
PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

Valorisation des déchets de laboratoire

par Alfred MATHIS
Lycée Jean Rostand
18, boulevard de la Victoire - 67000 Strasbourg

RÉSUMÉ

La valorisation des déchets, prenant en compte la protection de l'environnement, proposé initialement par Hans FISCHER [1] est connue en Europe sous le nom de «Modèle de Zurich».

Pour tendre vers le rejet «zéro» il faut mettre au point des manipulations qui ne rejettent aucun produit toxique dans l'environnement.

1. GÉNÉRALITÉS

Pour maîtriser le flux des déchets de nos laboratoires de chimie il faut se fixer des objectifs. Ceux-ci pourraient être dans l'ordre :

- tendre vers le «zéro déchet»,
- réduction des déchets,
- valorisation des déchets (recyclages),
- élimination correcte des déchets.

Des efforts dans ce domaine ont déjà été fait et sont même encouragés au niveau européen [2] [3]. De plus l'effort de réduction et de valorisation des déchets permettra également de faire des économies. En contrepartie la planification et l'organisation de l'expérimentation seront alourdies.

Cependant la réflexion avec les élèves sur les questions de réduction et de valorisation des déchets permettra également d'introduire des notions tirées de la chimie industrielle de choix et d'optimisation des procédés et d'avoir par là un lien supplémentaire entre la chimie du lycée et la réalité industrielle [4].

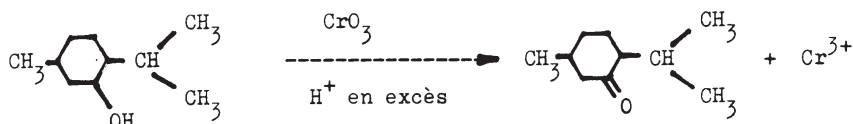
 PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

2. EXEMPLES DE VALORISATION D'IONS DE MÉTAUX LOURDS

2.1. Cas du chrome

2.1.1. Généralités

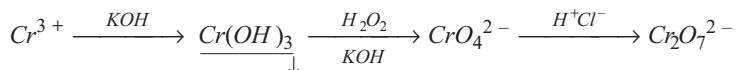
On utilise souvent comme réactif d'oxydation le chrome VI sous forme de $Cr_2O_7^{2-}$ ou CrO_4^{2-} ou CrO_3 pour des expériences de cours (oxydation des alcools...) ou pour des travaux pratiques de synthèse organique comme par exemple l'oxydation du menthol en menthone.



2.1.2. Traitement de valorisation des déchets

Vue d'ensemble

Après séparation du produit d'oxydation, le mélange réactionnel contenant Cr^{3+} et du chrome VI ne sera jamais rejeté à l'évier à cause de son écotoxicité importante. On pourra mettre en œuvre le traitement suivant :



Partie expérimentale

Dans un bécher de 1 L on place 300 mL de la phase aqueuse résiduelle d'une réaction d'oxydation. On y ajoute une solution d'hydroxyde de potassium à 20 % ($w(KOH) = 0,20$) jusqu'à obtention d'une solution de pH = 12. On observe alors la précipitation de $Cr(OH)_3$.

Sous agitation on ajoute alors lentement une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % (formation de mousse !) jusqu'à apparition d'une coloration jaunâtre. Tant que la teinte verte persiste il faut continuer l'addition du peroxyde d'hydrogène (au besoin rajouter également de l'hydroxyde de potassium). On obtient ainsi les ions chromates CrO_4^{2-} .

On peut maintenant ou précipiter $K_2Cr_2O_4$ ou acidifier pour obtenir le dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$. On évapore la solution jaunâtre jusqu'à un reste de 100 mL environ. Il sera éventuellement nécessaire de filtrer alors les substances insolubles.

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

Après refroidissement dans un bain d'eau glacé on ajoute, sous agitation, 400 mL de méthanol. Le chromate de potassium précipite. Il sera filtré, lavé avec du méthanol et séché. Par distillation on récupère le méthanol qui servira à nouveau pour la même opération. La phase aqueuse restante sera récupérée dans le bidon de récupération «métaux lourds» ou le bidon «chrome» selon le cas [5].

