



Recyclage du cuivre en milieu aqueux



<http://www.notre-planete.info/actualites/images/dechets/cuivre.jpg>
<https://espace.cern.ch/be-ep/Photos%20des%20panneaux%20oscurit/Recyclage%20cuivre.JPG>

Le cuivre est un oligo-élément, essentiel à la vie en faible quantité en raison de son rôle de catalyseur lors de la synthèse de l'hémoglobine. Il est par contre toxique en quantité plus importante.

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais.

Les minerais de cuivre sont principalement constitués de sulfures, d'oxydes, de carbonates, de silicates et de sulfates de cuivre. Les minerais ne sont pas employés en tant que tels dans des applications courantes. Ils servent par exemple à élaborer le cuivre métal, les alliages dont le nombre est estimé à plus de 400 (laitons, bronzes, cupro-aluminiums, cupronickels etc.) et les composés du cuivre (chlorure ou oxyde cuivreux, sulfate de cuivre, etc.).

Les domaines d'applications du cuivre sont étendus comme par exemple: l'industrie électrique et électronique, le secteur de la construction mécanique, des transports et du bâtiment, l'industrie agro-alimentaire, chaudronnerie (casserole et marmite). Cela s'explique par les propriétés du cuivre sous forme de métal, d'alliage ou de composés: excellente conductibilité électrique et thermique, résistance à la corrosion, malléabilité et ductibilité, fongicides et bactéricides (*).

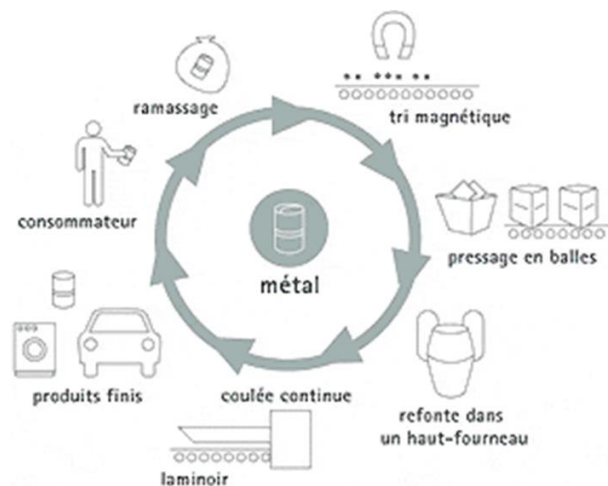
Les apports anthropiques de cuivre dans l'environnement sont liés à la production, à l'utilisation ou à l'élimination du cuivre. Ils ont principalement pour origine les activités industrielles (émission vers les eaux et les sols sous forme d'effluents constitués de cuivre en solutions aqueuses) ainsi que les activités agricoles (épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles dont l'alimentation est complémentée en cuivre; traitements phytosanitaires des cultures des vignes et des arbres à base de sulfate de cuivre; utilisation d'engrais minéraux).

De façon générale, le recyclage du cuivre permet de réduire les rejets dans l'environnement et de diminuer l'énergie utilisée pour la production de cuivre. De plus en plus utilisé, son recyclage est très rentable.

Le recyclage du cuivre métal ou de ses alliages, schématisé ci-contre, fait appel à des procédés plutôt physiques. Le recyclage des composés du cuivre relève davantage de concepts et de techniques de la chimie des solutions aqueuses.

L'activité expérimentale suivante permet d'en aborder quelques-uns dans l'objectif d'apporter des réponses à la question: comment recycler le cuivre présents dans des solutions aqueuses?












L'activité se décompose trois parties: analyse d'une solution modélisant un effluent industriel, mise en œuvre de deux techniques de traitement en vue d'un recyclage de la solution et questions connexes (procédé à adopter si le cuivre n'est pas le seule cation métallique en solution, coût, ...)



http://www.sdeda.fr/media/fb_animations_ademe_ee_cycle/schemam.gif?0.4835651309593966

(*) Les ions cuivre (Cu^{2+}) positivement chargés forment une liaison électrostatique avec les sites chargés négativement des organismes cellulaires. Ces liaisons électrostatiques sont suffisamment fortes pour déformer l'enveloppe cellulaire et sa perméabilité. Cette action, couplée avec la dégradation protéinique, conduit à la destruction de la cellule. Un gramme de cuivre peut détruire cinq kilogramme de micro-organismes. Les ions cuivre tuent la *L.pneumophila*, parasite pouvant entraîner la maladie du légionnaire, une forme grave de pneumonie, in vitro et in vivo.

Fiche produits utilisés :

Substances chimiques	Pictogramme de sécurité mentions de danger Les conseils de prudence P sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement (CE) n°1272/2008	Données physicochimiques
Hydroxyde de sodium NaOH (s)	 DANGER H314 - provoque de graves brûlures et des lésions oculaires graves	M = 40,0 g.mol ⁻¹ Solide corrosif et hygroscopique (*) Très soluble dans l'eau et soluble dans l'éthanol. La solution d'hydroxyde de sodium réagit avec le dioxyde de carbone de l'air et se carbonate
Sulfate de cuivre pentahydraté CuSO ₄ .5H ₂ O (s)	  ATTENTION H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une sévère irritation de la peau H319 - Provoque une irritation cutanée H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	M (CuSO ₄ .5H ₂ O) = 248,5 g.mol ⁻¹ Solide bleu Soluble dans l'eau Pratiquement insoluble dans l'éthanol Possibilité de le déshydrater par chauffage. Le sulfate de cuivre anhydre CuSO ₄ se décompose en CuO à partir de 600 °C
Acide chlorhydrique ≥ 25% H ₃ O ⁺ (aq) + Cl ⁻ (aq)	  DANGER H314 - provoque de graves brûlures et des lésions oculaires graves H335 - peut irriter les voies respiratoires	Pour les dilutions avec de l'eau (procédé exothermique), verser lentement l'acide concentré dans l'eau, par petite quantité. Ne jamais verser l'eau dans l'acide. Ne pas rejeter directement à l'égout ou dans l'environnement aquatique mais neutraliser au préalable (ramener le pH à une valeur voisine de 7)
Chlorure de fer (III) FeCl ₃ (s)	  DANGER H209 - Peut être corrosif pour les métaux H302 - Nocif en cas d'ingestion H315 - Provoque une sévère irritation de la peau H318 - provoque des lésions oculaires graves	M = 162,21g.mol ⁻¹ Très soluble dans l'eau Les solutions aqueuses de chlorure ferrique sont acides et sont pour la plupart corrosives.
Ammoniaque ≥ 25% NH ₄ ⁺ (aq) + HO ⁻ (aq)	  DANGER H314 - provoque de graves brûlures H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme	Ne pas rejeter directement à l'égout ou dans l'environnement aquatique mais neutraliser au préalable (ramener le pH à une valeur voisine de 7)
Thiocyanate de potassium K ⁺ (aq) + SCN ⁻ (aq)	  ATTENTION H302 - Nocif en cas d'ingestion. H312 - Nocif par contact cutané. H332- Nocif par inhalation. H412 - Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.	

