

La chimie de l'oxygène en relation avec les problèmes de l'environnement

par G. MARTIN,

Professeur E.N.S.C. Rennes

Av. du Général-Leclerc, 35000 Rennes Beaulieu.

Préambule.

Nous nous proposons de présenter des exemples de problèmes liés aux questions d'environnement et de suggérer quelques remarques utilisables à propos de certaines leçons.

Les processus naturels d'évolution mettent en œuvre des réactions de dégradation et d'élaboration. Un grand nombre des transformations résultent d'oxydations.

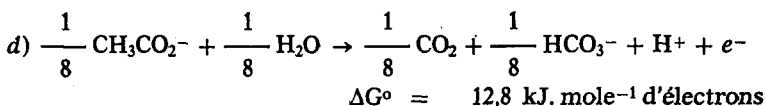
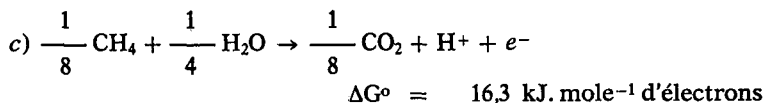
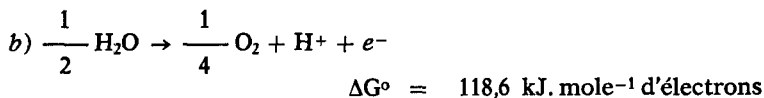
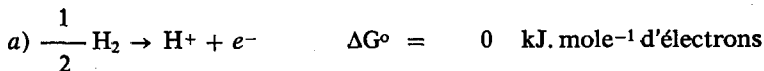
Notre exposé sera limité à ce type de réaction.

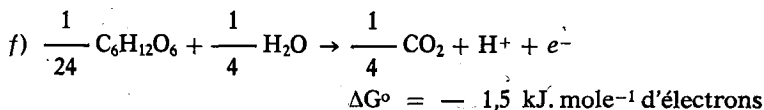
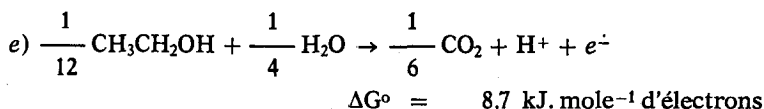
I. LES OXYDATIONS ET LA VIE DES CELLULES.

Nous ne pouvons développer les processus de la vie cellulaire mais rappelons seulement quelques notions illustrant le rôle des oxydations dans le catabolisme et l'anabolisme cellulaire.

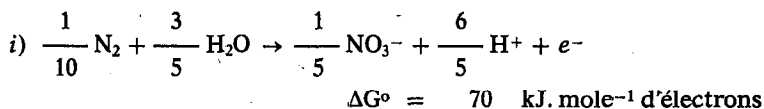
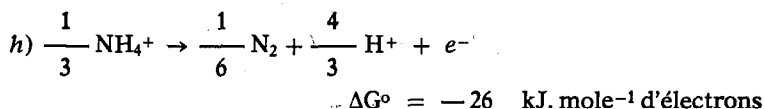
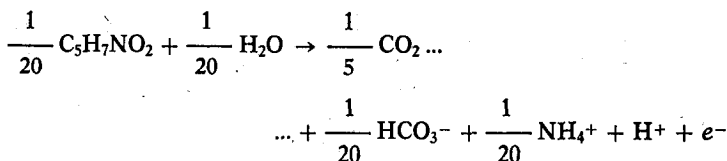
1.1. Les oxydations sources d'énergie.

L'énergie fournie par la dégradation de la matière peut être analysée au moyen des équations redox suivantes toutes référées à l'hydrogène et présentées pour une mole d'électrons à pH 7 :





g) Cellules bactériennes :

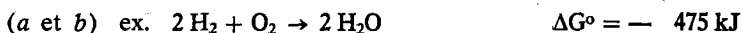
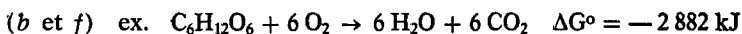
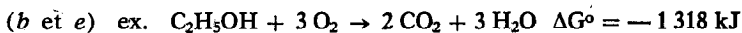


L'homme a appris à réaliser ces diverses réactions.

