre oxydants ont été comparés. Il est toujours nécessaire de suivre la variation du potentiel de la solution afin d'éviter toute oxydation supplémentaire du diode dormé.

1.1. Oxydation par le peroxyde d'hydrogène

La solution récupérée contenant des iodures est versée lentement dans un bain glacé de peroxyde d'hydrogène acidifié (pH 1 à 2) :



Le diiode très peu soluble dans l'eau ($15 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) précipite à partir de 450 mV/ECS. La réaction est quantitative quand le potentiel vaut 550 mV. Le rendement est environ de 70 %.

1.2. Oxydation par le dichlore (à effectuer sous la hotte)

Le dichlore est obtenu par réaction de l'acide chlorhydrique (15 %) sur l'eau de Javel (environ 5 mol.L^{-1}) :



Il barbotte dans la solution de récupération, quand le potentiel atteint 450 mV, le diiode précipite :



1. Ces conditions seront précisées dans un autre article.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

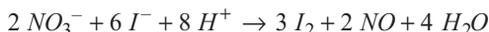
puis dès que le potentiel dépasse 800 mV, il se produit la réaction parasite :



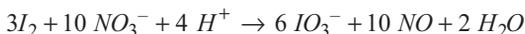
qui entraîne la redissolution totale du diiode apparau. En respectant cette condition de potentiel, le rendement atteint 90 %.

1.3. Oxydation par l'acide nitrique

Il faut utiliser de l'acide nitrique suffisamment concentré (au moins deux fois molaire) pour avoir la réaction :



La limite de potentiel à respecter est ici de 850 mV sinon l'iode est oxydé en iodate :



Ceci n'est cependant pas irrémédiable puisqu'il suffit d'ajouter des iodures (récupérés ou pas) pour faire récupérer le diiode selon :



Dans les conditions optimales le rendement est de 95 %.

1.4. Oxydation par les ions fer III

Une solution de nitrate de fer III est ajoutée dans une solution récupérée, préalablement acidifiée ($pH < 2$) et tenue à l'obscurité :



Le rendement est assez faible ($R^t = 47\%$) c'est pourquoi finalement, malgré sa simplicité, cette méthode est assez peu intéressante.

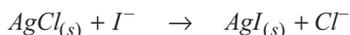
2. RÉCUPÉRATION SIMULTANÉE DE L'ARGENT ET DU DIODE

La méthode consiste à préparer l'iodure d'argent, à la réduire en argent solide, puis à oxyder le filtrat par l'une des méthodes déjà citées.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

2.1. Précipitation de l'iodure d'argent

Aux sels d'argent (principalement des chlorures) une solution de récupération d'iodure est ajoutée en maintenant une forte agitation. Les produits de solubilité étant suffisamment différents ($pK_{s\ AgCl} = 9,6$, $pK_{s\ AgI} = 16$) tous les ions argent se retrouvent finalement sous forme d'iodure d'argent :



La solution est ensuite filtrée pour récupérer le solide ($R^t = 98\%$).

2.2. Réduction en argent solide

2.2.1. Par action du fer

L'iodure d'argent est mis en suspension dans l'eau et un léger excès de limaille de fer est ajouté. L'ensemble est chauffé pendant 15 minutes à 50° :



Après filtration le solide récupéré est soumis au champ magnétique d'un aimant pour éliminer la limaille de fer excédentaire ; l'argent est lavé à l'acide chlorhydrique, à l'eau puis à l'acétone ; le rendement est de 93 %. Le filtrat est ensuite oxydé par le chlore ($R^t = 71\%$), par l'acide nitrique ($R^t = 93\%$) ou par l'eau oxygénée ($R^t = 65\%$) dans les conditions exposées au chapitre précédent.

2.2.2. Par action du zinc

L'iodure d'argent est mis en suspension en milieu basique (pH 11 à 12) et un léger excès de poudre de zinc est ajouté. L'ensemble est chauffé pendant 40 minutes à 50° :



Après filtration le solide constitué par l'argent et le zinc en excès est attaqué par l'acide chlorhydrique pour dissoudre le zinc ; le filtrat est ensuite oxydé par le chlore ($R^t = 77\%$), par l'acide nitrique ($R^t = 91\%$) ou par l'eau oxygénée ($R^t = 65\%$) ; dans ce dernier cas il faut au préalable acidifier la solution jusqu'à un pH de l'ordre de 1.