(*) qui a tendance à absorber l'humidité de l'air.

FEUILLET DE DOCUMENTS

Document 1. Règlementation : Émissions vers l'eau (Article 32 de l'arrêté du 2 février 1998) du cuivre

L'arrêté du 2 février 1998, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toutes natures des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation indique, dans l'article 32, les seuils de rejets contenant du cuivre.

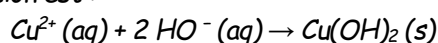
Ainsi, les eaux résiduaires rejetées au milieu naturel doivent respecter, selon le flux journalier maximal autorisé, les valeurs limites de concentration en cuivre et composés (exprimés en Cu) de : 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j.

D'après I N E R I S - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France

Document 2. Précipité et complexes de l'ion cuivre II

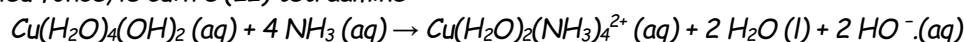
L'ion cuivre II Cu^{2+} se rencontre très couramment dans notre vie de tous les jours. Le carbonate de cuivre(II) constitue le dépôt vert qui donne leur aspect spécifique aux toits ou coupoles recouverts de cuivre des bâtiments anciens.

La solution de sulfate de cuivre (II) doit sa couleur bleu au complexe de cuivre (II) 6-hydraté $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$. En lui ajoutant une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, on obtient la précipitation d'hydroxyde de cuivre(II), bleu, solide. L'équation simplifiée de la réaction est :



Écrite avec le complexe de cuivre (II) 6-hydraté : $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^{-}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

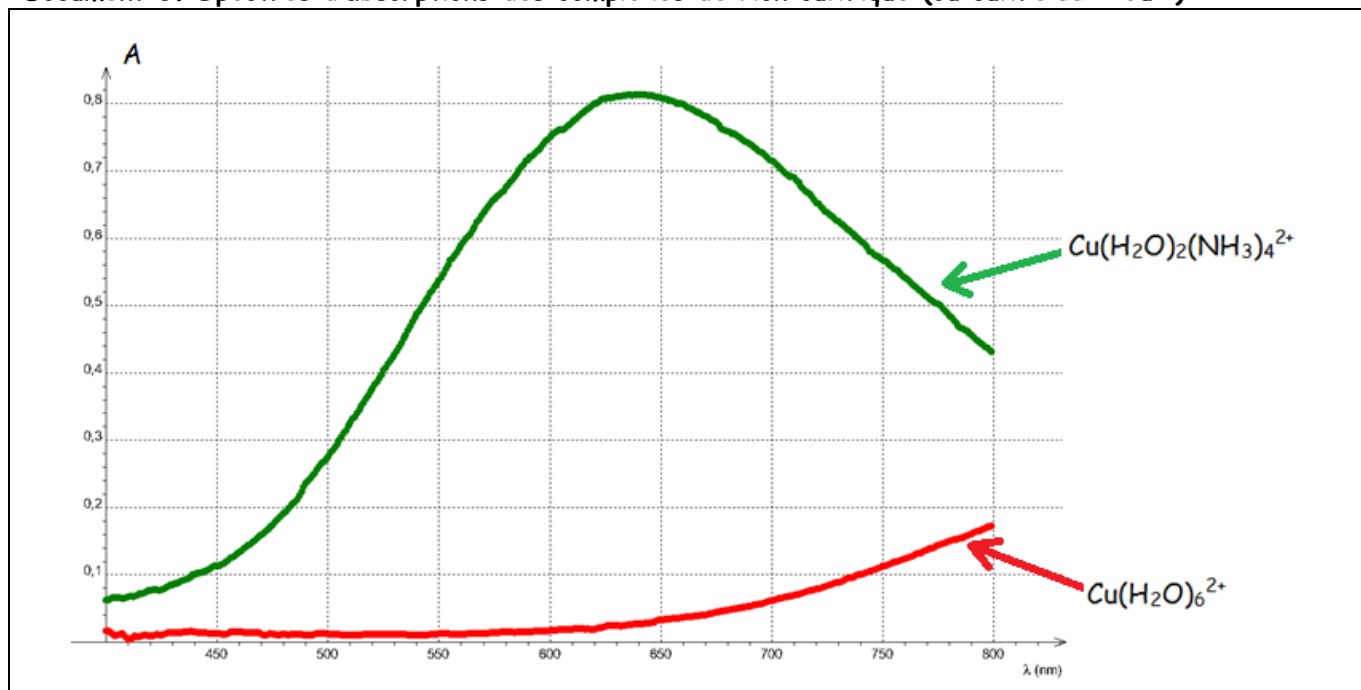
L'ajout d'ammoniaque, solution aqueuse d'hydroxyde d'ammonium $\text{NH}_4^{+}(\text{aq}) + \text{HO}^{-}(\text{aq})$, provoque la formation du même précipité. Lorsqu'on ajoute un excès de cette solution, le précipité se redissout, formant un composé d'ammoniaque bleu foncé, le cuivre (II) tétraamine :



La teinte bleu foncé du complexe tétraamine étant plus marquée que celle du complexe hydraté, l'ajout d'ammoniaque permet de souligner la présence de l'ion cuivre II dans des solutions aqueuses de faible concentration en ion cuivre II.

D'après <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cuivre>

Document 3. Spectres d'absorptions des complexes de l'ion cuivrique (ou cuivre II : Cu^{2+})



Document 4. Commentaire concernant les rejets de solutions aqueuses par des laboratoires

L'élimination d'un litre de solution de $\text{Cu}(\text{II})$ de concentration $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessitant plus de 600 L d'eau pour obtenir une concentration inférieure à la référence de qualité d'une eau potable, l'élimination de ces éléments par dilution peut donc être envisagée, si les concentrations sont faibles (ex : solutions préparées pour la spectrophotométrie).