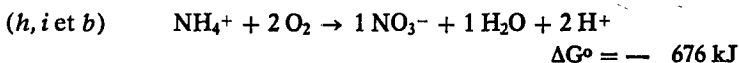
Grâce à des enzymes, les organismes effectuent avec sélectivité des transformations les mettant en œuvre. Ainsi :

a) en milieu aérobie, l'énergie créée est importante. En présence d'oxygène, on distingue deux sortes de micro-organismes :

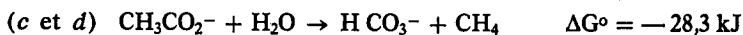
- les micro-organismes chimiohétérotrophes sont concernés par l'oxydation de matières organiques :



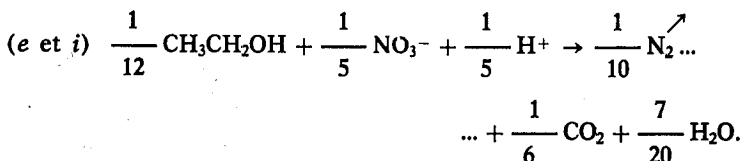
- les micro-organismes chimioautotrophes utilisent l'oxydation par exemple de l'ammoniaque :



b) En milieu anaérobie sans O_2 , ni NO_3^- ou SO_4^{2-} , on dispose de moins d'énergie. On a pu montrer que la plupart des matières organiques (protéines, glucides, lipides) sont dégradées, avec formation d'acides carboxyliques légers, spécialement en éthanolique. Cet acide est alors à l'origine du méthane.



c) En milieu dit anoxique, (sans O_2), l'oxydation est réalisée, par exemple, par les nitrates :



Toutes ces réactions produisent de l'énergie, il n'est pas concevable que ces quantités soient libérées en une seule étape, et, en fait, les réactions sont réalisées en plusieurs étapes. Prenons le cas général du stockage de l'énergie effectuée grâce à la synthèse de l'A.T.P.

La molécule d'A.T.P. résulte de la fixation d'un groupement phosphate (P) à une molécule d'A.D.P. :



L'A.D.P. provenant lui-même de l'A.M.P. qui correspond à la fixation d'un (P) à l'adénosine (adénosine + ribose).

L'adénosine triphosphate résulte de la fixation de 3 phosphates sur le produit de condensation de l'adénine et du ribose : l'adénosine.

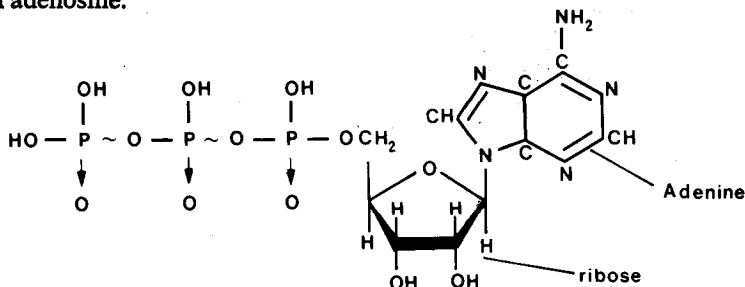


Fig. 1

Les oxydations s'effectuent par étape. Pour qu'un stockage puisse avoir lieu, il faut que l'étape libère 33 kJ.