2.2. Cas de l'argent

A partir des précipités des halogénures d'argent on peut à nouveau récupérer le métal argent et par exemple le transformer en nitrate d'argent $AgNO_3$.

2.2.1. Obtention du métal argent *Ag*

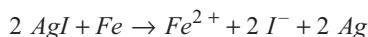
2.2.1.1. A partir du chlorure d'argent

La suspension de récupération devrait toujours être légèrement acidifiée par l'acide chlorhydrique pour faciliter la coagulation du solide.

Méthode [1]

Cette méthode a valu à son auteur, Christian PETITFAUX de l'université de Reims, l'un des trois premiers prix au concours «*Pour un enseignement écologique de la chimie*» en 1996 [6]. Le chlorure d'argent est mis en suspension dans l'eau et on ajoute sous vive agitation une solution d'iodure de potassium. Il se forme un précipité d'iodure d'argent AgI .

A la suspension d'iodure d'argent, on ajoute alors un léger excès de limaille de fer puis on chauffe à 50°C pendant quinze minutes. On a la réaction :

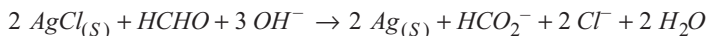


Après filtration, le solide récupéré est soumis au champ magnétique d'un aimant pour éliminer la limaille de fer excédentaire. L'argent est lavé à l'acide chlorhydrique puis à l'acétone. Le filtrat est récupéré dans le bidon de récupération «métaux lourds» ou le cas échéant dans le bidon «argent».

 PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

Méthode [2]

Le chlorure d'argent récupéré est lavé à l'eau puis mis en suspension dans une solution d'hydroxyde de sodium à 5 % (masse) puis additionné lentement d'une solution de méthanal ($HCHO$) à 30 % sous la hotte. On a la réaction :



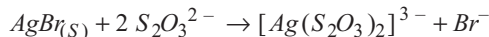
conduisant à une suspension d'argent. Celle-ci est portée à ébullition pour faciliter la précipitation du métal.

Par filtration, on récupère l'argent qui sera lavé avec de l'eau. Le filtrat est traité avec du noir de carbone activé et avec une solution de peroxyde d'hydrogène à 30 % sous agitation. Ceci permet la destruction de l'excès de méthanal utilisé. On porte à ébullition puis on filtre. Le filtrat peut être rejeté, le papier avec le dépôt sera récupéré dans le bidon de récupération des produits organiques solides [6] [7].

2.2.1.2. A partir du bromure d'argent (travaux photographiques)

Les quantités indiquées correspondent au traitement d'environ 2 g de bromure d'argent $AgBr$.

Le bromure d'argent est mis en suspension dans 20 mL d'eau. Par ajout d'une solution d'hydroxyde de sodium on augmente le pH de la solution jusqu'à la valeur 9 à 10. A cette suspension on ajoute alors une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ (20 mL eau + 6 g $Na_2S_2O_3$, $5H_2O$). On porte à ébullition et le précipité se dissout rapidement par formation d'un ion complexe selon l'équation :

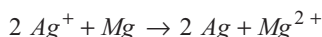


S'il reste du solide en suspension il faut filtrer pour avoir une solution limpide dont le pH devra être compris entre 8 et 9. Au besoin on pourra rajouter un peu de solution d'hydroxyde de sodium.

Le filtrat est additionné de 400 mg de magnésium par petites portions. Il se produit une réaction assez violente (formation de mousse due au dégagement de dihydrogène selon $Mg + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + H_2$).

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

Lorsque la formation de la mousse s'arrête, porter à ébullition douce pendant quinze minutes tout en maintenant la quantité totale d'eau (compenser l'évaporation). Une filtration à chaud permet de récupérer l'argent sous forme d'une poudre noire :



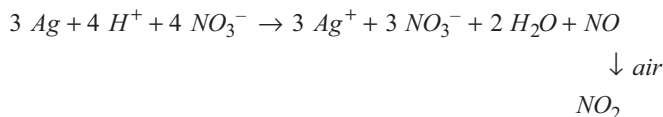
Il faut vérifier la transformation complète des ions argents. Pour cela on rajoute un peu de magnésium au filtrat. Le cas échéant il faut rajouter du magnésium pour compléter la transformation.