D'après BUP_Vol. 94 - Décembre 2000

Document 5. Quelques critères de potabilité d'une eau en France

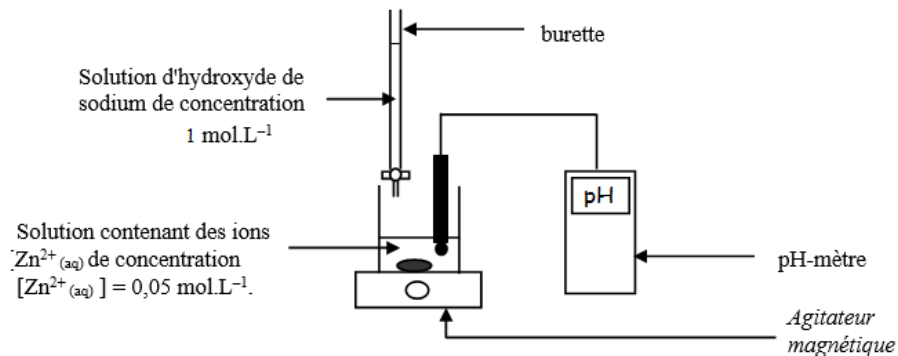
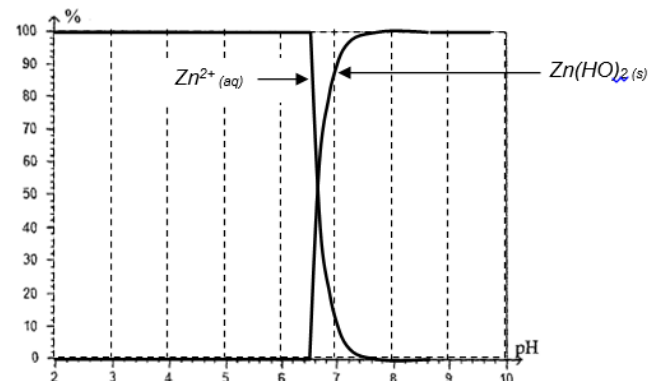
Références de qualité des eaux destinées à la consommation humaine			
Paramètre	Référence de qualité	Unité	Note
pH	$\geq 6,5$ et ≤ 9		Les eaux ne doivent pas être agressives
Sodium	200	mg/L	
Sulfates	250	mg/L	Les eaux ne doivent pas être corrosives.

Limites de qualité des eaux destinées à la consommation humaine			
Paramètre	Limite de qualité	Unité	Note
Nitrates et Nitrite	50 0,50	mg/L mg/L	La somme de la concentration en nitrates divisée par 50 et de celle en nitrites divisée par 3 doit rester inférieure à 1. En sortie des installations de traitement, la concentration en nitrites doit être inférieure ou égale à 0,10 mg/L.
Cuivre	2,0	mg/L	

D'après Texte 17 du JO république française du 6 février 2007

Document 6. Précipitations fractionnées

L'ajout de soude (solution d'hydroxyde de sodium $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq})$) dans une solution contenant des ions métalliques donne naissance à des précipités d'hydroxydes métalliques. L'apparition de ces précipités dépend du pH. Le montage ci-dessous d'en faire la mise en évidence expérimentale dans le cas des ions zinc II. Les résultats obtenus sont donnés ci-contre.



Le pH de début de précipitation de divers hydroxydes métalliques sont données dans le tableau ci-dessous:

Hydroxydes Métalliques	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_2$
pH de précipitation	2	4	5,2	6,5	7

Document 7. Métallurgie du cuivre

La métallurgie vise, à partir du minerai, à séparer le cuivre des autres éléments selon deux voies : la pyrométallurgie destinée aux minerais sulfurés et l'hydrométallurgie destinée plutôt aux minerais oxydés. Le produit obtenu après traitement de minerais par pyrométallurgie est du cuivre « noir », appelé blister, contenant 98% à 99,5% en masse de cuivre.

Le raffinage du blister est réalisé en hydrométallurgie par électrolyse à anode soluble. L'électrolyse, à 65 °C, dure de 21 à 28 jours et chaque anode soluble donne deux cathodes de teneur minimale de 99,9%.

Le blister est coulé sous forme d'anode de 350 kg. Les cathodes sont formées de feuilles de départ minces en cuivre raffiné (8 kg). Les impuretés métalliques présentes dans le blister sont :

- soit plus oxydables que le cuivre (cas de Fe, Al, ...) et dans ce cas leurs ions (Fe^{3+} , Al^{3+} , ...) passent en solution où ils peuvent précipiter sous formes d'hydroxydes ;
- soit ne sont pas oxydés (cas des métaux nobles comme Ag, Au, ...) et, dans ce cas, insolubles dans l'eau, elles se déposent au fond de l'électrolyseur.

D'après ...

Données :

- Quelques cases extraites de la classification périodique

1 1,0 H hydrogène	6 12,0 C carbone	7 14,0 N azote	8 16,0 O oxygène	11 23,0 Na sodium	15 31,0 P phosphore	16 32,1 S soufre	17 35,5 Cl chlore	19 39,1 K potassium	29 63,5 Cu cuivre
-------------------------	------------------------	----------------------	------------------------	-------------------------	---------------------------	------------------------	-------------------------	---------------------------	-------------------------

- Couples d'oxydoréduction (formules simplifiées):
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) / \text{Cu}(\text{s})$; $\text{O}_2(\text{g}) / \text{H}_2\text{O}(\text{l})$; $\text{H}^+(\text{aq}) / \text{H}_2(\text{g})$
- La charge élémentaire: $e = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$; La constante d'Avogadro: $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Relation entre la valeur absolue Q de la charge électrique qui traverse un dipôle, l'intensité I du courant électrique qui le parcourt, la durée Δt du transfert de charge Δt et la quantité de matière d'électrons transférés correspondante : $Q = I \cdot \Delta t = n_{\text{électrons}}^{\text{transférés}} \cdot F$ avec $F = N_A \cdot e$

TRAVAIL À EFFECTUER

I. Analyse d'une solution modélisant un effluent industriel

L'objectif de cette partie est de vérifier que la solution S_E de sulfate de cuivre, mise à disposition et modélisant la solution rejetée par une entreprise de traitement de minerai, respecte la réglementation.

1. Démarche expérimentale

Une solution S_0 de sulfate de cuivre de concentration $C_0 = 0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ est disponible au laboratoire. En utilisant les connaissances du cycle terminale et en exploitant les documents 1, 2 et 3, proposer les différentes étapes de la démarche permettant d'atteindre l'objectif visé. Lister le matériel nécessaire.

Appel n°1 : Appeler l'évaluateur pour vérifier ou en cas de difficultés

2. Manipulation

Mettre en œuvre le protocole donné par l'évaluateur et compléter les éléments demandés.

3. Exploitation

- L'entreprise respecte-t-elle la réglementation si elle rejette cet effluent directement ?
- Le modèle choisi traduit une loi de la chimie. Quel est le nom de cette loi ?
- Pourquoi avoir dilué la solution S_E ?
- Justifier le choix d'une valeur de $\lambda = 640 \text{ nm}$ pour réaliser les mesures d'absorbance ?