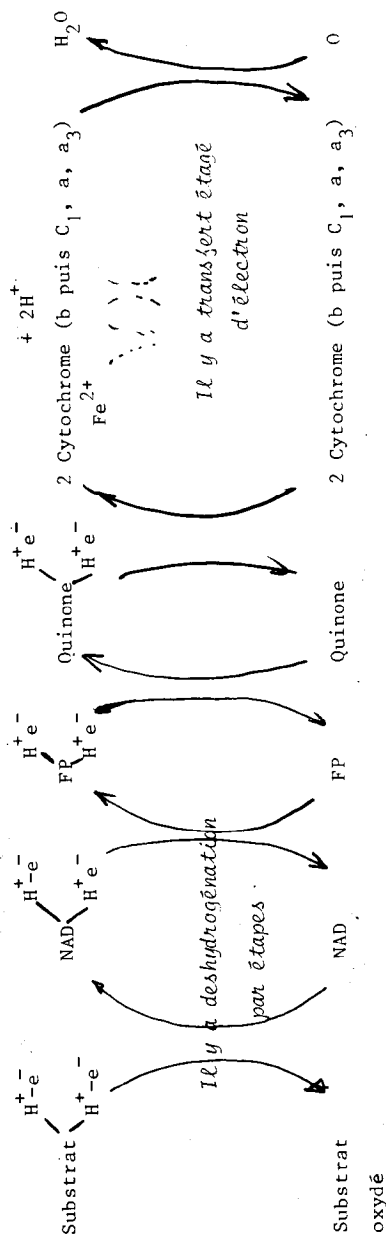
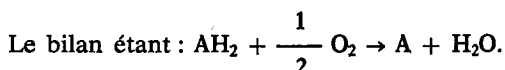


Fig. 2

En biochimie, on distingue les réactions avec transport d'hydrogène et celles à transfert d'électrons. La fig. 2 (page précédente) illustre l'évolution d'un substrat AH_2 .



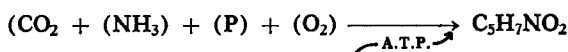
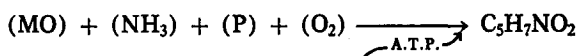
Il est évident que le rendement de stockage est inférieur à 1, par exemple, dans le cas de l'oxydation totale du glucose, l'énergie libérée est $\Delta G^\circ = -2\,870$ kJ, toutefois, on ne stocke que 38 A.T.P., soit 44 % de rendement.

Remarque.

Les catalyseurs que la synthèse, ex. organométallique, cherche à élaborer se rapprocheront sûrement de plus en plus des structures enzymatiques.

1.2. Anabolisme.

L'énergie stockée (ex. A.T.P.) est mise à disposition pour les phénomènes de déplacement, d'osmose... et de synthèse cellulaire. L'anabolisme cellulaire se fait à partir de substrats carbonés, azotés, phosphorés. On peut la symboliser en milieu aérobie par les deux schémas :

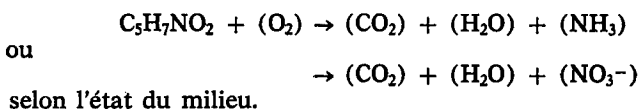


$C_5H_7NO_2$ symbolise les cellules vivantes.

Le schéma de la synthèse n'est évidemment que global et ne rend pas compte des nombreuses étapes.

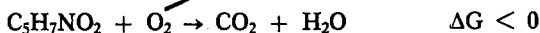
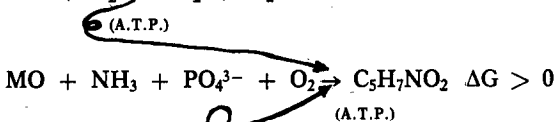
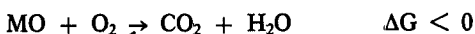
Notons que les équations des réactions ne sont pas écrites et que les parenthèses montrent l'intervention d'espèces chimiques.

N.B. — La mort des cellules s'écrit :



1.3. Bilan.

a) Par exemple en milieu aérobie et pour les organismes hétérotrophes, on écrira symboliquement :



Le bilan énergétique ne peut être réalisé sur ces équations car une perte importante d'énergie a lieu.

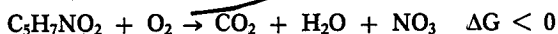
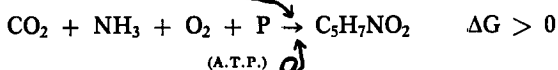
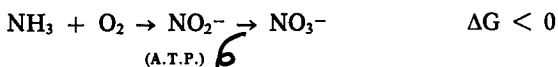
Ces équations sont douées de vitesses. Un bon modèle est celui du Monod..., par exemple :

$$r = -d \frac{(\text{MO})}{dt} \dots$$

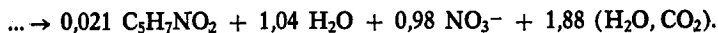
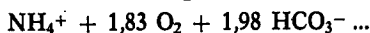
$$= \dots \mu \frac{\text{MO}}{K_1 + \text{MO}} \cdot \frac{\text{NH}_3}{K_2 + \text{NH}_3} \cdot \frac{\text{P}}{K_3 + \text{P}} \cdot \frac{\text{O}_2}{K_4 + \text{O}_2} \dots \text{S}$$