Ces deux méthodes sont simples à mettre en oeuvre, celle utilisant le fer comme réducteur suivie de l'oxydation par l'acide nitrique semble préférable car étant beaucoup plus rapide.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

3. PURIFICATION DES PRODUITS RÉCUPÉRÉS

Le diiode a été purifié par double sublimation (voir le matériel utilisé en annexe), le rendement est très bon (95 %). Cette étape permet d'obtenir des paillettes brillantes alors que le diiode brut était sous forme assez pâteuse donc mal cristallisé. Il est également possible d'effectuer une recristallisation soit dans l'alcool soit en solution aqueuse. L'addition d'eau (dilution au 1/5) à une solution alcoolique de diiode a entraîné la précipitation d'environ 80 % de la masse de solide introduit. De même, la dilution d'une solution homogène très concentrée de diiode dans l'iodure de potassium entraîne la précipitation d'une partie de diiode mais le rendement n'a alors atteint que 30 %.

L'argent est purifiable par électrolyse ; il suffit de dissoudre l'argent récupéré dans l'acide nitrique, puis lors de l'électrolyse, il y a dépôt d'argent à la cathode. Le rendement est voisin de 100 %.

4. CONTRÔLE DE PURETE DES PRODUITS OBTENUS

En plus de la recherche spécifique de traces d'impuretés logiquement envisageables (Cl^- , K^+ , Fe^{2+} , Zn^{2+}), il est nécessaire de disposer d'un test efficace pour vérifier la qualité du produit et si possible connaître la concentration exacte de toute solution préparée pour une nouvelle utilisation du produit recyclé.

4.1. Test de pureté du diiode

Une masse connue de diiode récupéré est mise en solution dans l'iodure de potassium en excès ; la même manipulation est faite à partir de diiode commercial le plus pur possible (99,9 %). La comparaison des spectres d'absorption dans le visible de ces deux solutions montre une superposition totale.

La hauteur des pics permet d'obtenir une estimation acceptable de la concentration en iode sans avoir à préparer une solution étalon de thiosulfate.

4.2. Test de pureté de l'argent

Une masse connue d'argent récupéré est solubilisée dans l'acide nitrique puis dosée par une solution d'ions chlorure. La courbe de titrage potentiométrique obtenue permet à la fois de vérifier l'absence d'impureté en quantité notable et de calculer la concentration de la solution d'argent.

SÉCURITÉ - POLLUTION - ENVIRONNEMENT – SÉCURITÉ - POLLUTION

CONCLUSION

Finalement la qualité des produits récupérés apparaît largement suffisante pour les réutiliser en travaux pratiques. Les manipulations sont simples et facilement réalisables par des étudiants de premier cycle universitaire. Elles peuvent être introduites comme illustration de la chimie des solutions.

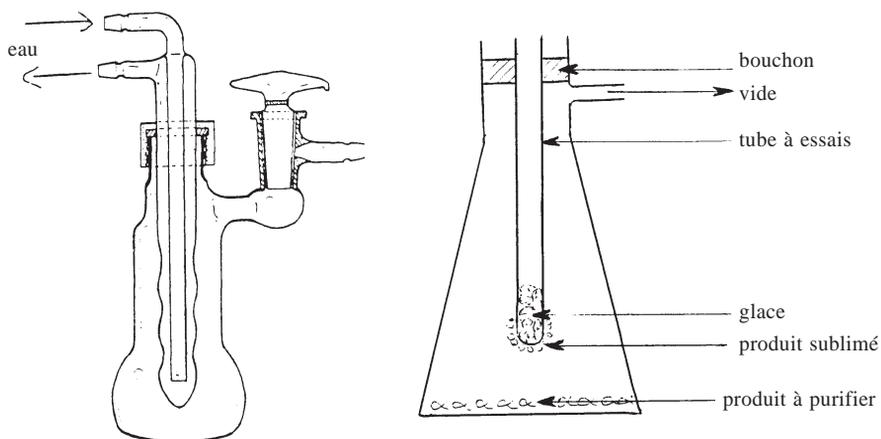
La voie à privilégier dépend de la disponibilité ou non de sels d'argent à recycler simultanément. En ce qui concerne l'oxydation finale pour obtenir l'iode moléculaire I_2 , la voie chimique la plus intéressante semble être celle utilisant l'acide nitrique comme oxydant.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A. DELOZANNE et C. PETITFAUX : Bulletin de l'Union des Physiciens, 1998
(à paraître).
- (2) P. LYDAY : Chem. Educ., 1987, 64, p. 152.
- (3) N. GREENWOOD et A. EARNSHAW : «*Chemistry of the elements*» - (Pergamon Press, 1984).

Annexe

Matériel pour la sublimation



Nous avons utilisé un appareil sophistiqué (schéma 1) permettant d'opérer sous vide (ce qui évite de chauffer) et dont on peut régler la hauteur du plongeant suivant le volume de produit à traiter grâce à un raccord coulissant.

De nombreuses simplifications sont envisageables ainsi le schéma 2 réalisé avec une simple fiole à vide est tout à fait satisfaisant.