II. Recyclage

1. Traitement préalable des déchets

Pour rejeter le cuivre, une simple dilution ne suffit pas (doc 4 et 5). L'objectif expérimentale consiste maintenant à précipiter les ions métalliques présents dans la solution S_E modélisant l'effluent, par réaction du « cuivre » contenu dans la solution par réaction avec de l'hydroxyde de sodium afin d'obtenir une « boue de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ » qui, séchée l'air libre, sera récupérée par une entreprise spécialisée pour transformation (élimination ou valorisation).

Dans le but de limiter le coût des matières premières et les traitements ultérieurs (ceux des ions spectateurs ou des réactifs en excès), cette opération doit se faire en se plaçant dans les proportions stœchiométriques.

Le protocole est le suivant :

- Réalisation de la réaction de précipitation :
 - Peser la masse $m_S =$ d'hydroxyde de sodium
 - Verser l'hydroxyde de sodium dans un erlenmeyer contenant les 100,0 mL de solution S_E
 - Agiter modérément puis laisser décanter deux minutes le mélange
- Réalisation de la filtration simple :
 - Filtrer le mélange
 - Récupérer la « boue » et la mettre dans le bac de recyclage à destination de l'entreprise spécialisée
 - Conserver le filtrat dans le bac prévu à cet effet par l'évaluateur.

En exploitant les documents 2, 4 et 5 et les données :

- Déterminer la masse m_S permettant de mettre en œuvre le protocole.
- Mettre en œuvre le protocole après validation de m_S par l'évaluateur.

Appel n°2 : Appeler l'évaluateur pour vérifier ou en cas de difficultés

2. Raffinage du cuivre

Les solutions aqueuses d'ions cuivre (II) peuvent être également réutilisées directement ou en appliquant des traitements préalables si besoin pour la débarrasser d'autres ions métalliques présents ou pour la concentrer davantage (voir partie III. Questions connexes).

Un exemple d'utilisation d'une solution de sulfate de cuivre est celui du raffinage du cuivre mentionnée dans le document 7.

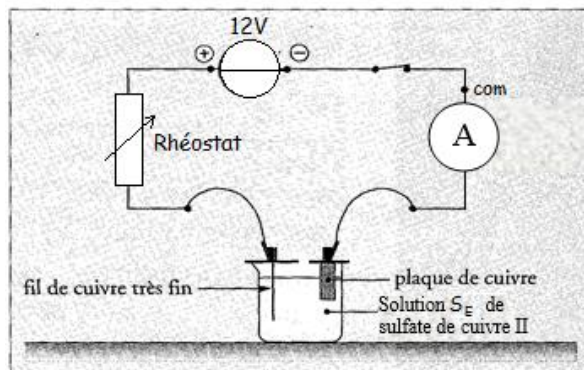
Il est possible de modéliser, au laboratoire, le raffinage du blister présenté dans ce document 6 en réalisant le montage ci-contre.

Régler la résistance du rhéostat à son maximum puis réaliser le montage, interrupteur ouvert, en pesant au préalable le fil et la plaque.

ATTENTION : NE PAS METTRE EN CONTACT LE FIL DE CUIVRE ET LA PLAQUE DE CUIVRE, PENDANT L'EXPERIENCE, POUR NE PAS COURT-CIRCUITER LE GENERATEUR.

$$m_{\text{plaque}}^i = \dots\dots\dots \text{ et } m_{\text{fil}}^i = \dots\dots\dots$$

Appel n°3 : Appeler l'évaluateur pour vérifier



Électrolyse avec électrodes de cuivre.

A l'instant de date $t_0 = 0s$, appliquer une tension suffisante entre les électrodes afin de maintenir une intensité constante $I = 180 \text{ mA}$ pendant $\Delta t = 20 \text{ min}$.

En exploitant les documents et les données, répondre aux questions suivantes :

- Dans le modèle, le fil de cuivre joue-t-il le rôle du blister ou du cuivre raffiné ?
- La solution S_E est naturellement acide, on peut prendre en compte les hydrogène. Faire l'inventaire (formules simplifiées) de toutes les espèces présentes initialement dans le bécher. et écrire les équations des réactions de réduction qui peuvent se produire à la cathode puis celle d'oxydation à l'anode.
- Un dépôt solide rouge se forme à la cathode qui subit un gain de masse. Aucun dégagement gazeux ne s'effectue aux électrodes et l'anode subit une perte de masse. D'après ces observations, souligner, les équations qui ont lieu effectivement aux électrodes.
- Pourquoi qualifie-t-on cette transformation d'électrolyse à anode « soluble » ?
- Comment varie la concentration en ion cuivre $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ lors de l'électrolyse ?
- Calculer la masse théorique de cuivre formé à la cathode. Comparer à la valeur expérimentale.

III. Questions connexes

1. Séparation d'ions métalliques

Pour pouvoir recycler des solutions aqueuses de « cuivre », il peut être nécessaire de les débarrasser des autres ions métalliques présents. La technique utilisée, appelée précipitation par augmentation de pH, s'appuie sur les informations données dans le document 6.

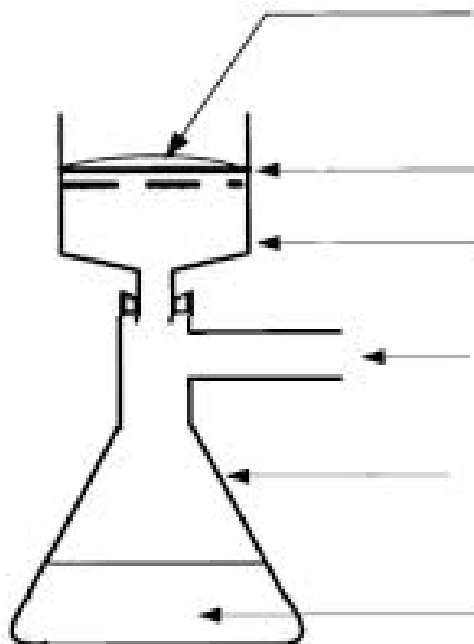
Pour modéliser cette technique, préparer un mélange qui pourrait constituer celui contenu dans le bidon « recyclage des métaux » en introduisant dans un bécher de 250 mL, 10,0 mL de solution de chlorure de fer (III) à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et 10,0 mL de solution de sulfate de cuivre (II) à $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$.

- En s'appuyant sur le document 6 et en sachant que l'on dispose, en plus du matériel disponible sur la pailasse, de solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} , proposer un protocole permettant d'obtenir, à partir du mélange initial, une solution aqueuse d'ions Cuivre (II) débarrassée des ions Fe(III)

Appel n°4 : Appeler l'évaluateur pour vérifier ou en cas de difficultés

Après validation du professeur, mettre en œuvre le protocole.

b. Légender le schéma du dispositif de filtration et nommer ce dispositif.



c. L'ion SCN^- (aq) est un réactif caractéristique des ions fer (III). Proposer un test permettant de vérifier l'absence d'impureté dans le filtrat et la présence d'ions cuivre dans le filtrat.