La vitesse sera réglée par les concentrations en substrats et en particulier en milieu aérobie (O_2) devra être très supérieur à K_4 pour que r n'en dépende pas.

b) On écrit, de même, en conditions chimioautotrophes, par exemple :



Le bilan expérimental s'écrit :



La vitesse est :

$$r = -\frac{d \text{NH}_3}{dt} + \dots$$

$$\dots \mu' \frac{\text{NH}_3}{K'_1 + \text{NH}_3} \cdot \frac{\text{CO}_2}{K'_2 + \text{CO}_2} \cdot \frac{\text{P}}{K'_3 + \text{P}} \cdot \frac{\text{O}_2}{K'_4 + \text{O}_2} \cdot \text{S}.$$

On note la forte consommation d'oxygène par la nitrification biologique.

II. LA CONCENTRATION EN OXYGÈNE, CRITÈRE DE QUALITÉ DES EAUX NATURELLES.

Lorsqu'un milieu naturel reçoit des matières oxydables (MO , NH_3), ces substrats vont y évoluer en modifiant la teneur en oxygène de l'eau.

Rivière.

L'eau pure renferme $\frac{435}{33,5 + t}$ mg/l d'oxygène soit, par

exemple à $t = 10^\circ\text{C}$, une teneur de 10 mg/l. Lorsqu'un effluent y est introduit, la concentration chute en aval du rejet.

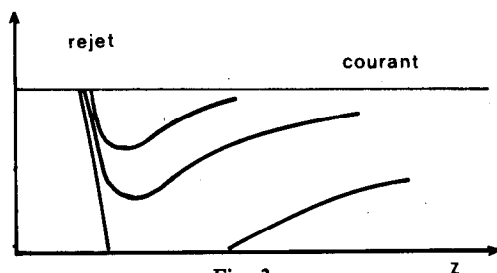


Fig. 3

Si le rejet est trop concentré, le fond peut devenir anaérobie. En admettant un courant « piston », la courbe peut être calculée :

$$-\frac{dD}{dt} = k'D - k'S$$

avec $dz = u dt$, u étant la vitesse du courant et S le(s) substrat(s) oxydable(s).

La vie dans la rivière peut donc être très perturbée par le niveau de rejet par rapport à la réserve en oxygène de la rivière. On sait d'ailleurs qu'on classe les rivières en fonction de leurs teneurs en O_2 (fig. 4 ci-après).

La vie dans les rivières s'ordonne par rapport à la concentration en O_2 .

Lacs et barrages.

La réaération de l'eau d'une retenue, si le rejet y est trop concentré, est insuffisante. Par exemple, en été, période à stratification thermique, il y a corrélativement une stratification en oxygène qui peut induire une anaérobiose (lac eutrophe) en fond.

Usage souhaitable	Usage tolérable	Caractéristiques principales	Numérotation
Tous usages.		Température 20°C O ₂ dissous. 7 mg/l. DBO ₅ . 3 mg/l. DCO. 200 mg/l.	1 A
Eau potable (avec traitement simple ou normal). Industries alimentaires. Abreuvement des animaux. Baignades - Loisirs. Pisciculture.		Température 10-20°C. O ₂ . 5-7 mg/l. DBO ₅ . 3-5 mg/l. DCO. 20-25 mg/l.	1 B
Irrigation eau industrielle.	Eau potable (avec traitement poussé). Abreuvement des animaux. Loisirs (pas la baignade). Vie du poisson (reproduction aléatoire).	Température 22-25°C. O ₂ . 3-5 mg/l. DBO ₅ . 10 mg/l. DCO. 25-40 mg/l.	2
Navigation refroidissement.	Irrigation.	Température 25-30°C. Milieu aérobie à maintenir. DBO ₅ . 10 à 25 mg/l. DCO. 40 à 80 mg/l.	3
Aucun usage normalement possible.	La position 3 constitue l'objectif minimum pour toutes rivières.		