L'argent brut est lavé à l'eau puis traité avec une solution d'acide chlorhydrique concentré pour éliminer le magnésium excédentaire. Après filtration l'argent est encore lavé deux fois à l'acide chlorhydrique puis pour terminer avec de l'eau. On peut sécher à l'air ou à l'étuve à 80°C [7].

2.2.2. Obtention du nitrate d'argent

2.2.2.1. Méthode directe

La méthode la plus simple consiste à traiter le métal argent directement avec de l'acide nitrique. On obtient alors :



Au cours de cette réaction il se forme du dioxyde d'azote NO₂, puissant polluant et toxique. Cette réaction pourrait cependant servir à illustrer une technique de dépollution de l'air en faisant barboter le gaz produit dans une solution d'hydroxyde de sodium à 10 % (masse) comme le montre la figure 1.

 PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

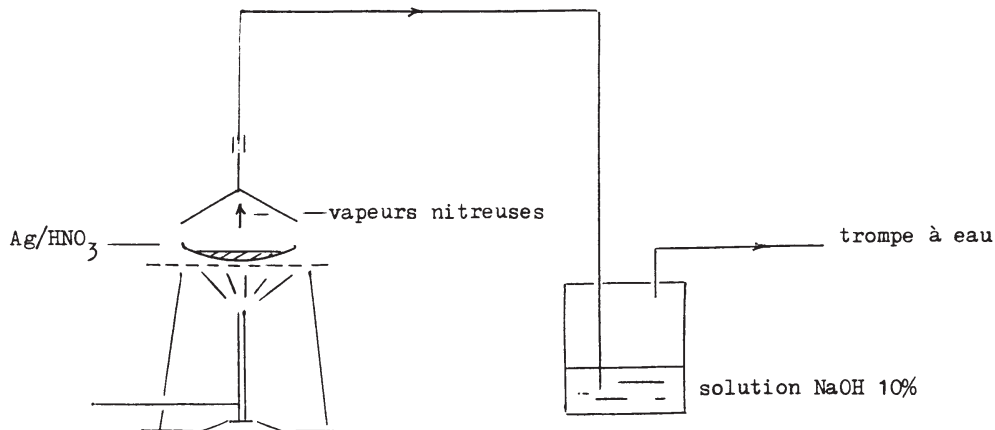
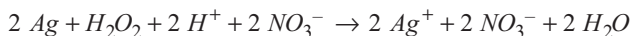


Figure 1 : Dépollution de l'air lors de la formation du nitrate d'argent.

2.2.2.2. Méthode non polluante

Dans ce cas l'oxydation de l'argent se fait par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide nitrique sans dégagement de vapeurs nitreuses NO_x , selon le bilan :



Mise en œuvre

Réactifs utilisés : HNO_3 15 % et H_2O_2 30 %. Les quantités de réactifs nécessaires sont à calculer en fonction de la masse d'argent à traiter.

Dans un bécher introduire, par gramme d'argent, 4 mL d'acide nitrique et 1 mL de solution de peroxyde d'hydrogène puis seulement l'argent à traiter. Laisser ce mélange au repos pendant quarante-huit heures en agitant occasionnellement. On peut éventuellement opérer à 40°C pour accélérer la dissolution.

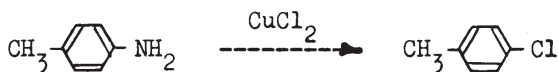
Les parties métalliques non dissoutes sont récupérées et retraitées lors de la prochaine transformation. La solution après filtration contient donc le nitrate d'argent. Par évaporation de l'eau (agitateur magnétique chauffant 100-120°C) on récupère une masse solide de nitrate d'argent.

 PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

2.3. Cas du cuivre

2.3.1. Traitement de la phase aqueuse de la réaction de Sandmeyer

Après une réaction de Sandmeyer par exemple :



La phase aqueuse contient des restes d'ions Cu^+ et Cu^{2+} . Celle-ci est aérée par insufflation d'air pour transformer le cuivre I Cu^+ en cuivre II Cu^{2+} . Un traitement au noir de carbone activé permet d'adsorber les résidus organiques.

Après filtration le filtrat est traité avec de la paille ou de la limaille de fer ce qui conduit à un dépôt de cuivre. Le passage au sulfate de cuivre permet ensuite une belle manipulation de chimie inorganique. Un dosage iodométrique permet un contrôle de la qualité de la solution de sulfate de cuivre obtenu. La figure 2 représente le cycle correspondant.

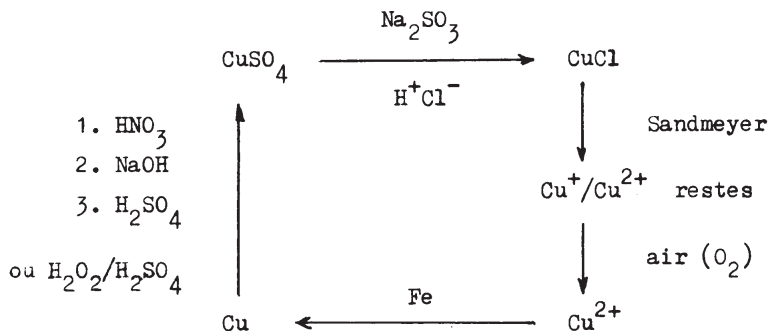


Figure 2 : Recyclage du cuivre.

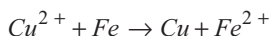
Mise en oeuvre expérimentale

La phase aqueuse de la réaction de Sandmeyer est traitée au noir de carbone activé (une petite cuillère pour 100 mL de solution). Sous agitation on insuffle pendant trente minutes de l'air dans la solution, pour obtenir l'oxydation de Cu^+ en Cu^{2+} . On pourrait aussi ajouter 2 mL de solution H_2O_2 30 % pour 100 mL de solution.

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

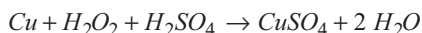
Après filtration le filtrat est traité avec la paille de fer ou la limaille ou poudre de fer (environ 10 g de fer pour 100 mL de filtrat) sous agitation (mais non agitation magnétique !). Le pH de la solution devrait être compris entre 2 et 4. Rapidement il se forme un dépôt floconneux de cuivre.

La boue de cuivre est traitée à l'acide chlorhydrique à ébullition pour oxyder l'excès de fer. Cette opération est répétée deux fois. Le cuivre est ensuite lavé à l'eau et séché à l'air sur papier-filtre. Le cuivre se forme selon la réaction :



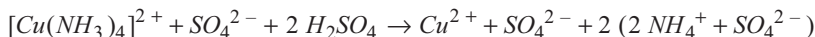
Le cuivre est mis en suspension dans de l'acide sulfurique à 5 % (masse) et additionné d'une solution de peroxyde d'hydrogène à 3 % sous agitation [5], [7].

Le cuivre passe en solution selon le bilan :



2.3.2. Traitement de l'ion complexe tétraammine cuivre II $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$

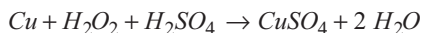
La solution est traitée avec de l'acide sulfurique jusqu'à disparition de la coloration bleue intense caractéristique :



Cette solution est ensuite traitée avec de la limaille de fer (500 mg de fer pour 1 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$), sous agitation. Après trente à quarante minutes la transformation peut être considérée comme complète. Le cuivre se décante et on peut jeter la solution surnageante, Fe^{2+} étant peu toxique. Le cuivre est lavé plusieurs fois avec l'acide chlorhydrique puis séché.