Appel n°5 : Appeler l'évaluateur pour vérifier ou en cas de difficultés

Après validation du professeur, mettre en œuvre le test et conclure sur l'efficacité de la technique.

2. A propos du traitement préalable des déchets

a. A l'aide du papier pH, estimer le pH du filtrat obtenu en fin de partie II.1. et conservé dans le bac prévu à cet effet puis vérifier que cette estimation est compatible avec l'inventaire des ions en solutions.

b. Faire l'inventaire des ions spectateur puis, en exploitant un des documents, déterminer si le filtrat peut être rejeté directement à l'évier et, s'il ne l'est pas, indiquer l'opération à effectuer avant rejet.

c. On considère un bidon de 5 L de S_E . A la date de l'extrait de la facture d'eau proposé en annexe, la société procédant à l'élimination des déchets facturait 3,93 € HT le kg de déchets.

A partir de cette information et de l'extrait la facture, déterminer le coût du recyclage envisagé en II.1. sans puis avec traitement préalable. Comparer les coûts.

NB : La prestation de la société est valable quel que soit l'état des déchets (liquide ou solide) et le contenant (verre ou plastique) dont la masse est incluse dans la masse facturée. Cette société brûle tous les déchets.

L'hydroxyde de sodium en pastille est à environ 10 € HT le kg.

La masse des boues fabriquées à partir du contenu d'un un bidon de 5L (avec 1L pour 1 kg) représente environ un dixième de la masse du bidon soit 0,5 kg

ANNEXES

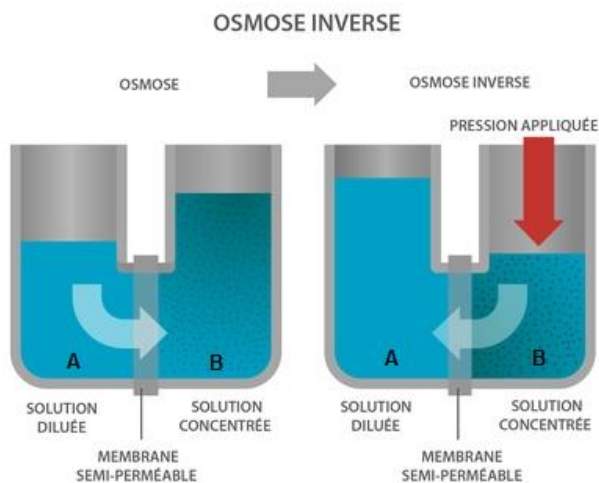
Annexe 1. Extrait de facture d'eau

Détail de votre facture		volume en m3	prix unitaire HT	distributeur montant HT	autres organismes montant HT	taux de TVA	sous-total HT
DISTRIBUTION DE L'EAU							
ABONNEMENT				5,60		5,50 %	
CONSOMMATION	43	1,2207	52,49			5,50 %	
PRESERVATION DES RESSOURCES EN EAU (AGENCE DE L'EAU)	43	0,0423			1,82	5,50 %	
SOUS-TOTAL HT :							59,91
COLLECTE ET/OU TRAITEMENT DES EAUX USEES							
CONSOMMATION	43	1,2941	55,65			5,50 %	
SOUS-TOTAL HT :							55,65
ORGANISMES PUBLICS							
LUTTE CONTRE LA POLLUTION (AGENCE DE L'EAU)	43	0,3391			14,58	5,50 %	
SOUS-TOTAL HT :							14,58
SOUS-TOTAL HT PAR BENEFICIAIRE :				113,74	16,40		130,14
détail de la TVA		détail du montant à payer					
montant HT	taux TVA	montant TVA	total HT	total TVA	montant TTC	solde antérieur	net à payer
130,14 €	5,50 %	7,16 €	130,14 €	7,16 €	137,30 €	0,00 €	137,30 €

D'après http://pedagogie.ac-toulouse.fr/sc_phy/site_php/spip.php?article337

Annexe 2. L'osmose inverse : comment concentrer ou déconcentrer une solution aqueuse ?

Deux compartiments (notés A et B) contenant la même espèce E dissoute dans l'eau et sont séparées par une membrane perméable uniquement au passage de l'eau. Si le compartiment A renferme une solution plus concentrée en espèce E que le B, le système n'est pas en équilibre. Il évolue donc vers un état d'équilibre : l'eau traverse la membrane de B vers A pour diluer la solution contenue dans A. C'est le principe de l'osmose. Mais il est possible de faire l'inverse. On remplit B d'eau distillée et on comprime la solution A pour imposer à l'eau de traverser la membrane de A vers B. La solution contenue dans A devient plus concentrée.



<http://www.drinking-water.org/assets/400x/00000447.jpg>

ELEMENTS APPORTES AU CANDIDAT EN COURS DE SEANCE

Appel n°1 : Protocole complet de dosage du cuivre dans S_E

Le (ou la) technicien(ne) de laboratoire met à disposition :

- une solution S_d obtenue à partir de S_E et diluée cinq fois.
- des solutions étalon S_1 et S_2 de sulfate de cuivre préparée à partir de S_0
- Préparer une **échelle de solutions étalons** par dilution de S_0 suivant des volumes connus de prélèvements de solution mère et d'obtention de solutions filles du tableau suivant à compléter.

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration c (en mol.L ⁻¹) en cuivre (*)	0,025	0,020	0,010	0,050	0,0025
Volume V_P (en mL)	Solutions mise à disposition				mise à disposition
V_{fille} (en mL)					

Justification des valeurs de V_P complétée :

- Préparer 7 tubes à essai contenant respectivement :

Identifiant de la cuve	Blanc	0	1	2	3	4	d
Volume V_B d'ammoniaque (burette graduée)	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	5,0 mL
Volume V_B de solutions ajoutée (pipette jaugée)	10,0 mL d'eau distillée	10,0 mL de S_0	10,0 mL de S_1	10,0 mL de S_2	10,0 mL de S_3	10,0 mL de S_4	10,0 mL de S_d

NB : Il est possible d'utiliser des micropipettes de 1mL et 2 mL. Si le laboratoire en dispose, préparer directement 7 cuves en utilisant des volumes cinq fois plus faibles que ceux indiqués dans le tableau.

- **Mesurer de l'absorbance** de chaque mélange (longueur d'onde $\lambda = 640 \text{ nm}$) et compléter le tableau suivant :

Identifiant de la cuve	Blanc	0	1	2	3	4	d
Absorbance A	0						

- Tracer de la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ et la modéliser.
- Donner l'expression du modèle et la valeur du paramètre déterminée par le logiciel
En déduire la valeur de la concentration c_d molaire en cuivre dans S_d et vérifier cette valeur graphiquement.