Fig. 4

Le lac est oxygénée en surface (parfois plus de 9 mg/l s'il y a beaucoup de photo-synthèse). A (—7-10 m), on a un creux en oxygène et une stratification. Les deux couches d'eau ne se mélangent pas et il y a accumulation de matières entre les deux. Au fond, le milieu est réaéré et le milieu est réducteur, les sédiments nous livrent des ions Fe²⁺, Mn²⁺, S²⁻. Ces sédiments sont noirs (Fe—S) et l'eau doit être aérée ou même traitée par un oxydant pour éviter de consommer Fe, Mn et aussi des dépôts désagréables.

Pour que le lac ne soit pas ainsi stratifié, il faudrait que la demande en oxygène soit faible c'est-à-dire pas d'apport de MO, NH₃ et P d'où la lutte dite contre l'eutrophisation des lacs (exemple Le Bourget).

Les milieux doivent donc collecter le moins possible de composés oxydables (MO et NH₃) d'où les analyses de caractérisation des rejets par leur oxydabilité.

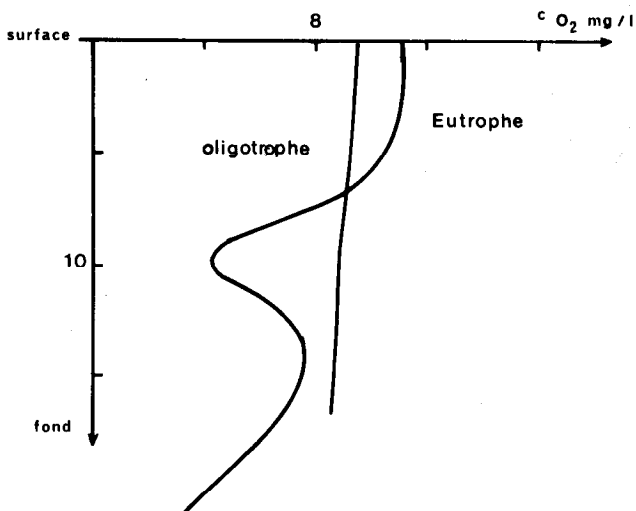


Fig. 5

Nappes souterraines.

Si une nappe est profonde, l'eau percole et dans la couche superficielle du sol, elle perd son oxygène par suite des processus de métabolisme aérobie. L'eau profonde est dépourvue d'oxygène mais riche en CO_2 . Elle contient souvent des ions Fe^{2+} , Mn^{2+} et parfois NO_3^- .

III. DEFINITION ET METROLOGIE DE LA POLLUTION.

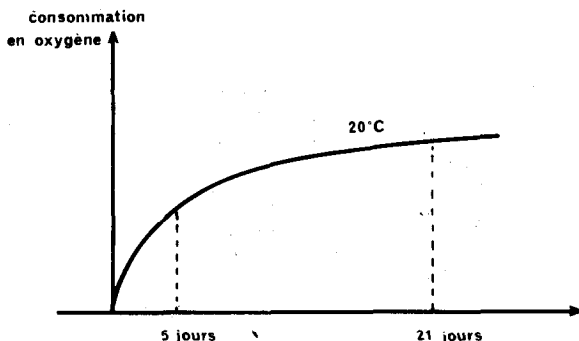
III.1. L'évolution de la teneur en oxygène dans un milieu récepteur en relation avec le flux de matières conduit à définir la pollution comme « surcharge du milieu récepteur qui le fait quitter son état d'évolution naturelle ». Un rejet ne devient pollution que s'il apporte un flux important de substances perturbant le milieu. Il est évident que si le rejet contient des substances biodégradables, cette charge modifie la teneur en oxygène.

N.B. — D'ailleurs même des toxiques peuvent provoquer une modification de la teneur en oxygène par changement de métabolisme.

La législation sur les rejets est basée sur la potentialité de consommation d'oxygène.