2.3.3. Restes du test avec la liqueur de Fehling

Au cours de ce test il se forme un précipité rouge d'oxyde de cuivre I Cu_2O , parfois accompagné de cuivre métal Cu. Le précipité est récupéré est oxydé avec un mélange 1 volume H_2SO_4 5 % et 1 volume solution H_2O_2 30 %. On a les réactions bilans :



PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

Attention le cuivre éventuellement présent peut catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène en provoquant la formation de mousse. La solution est portée à ébullition pour détruire l'excès de peroxyde d'hydrogène puis refroidie et stockée pour une nouvelle utilisation.

3. CAS DU MERCURE MÉTALLIQUE

Le mercure récupéré peut être simplement purifié au laboratoire sans faire appel à des méthodes coûteuses de distillation sous vide par exemple. Après séparation mécanique des grosses impuretés on filtre le mercure avec un papier-filtre percé d'un fin trou fait avec une fine aiguille. Le mercure passe tandis que les impuretés solides sont retenues.

Pour purifier le mercure on le fait ensuite tomber d'un papier-filtre percé comme ci-dessus à travers une colonne d'acide nitrique ou mieux de nitrate de mercure II en solution aqueuse. La figure 3 représente le dispositif.

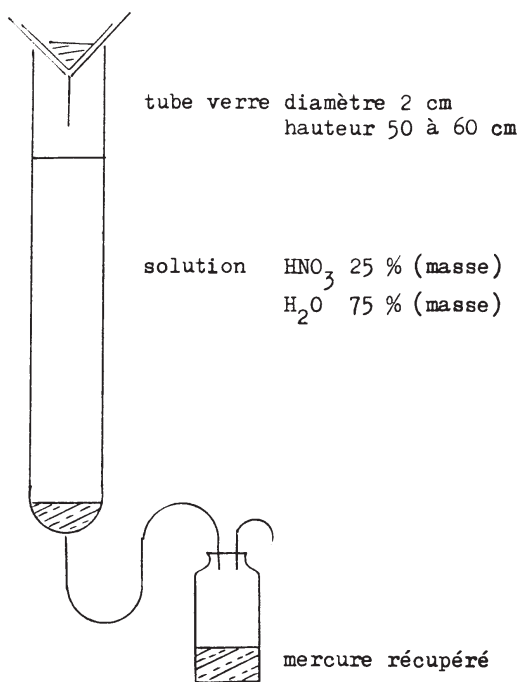


Figure 3 : Dispositif de purification du mercure.

PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

On peut éventuellement laver le mercure deux fois de cette façon. Il sera de qualité permettant son utilisation en polarographie pour l'électrode à gouttes de mercure.

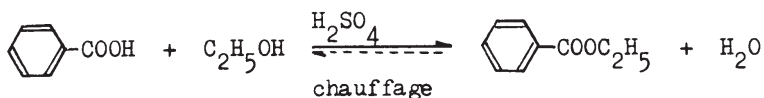
4. EXEMPLES DE COMPOSÉS ORGANIQUES

4.1. Généralités

Pour la chimie organique il est également possible de mettre en œuvre des suites de réactions permettant de revenir au réactif de départ comme le montrent les deux exemples suivants.

4.2. Cycle C_6H_5COOH / $C_6H_5COOC_2H_5$ / C_6H_5COOH

4.2.1. Préparation du benzoate d'éthyle à partir de l'acide benzoïque



Mode opératoire succinct

On chauffe à ébullition sous reflux total pendant deux heures le mélange réactionnel (122 g acide benzoïque, 0,6 L éthanol et 50 mL acide sulfurique à 98 %) avec agitation. Distillation du mélange réactionnel pour séparer l'excès d'éthanol qui sera réutilisé.

Décantation du mélange hydro-organique restant. La phase aqueuse contient l'acide sulfurique, un peu d'acide benzoïque, de l'éthanol et un peu de benzoate d'éthyle (0,05 g pour 100 g d'eau à 20°C). Séparation. Après neutralisation, la phase aqueuse peut être rejetée. Le benzoate d'éthyle est séché sur sulfate de magnésium puis filtré. Le sulfate de magnésium est récupéré.