(*) sous forme de complexes d'ions cuivre II hexahydratés

MATERIEL

Matériel candidats (sur les paillasses ou chariot ou table) :

1 pissette d'eau distillée + pot poubelle

Spectro :

3 Béchers 100 mL

1 fiole jaugée de 100 mL et 1 de 50 mL

1 pissette d'eau distillée

1 burette 25 mL

1 pipette jaugée de 5,0 mL, 10 mL

Si dispo (voir si diplo en SVT ou prêt possible via université) mais non indispensable : 1 micro-pipette avec embout pour prélèvement de 1 mL ou 2 mL

7 cuves à spectrophotomètre propres et sèches

Spectrophotomètre

Ordinateur et logiciel de traitement de données

« Boues » :

2 Erlenmeyers 250 mL

1 fiole jaugée de 100 mL + verre de montre + spatule

Entonnoir + support + papier filtre + agitateur en verre

Papier pH

« Séparation métaux » :

(Burette graduée) déjà mis en place

(2 becher 100 mL) déjà mis en place

Lot de 8 tubes à essai (pour test d'impureté et de présence de Cu^{2+})

Montage de filtration sous pression réduite : fiole à vide + support, entonnoir Büchner à fond plat, filtre rond

Agitateur en verre et éprouvette 10 mL

pHmètre, tampon 7 et 4, thermomètre

« Electrolyse » :

Becher 250 mL

Générateur 12V=

Lame de cuivre décapée

Fil de cuivre décapé

Rhéostat 33 Ω

Multimètre

4 fil de connexion

Pince crocodile + interrupteur simple

Chronomètre

Le montage utilisera la solution S_E

Matériel et produits communs

Solution S_0 de sulfate de cuivre CuSO_4 (tableau suivant) : 40 mL X ... candidats + prévoir pour les dilutions ci-dessous.

Solution S_1 , S_2 et S_4 (tableau suivant), obtenues par dilution de S_0 pour S_1 et S_4 et par dilution de S_1 pour S_2 : 20 mL X ... candidats de chaque solution sont nécessaires.

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration c (en mol.L^{-1}) en cuivre	0,025	0,020	0,010	0,050	0,0025

Solution S_E déchet de sulfate de cuivre CuSO_4 : 250 mL X ... Candidats (concentration non indiquée car l'inconnue à déterminer par dosage mais la prévoir à $0,043 \text{ mol.L}^{-1}$)

Solution S_d diluée 5 fois de S_E

Solution d'ammoniaque à 4 % : 70 mL X ... Candidats

Solution de thiocyanate de potassium 1 M (1 flacon compte goutte X ... candidats)

Hydroxyde de sodium solide en poudre

Balance au cg

Solution de chlorure de fer III à 0,20 mol/L : 20 mL X ... candidats

Solution de sulfate de cuivre à 0,20 mol/L : 20 mL X ... candidats

Acide chlorhydrique 1,0 mol/L : 20 mL X ... candidats

Soude 1,0 mol/L : 80 mL X ... candidats

Prévoir un montage de filtration sur Büchner avec fiole de garde au bureau pour illustrer le principe de filtration avec nécessité de récupérer le filtrat (protection vis-à-vis du retour d'eau).

Recyclage du cuivre en milieux aqueux

Lionel Bernard

ELEMENTS DE RÉPONSES

I. Analyse d'une solution modélisant un effluent industriel

1. Démarche expérimentale

Proposition de démarche :

Un conseil : Faire écrire les grandes lignes avec éléments clés (ex : $\lambda = 600 \text{ nm}$) pour caler la présentation lors de l'appel.

On attend que le candidat indique succinctement (écrit ou oral) les étapes suivantes :

- Préparation d'une **échelle de solutions étalons** par dilution de S_0 suivant des volumes connus de prélèvements de solution mère et d'obtention de solutions filles.
- **Ajout en excès** d'un même volume V_A connu d'**ammoniaque** à un même volume V_B connu de chaque solution de l'échelle étalon.
- **Etape à renouveler pour S_E** (Ajout de V_A d'ammoniaque à V_B de S_E).
Le candidat devra être en mesure de comprendre que S_E est à diluer au préalable pour que ;
 - la concentration du complexe « tétraamine » du mélange soit faible ($< 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) afin de respecter les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert qui rendent la méthode plus précise par l'emploi d'un modèle graphique linéaire ;
 - respecter les limites de validité du modèle déterminé à partir des solutions étalons : la teinte du mélange obtenu à partir de S_E sera incluse dans l'échelle de teinte obtenue à partir des solutions étalons. La discussion peut être menée à ce stade mais l'exploitation proposée ultérieurement reviendra sur ce point.
- **Ajout** d'un volume identique d'**ammoniaque** à un volume connu de chaque solution de l'échelle étalon.
- **Mesure de l'absorbance** de chaque mélange pour une longueur d'onde $\lambda = 600 \text{ nm}$.
- Tracé de la **courbe d'étalonnage $A = f(c)$** .
On utilise les valeurs mesurées de A pour chaque mélange mais la concentration c de chaque solution. A est proportionnelle à la concentration du complexe « tétra-amine » dans le mélange et donc à la concentration molaire c des ions cuivre II (ou du complexe hexahydraté) des solutions qui subissent le même facteur de dilution lors des mélanges.
- **Modélisation** (choix d'un modèle linéaire) et **détermination de c_E** par calcul utilisant les paramètres du modèle (préférable pour augmenter la précision) ou par lecture graphique.
- Calcul de C_{mE} de concentration massique du cuivre en solution et vérification que $C_{mE} < 0,5 \text{ mg/L}$.

Liste matériel (non exhaustive) :

Spectrophotomètre + cuves

Pissette d'eau distillée

Solution S_0 et matériel de dilution : fiole jaugée 50 mL, 100 mL ... et pipettes jaugées 5,0mL, 10,0 mL... ou burette 25 mL + tubes à essai en fonction de la précision.

Ordinateur et logiciel de traitement de données

Toute autre proposition cohérente est acceptée.