III.2. La métrologie de la pollution se fait par mesure de la consommation en oxygène du rejet. On aère fortement une eau pure. On lui ajoute des sels nutritifs en quantité non limitantes. La matière carbonée du rejet dilué en présence de micro-

organismes en quantité suffisante s'oxyde. On suit la consommation en oxygène du milieu. La quantité consommée à 20°C en 5 jours détermine la demande biochimique en oxygène à 20°C en 5 jours (DBO₅).



Notons que pour que (O₂) ne soit limitante, il faut que O₂ > K₄. On ne doit pas voir O₂ < 4 mg/l. Or, à l'origine, (O₂) ~ 10 mg/l. Ceci permet de concevoir la nécessité de diluer l'effluent avant son introduction dans la fiole de mesure.

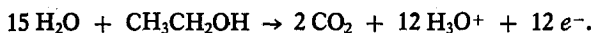
Il peut être ici intéressant de discuter les méthodes de dosage de O₂. Souvent, on se réfère à celle de WINCKLER (Mn²⁺, I⁻, OH⁻; dosage acide de I₂ par S₂O₃²⁻).

III.3. La mesure de la DBO₅ est longue et peu précise. Cette remarque a conduit à mettre au point des techniques physico-chimiques tendant à calquer la mesure de la consommation en oxygène.

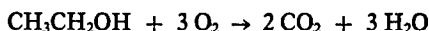
a) La D.C.O. On emploie un oxydant. L'étude du potentiel redox et de la réactivité de l'oxydant, la rapidité du dosage et sa reproductibilité ont conduit à adopter :



Les conditions opératoires doivent être précisées. Par exemple, dans le cas de l'éthanol, on peut attendre de l'éthanal, de l'acétaldéhyde ou du dioxyde de carbone. L'analogie avec l'oxydation totale biologique conduit à choisir les conditions d'oxydation optimale :

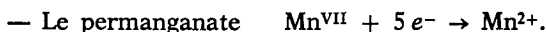


La D.C.O. est effectuée par ébullition en milieu acide pendant 2 h. On appelle D.C.O. théorique la quantité d'oxygène correspondant à l'oxydation totale :



$$\text{DCO} = 26\,000 \text{ mg}/46 \text{ g} = 2\,087 \text{ mg/g.}$$

[Les conditions opératoires sont normalisées (AFNOR 90 101)].



Le dosage peut être effectué en milieu acide ou basique, à chaud ou à froid. L'intérêt d'opérer à froid est évident si l'effluent contient des matières volatiles. En France, on opère à froid en 4 h en milieu acide. Pour les eaux usées purement urbaines, l'oxydabilité obtenue est analogue à celle dosée au bichromate mais pour les effluents industriels, il n'en est pas de même.

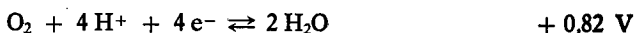
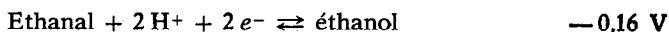
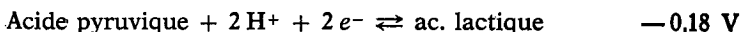
En France, cette méthode est surtout réservée à des eaux peu chargées telles que celles à potabiliser.

b) L'oxydation de la matière peut être réalisée dans un four. A 900°C , en présence de platine, si on dose au moyen de deux sondes (aval et amont) la quantité d'oxygène consommé par l'oxydation. On a la D.T.O. (demande totale en oxygène). On peut chiffrer le CO_2 produit, ou le C.T. (carbone total). Si on opère par différence avec le CO_2 produit à basse température (150°C) par la décomposition des carbonates et hydrogénocarbonates. On a le C.O.T. (Carbone Organique Total).

IV. LA CONCENTRATION EN OXYGÈNE ET LE NIVEAU REDOX. CONDITIONS D'ÉPURATION BIOLOGIQUE DES EFFLUENTS AQUEUX.

Les niveaux d'oxydation et de réduction des substrats sont définis, par exemple :