4.2.2. Saponification du benzoate d'éthyle



PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

Mode opératoire succinct

Chauffage à 60°C, à reflux du mélange réactionnel (0,6 L eau, 20 mL de solution $NaOH$ 50 % masse et 40 mL de benzoate d'éthyle). Un dosage des ions OH^- restant permet de suivre l'avancement de la réaction (toutes les trente minutes).

4.2.3. Précipitation de l'acide benzoïque

Quand la réaction de saponification est terminée, on laisse refroidir le mélange réactionnel à 20°C. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique à 10 % jusqu'à obtention d'une solution de $pH = 2$. L'acide benzoïque précipite. On fait une vérification de la précipitation complète. Filtration de l'acide sur büchner. Neutralisation du filtrat avec une solution d'hydrogénocarbonate de sodium avant le rejet à l'évier. Cette eau contient encore un peu d'acide benzoïque.

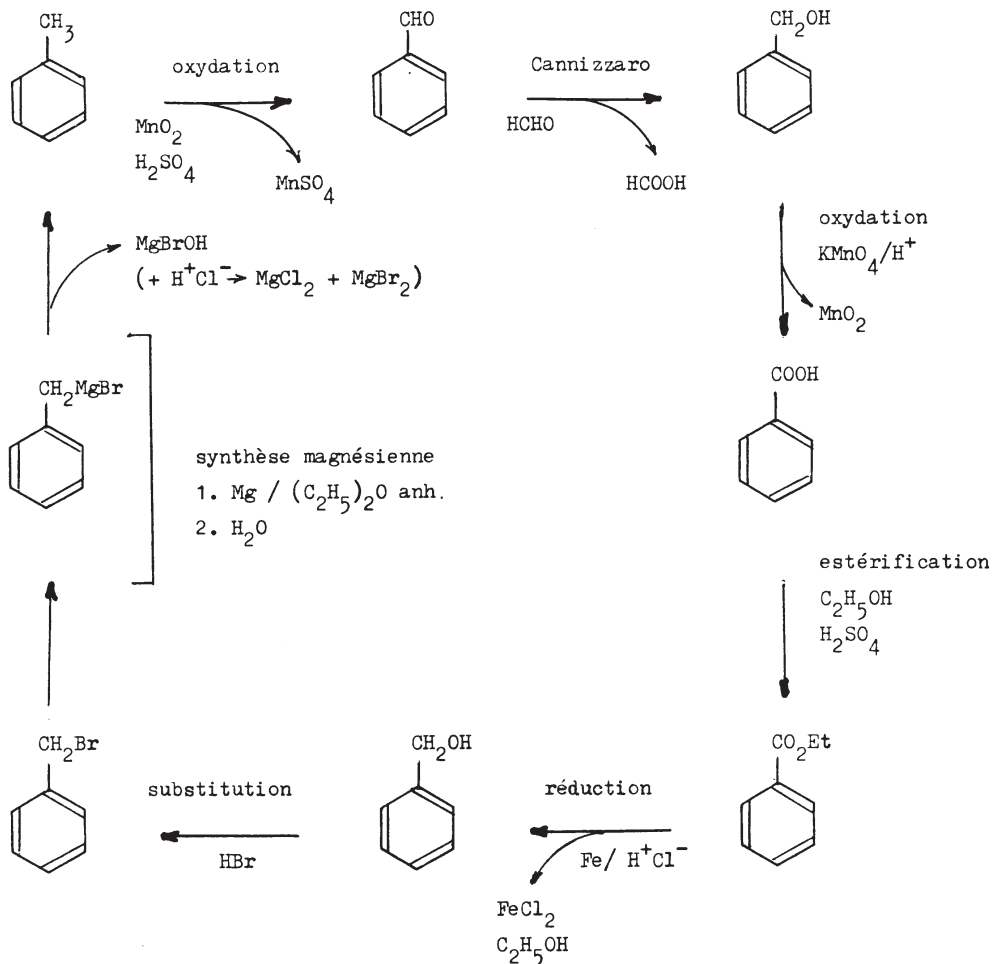
4.2.4. Conclusion

Ce cycle est également très intéressant du point de vue du coût des manipulations car le benzoate d'éthyle est un produit cher (1 L environ 450 F.).

 PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

4.3. Cycle plus complexe

Il s'agit de réaliser, à partir du toluène, un ensemble de réactions pour revenir au toluène.



 PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

5. CAS DES SOLVANTS ORGANIQUES

Les solvants organiques usuels des laboratoires de chimie des lycées peuvent tous être régénérés par distillation : acétone, éthanol, toluène, cyclohexane, propane-1 ol... Les résidus de distillation sont récupérés dans les bidons de récupération en fonction de leur composition.

6. CONTRÔLE DE QUALITÉ DES RÉACTIFS RECYCLÉS

6.1. Généralités

Avant de réutiliser les réactifs recyclés il faut faire un contrôle de qualité pour déterminer leur pureté. Ceci permet également d'inclure la chimie analytique dans ce projet de minimisation des déchets [6], [8], [9].

Ces analyses permettent également d'introduire au lycée les concepts de systèmes d'assurance qualité.

6.2. Quelques exemples

6.2.1. Analyse du sulfate de cuivre

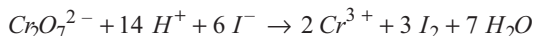
- Les ions cuivre II peuvent être analysés par iodométrie par exemple. On dissout 700 mg de sulfate de cuivre hydraté recyclé dans 250 mL d'eau. On prélève 50 mL de cette solution que l'on dilue à 150-200 mL, on ajoute 2 g KI et 5 mL d'acide acétique glacial. Après agitation et repos de trois minutes, on dose avec une solution dosée de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$ 0,100 mol.L⁻¹ par exemple, avec de l'empois d'amidon comme indicateur ajouté juste avant la fin de la réaction.

- On peut aussi doser les ions Cu^{2+} par spectrophotométrie par exemple par formation de l'ion complexe $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

- Les ions sulfates SO_4^{2-} peuvent être dosés par gravimétrie ou par conductimétrie par exemple.

6.2.2. Analyse du bichromate de potassium

Les ions dichromate $Cr_2O_7^{2-}$ peuvent être dosés par iodométrie par exemple selon le bilan :



PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PARLONS SÉCURITÉ – PA

CONCLUSION

Les manipulations de valorisation des déchets permettent d'atteindre plusieurs objectifs :

- économie,
- réduction de la pollution générée par le laboratoire de chimie,
- prise de conscience de la nécessité d'une gestion des ressources,
- illustration de techniques mises en œuvre, à plus grande échelle, dans les filières de destruction des déchets.

La chimie peut par ce biais également largement participer à l'éducation à la citoyenneté.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. FISCHER : «*Ausbildungsintegrierter Umweltschutz durch Chemie*» - Chemie in unserer Zeit n° 25/5 - p. 249 (1991).
- [2] Concours «*Pour un enseignement écologique de la chimie*» - BUP n° 761 - p. 391 (1994).
- [3] Concours «*Pour un enseignement écologique de la chimie*» - BUP n° 764 - p. 203 (1994).
- [4] J.-P. ALAZARD et A. PICOT : «*Que deviennent les déchets chimiques de laboratoire*» - L'Actualité Chimique n° 6 - p. 20 (1997).
- [5] V. WISKAMP : «*Aufarbeitung anorganischer Reste*» - Chemie in unserer Zeit n° 29/4 - p. 211 (1995).
- [6] C. PETITFAUX : Concours «*Pour un enseignement écologique de la chimie*» - Chemie in der Schule n° spécial - p. 18 (1996).
- [7] V. WISKAMP : «*Verlag Chemie VCH Weinheim*» - Umweltbewusstes Experimentieren im Chemieunterricht (éd 1996).
- [8] V. WISKAMP : Chemie für Labor und Biotechnologie Memory n° 10 - p. 73 (1993).
- [9] V. WISKAMP : Chemie für Labor und Biotechnologie Memory n° 10 - p. 90 (1993).