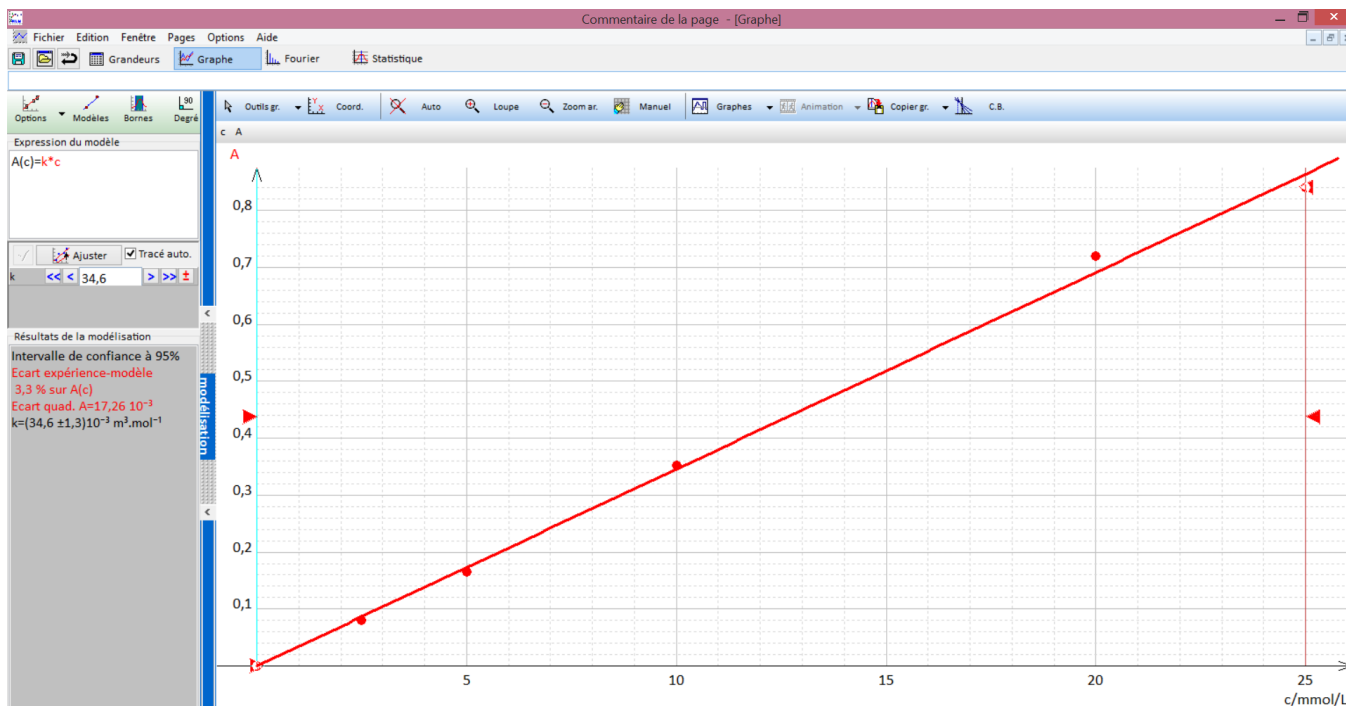
Il s'agit d'anticiper le protocole qui sera fourni à l'issue de l'appel n°1 et d'en comprendre les étapes.

2. Manipulation

- Exemple de résultats

Identifiant de la cuve	Blanc	0	1	2	3	4	d
Absorbance A	0	0,841	0,720	0,352	0,165	0,081	0,296

- Pour le tracé de la courbe d'étalonnage $A = f(c)$ et la modélisation : voir page suivante
- Expression du modèle et valeur du paramètre déterminée par le logiciel :
 $A = k.c$ avec $k = 34,6 \pm 1,3 \text{ L.mol}^{-1}$
 $c_d = A_d / k = 8,55 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ compatible avec le graphe ($8,56 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ soit 0,1 % d'écart relatif)



3. Exploitation

a. L'entreprise respecte-t-elle la réglementation si elle rejette cet effluent directement ?

$$C_{mE} = 5 c_d M(\text{Cu}) = 5 \times 8,55 \times 10^{-3} \times 63,5 = 2,71 \text{ g.L}^{-1}$$

C'est plus de 5000 fois la limite réglementaire de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ (doc 1).

Un rejet direct ne respecterait pas la réglementation.

b. Le modèle choisi traduit une loi de la chimie. Quel est le nom de cette loi ? **Loi de Beer-Lambert**

c. Pourquoi avoir dilué la solution S_E ? S_E est à diluer pour que :

- la concentration du complexe « tétraamine » du mélange soit faible ($< 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) afin de respecter les conditions de validité de la loi de Beer-Lambert qui rendent la méthode plus précise par l'emploi d'un modèle graphique linéaire ;

- respecter les limites de validité du modèle déterminé à partir des solutions étalons : la teinte du mélange obtenu à partir de S_E sera incluse dans l'échelle de teinte obtenue à partir des solutions étalons. La discussion peut être menée à ce stade mais l'exploitation proposée ultérieurement reviendra sur ce point.

d. Justifier le choix d'une valeur de $\lambda = 640 \text{ nm}$ pour réaliser les mesures d'absorbance ? Pour $\lambda = 640 \text{ nm}$, l'absorbance du complexe $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4^{2+} (\text{aq})$ tétraamine des ions cuivre est maximale. La mesure de A est donc plus précise.

II. Recyclage

1. Traitement préalable des déchets

a. Déterminer la masse m_s permettant de mettre en œuvre le protocole.

$$m_s = n(\text{NaOH})_{\text{pesé}} M(\text{NaOH})$$

Or (, lors de la dissolution, $\text{NaOH} (\text{s}) \rightarrow \text{Na}^+ (\text{aq}) + \text{HO}^- (\text{aq})$, ainsi) $n(\text{HO}^-)_{\text{dissout}} = n(\text{NaOH})_{\text{pesé}}$

D'après le doc 2 : $\text{Cu}^{2+} (\text{aq}) + 2 \text{HO}^- (\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 (\text{s})$

Pour être dans les proportions stœchiométriques il faut : $n(\text{HO}^-)_{\text{initialement dissout}} = 2 n(\text{Cu}^{2+})_{\text{initialement dissout}}$

$$\text{Ainsi } n(\text{HO}^-)_{\text{initialement dissout}} = 2 \times c_E \times V = 2 \times 5c_d \times V$$

$$m_s = 2 \times 5c_d \times V \times M(\text{NaOH}) = 2 \times 5 \times 0,00855 \times 0,100 \times 40,0 = 0,340 \text{ g}$$

2. Raffinage du cuivre

Exemple de valeurs mesurées : $m_{\text{plaque}}^i = 12,09 \text{ g}$ et $m_{\text{fil}}^i = 0,96 \text{ g}$

A l'instant de date $t_0 = 0 \text{ s}$, appliquer une tension suffisante entre les électrodes afin de maintenir une intensité constante $I = 180 \text{ mA}$ pendant $\Delta t = 20 \text{ min}$.

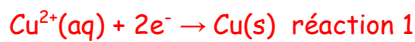
$$m_{\text{plaque}}^f = 12,18 \text{ g}$$

a. Dans le modèle, le fil de cuivre joue-t-il le rôle du blister puisqu'il est à l'anode, électrode d'entrée du courant.

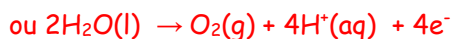
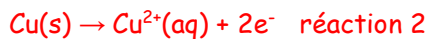
b. Inventaire (formules simplifiées) des espèces introduites : Cu(s) , $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$, $\text{H}_2\text{O(l)}$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$, $\text{H}^+(\text{aq})$.