π à pH = 7



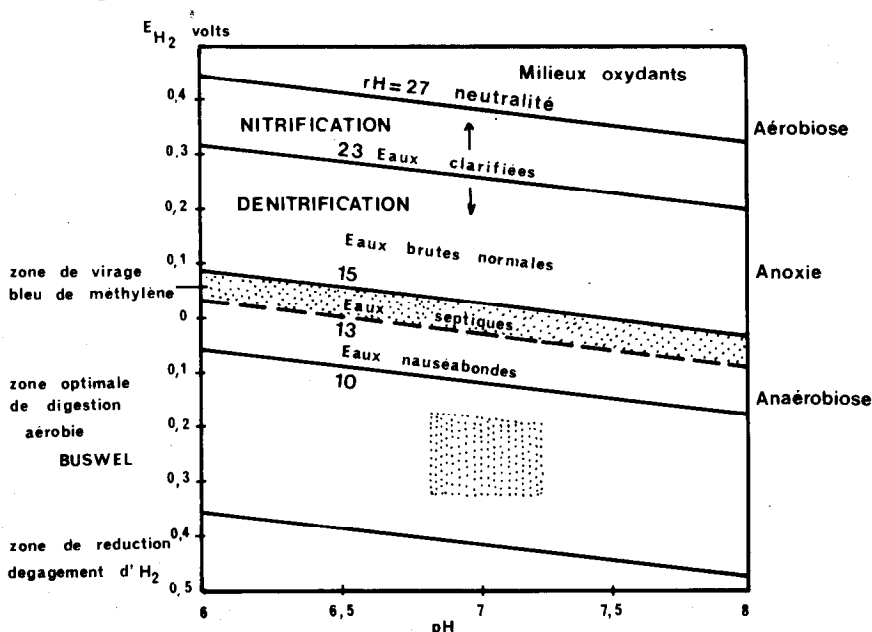
Il est dès lors concevable que l'existence de certains processus soit réglée par la concentration en oxygène ou par le niveau redox.

La courbe ci-après traduit les domaines de pH et de r_H d'existence de processus d'épuration.

$$[\text{Rappelons que } r_H = \frac{a + \pi}{K} + 2 \text{ pH}; \text{ avec ce potentiel de}$$

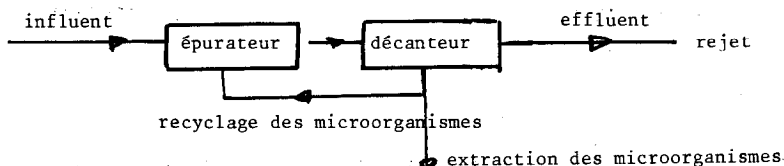
l'électrode de référence ($a = 248 \text{ mV}$ pour l'électrode au calo-

mel à 20°C et 188 mV pour celle à chlorure d'argent à la même température et $K = 29$].



On en déduit aisément qu'il faut maintenir un niveau redox élevé pour obtenir l'oxydation des matières carbonées et la nitrification. On observe que l'anoxie permet la dénitrification.

Sans nous y attarder, indiquons que la plupart des stations biologiques d'épuration des eaux résiduaires sont basées sur le schéma suivant :



Si l'épurateur est aéré, on peut y provoquer l'oxydation des matières carbonées et la nitrification. Si l'épurateur reçoit un mélange de nitrates et de matières carbonées, on met en œuvre en milieu anoxique la dénitrification. Dans le cas de matières carbonées en milieu anaérobie, on peut provoquer la méthanisation (cette dernière technique tend à se développer pour des raisons d'économie d'énergie).

V. L'OXYGENE PERMET DES TRAITEMENTS PAR OXYDATION CHIMIQUE.

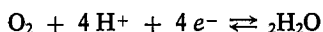
Mis à part son rôle important dans les oxydations biologiques, l'oxygène joue encore un rôle crucial dans le traitement des effluents aqueux :

— *sans réaction chimique.*

Etant peu soluble dans l'eau il sert, comme l'azote donc comme leur mélange (air) de gaz de « stripping », de H_2S , NH_3 , CH_4 ...

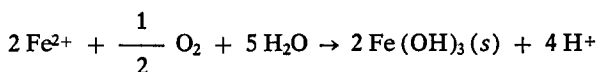
— avec une action d'oxydant, il est particulièrement employé pour transformer les ions Fe^{2+} en Fe^{3+} . Il sert en outre à réduire des goûts et odeurs:

O a une électronégativité de PAULING de 3,5 et on a en solution aqueuse :



$\pi^\circ = +1,23$ V à pH = 0.

Une application particulièrement mise en œuvre est l'oxydation des ions Fe^{2+} (cas des eaux de nappes profondes par ex.) :



qui obéit à la cinétique :

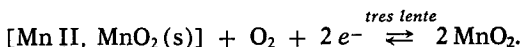
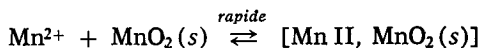
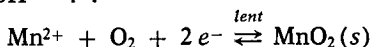
(à pH $\leq 6,5$)

$$-\frac{d(Fe^{2+})}{dt} = k(Fe^{2+}) \cdot (OH^-)^2 \cdot P_{O_2}$$

Cette réaction est d'ailleurs catalysée par les ions Cu^{2+} , Co^{2+} et par HPO_4^{2-} , $H_3SiO_4^-$ capables de complexer les ions Fe^{3+} .

L'oxydation a lieu à pH voisin de 7.

S'il y a des ions Mn^{2+} , ils peuvent être oxydés mais la réaction est lente à pH ~ 7 :



L'oxydation est assez rapide en pH de l'ordre de 9 et dans le cas de l'eau à potabiliser ; on mettra en œuvre des oxydants autres que O_2 ou on fera appel à l'autocatalyse de sables manganésifères.

VI. NUISANCES ET TOXICITE.

a) Il est important de bien analyser la notion de toxicité. Un produit présente des conséquences sur l'activité allant à la mortalité pour certaines espèces et pas pour d'autres. Par exemple, pour une flore banale, les cyanures sont toxiques à telle dose, mais on sait cultiver des bactéries consommatrices de cyanures.

C'est d'ailleurs le cas de l'oxygène qui est indispensable à la vie des organismes aérobies stricts mais par exemple les bactéries méthanogènes sont anaérobies strictes.

b) Il peut d'ailleurs être intéressant de songer que l'atmosphère initiale de la terre était réductrice (H_2 , CO , N_2 , NH_3 , H_2O), que les premières molécules furent HCN , $CH \equiv CH$ puis l'adénine et des acides aminés obtenus à partir de NH_3 et HCN . Progressivement, des molécules élaborées furent construites grâce à l'énergie solaire, des éclairs, des volcans... et la vie est apparue. La photosynthèse a permis la création progressive de O_2 . Les millions d'années passant, les micro-organismes anaérobies ont cohabité avec des micro-organismes aérobies. Aujourd'hui, il ne reste que quelques micro-organismes aérobies et les matières génératrices initiales HCN , NH_3 , $HC \equiv CH$ sont toxiques pour eux...

c) Il faut indiquer que les combustions donnent des dérivés NO_2 , SO_2 , CO_2 nuisants et on sait que l'augmentation de la masse de CO_2 est préoccupante.

d) La corrosion de pièces métalliques, le fer en particulier, est aisément analysable par les courbes pH - potentiel du métal et de O_2/H_2O . Là, l'oxygène est nuisant et non plus toxique.

VII. TECHNOLOGIES DOUCES.

Rappelons-nous les difficultés opératoires de l'oxydation de l'ammoniac en monoxyde d'azote :

- { Pression 2 à 3 bars.
- { Toile de platine.
- { Température 400 à 700°C.

Le passage de NO à HNO_3 requiert des températures basses mais une unité compliquée avec dissolution d'un mélange (NO_2 , N_2O_4) dans HNO_3 dilué.

De leur côté, les bactéries savent parfaitement effectuer ces transformations. La nitrification évoquée n'est pas coûteuse ni en structure industrielle, ni en énergie. Les rendements sont moins élevés mais il faut prendre conscience que ce genre de technologie douce pourra concurrencer les technologies lourdes.

Il peut d'ailleurs être ici évoqué la fixation de l'azote par des bactéries associées à des légumineuses $N_2 \rightarrow NH_3$. Cette technologie est très douce par rapport aux conditions de la synthèse industrielle (préparation N_2 , H_2 , $p = 250$ atm., $t = 550^\circ C$, catalyseur à base de fer.

L'oxydation par l'oxygène ou l'air permet donc ici d'évoquer une branche scientifique très prometteuse.