Equations de réactions possibles en utilisant les couples fournis dans les données :

- A la cathode, il se produit une réduction :



- A l'anode se produit une oxydation :



c. D'après les indications, du cuivre se forme à la cathode et aucun dégagement gazeux.

On a donc le bilan de 1 et 2 : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu(s)}_{\text{anode}} \rightarrow \text{Cu(s)}_{\text{cathode}} + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$

d. L'anode passe en solution sous forme $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ et disparaît progressivement.

e. Pour une mole d'ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ oxydé à l'anode, une mole d'ion $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ est réduit à la cathode. La concentration ne varie globalement pas.

f. $m(\text{Cu})_{\text{formé}} = n(\text{Cu})_{\text{formé}} \cdot M(\text{Cu})$ avec $n(\text{Cu})_{\text{formé}} = n(\text{e}^-)_{\text{transféré}} / 2 = Q / 2F = I \cdot \Delta t / 2F$

$$m(\text{Cu})_{\text{formé}} = I \cdot \Delta t \cdot M(\text{Cu}) / 2F = 0,180 \times 20 \times 60 \times 63,5 / (2 \times 96500) = 0,071 \text{ g}$$

Expérimentalement, $m(\text{Cu})_{\text{formé}} = m_{\text{plaque}}^f - m_{\text{plaque}}^i = 12,18 - 12,09 = 0,07 \text{ g}$

En tenant compte des CS, les valeurs sont compatibles.

III. Questions connexes

1. Séparation d'ions métalliques

a. Proposition de protocole :

Introduire 10 mL d'acide chlorhydrique mesuré avec une éprouvette graduée dans le bécher.

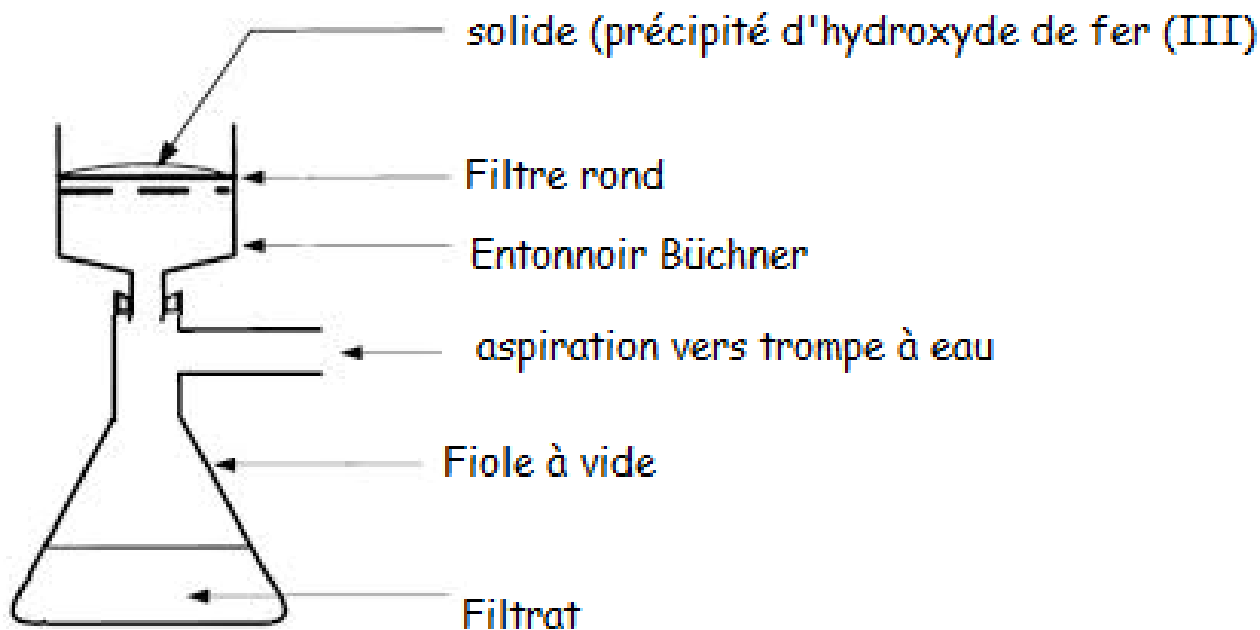
Placer sur agitateur magnétique.

Etalonner le pHmètre puis introduire la sonde dans le bécher.

Préparer une burette graduée remplie de solution d'hydroxyde de sodium.

Verser progressivement cette solution dans le becher jusqu'à avoir un pH entre 3 et 4.

Filtrer sur bûchner et récupérer le filtrat.



c. Tests en tube à essai :

Test des impuretés : ajout dans la solution de quelques gouttes thiocyanate de potassium

Test de la présence d'ions cuivre (II) : ajout dans la solution de quelques gouttes thiocyanate de potassium

Témoin :

un tube contenant la solution de chlorure de fer (III) + quelques gouttes thiocyanate de potassium

un tube contenant la solution de sulfate de cuivre + quelques gouttes thiocyanate de potassium

(un tube contenant la solution de chlorure de fer (III) + quelques gouttes d'ammoniaque)

(un tube contenant la solution de sulfate de cuivre + quelques gouttes d'ammoniaque)

Appel n°5 : Appeler l'évaluateur pour vérifier ou en cas de difficultés

Après validation du professeur, mettre en œuvre le test et conclure sur l'efficacité de la technique.

2. A propos du traitement préalable des déchets :

D'après http://pedagogie.ac-toulouse.fr/sc_phy/site_php/spip.php?article337

a. pH voisin de 7

Or le filtrat, incolore, contient les ions SO_4^{2-} et Na^+ \Rightarrow sulfate de sodium.

A priori, celui-ci n'est pas acide ou basique mais effectivement neutre.

b.

Concentration massique en ions SO_4^{2-} : La concentration en ion SO_4^{2-} est égale à la concentration en ions $\text{Cu}^{2+} \Rightarrow C_{\text{SO}_4} = 5 \times c_d = 0,0428 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$t_{\text{SO}_4} = C_{\text{SO}_4} \cdot M(\text{SO}_4)$$

$$M(\text{SO}_4) = M(\text{S}) + 4M(\text{O}) \Rightarrow M(\text{SO}_4) = 32,1 + 4 \times 16,0 \Rightarrow M(\text{SO}_4) = 96,1 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$t_{\text{SO}_4} = 0,0428 \times 96,1 \Rightarrow t_{\text{SO}_4} = 4,11 \text{ g.L}^{-1}$$

Concentration massique en ions Na^+ : La concentration en ion Na^+ est égale au double de la concentration en ions $\text{Cu}^{2+} \Rightarrow C_{\text{Na}} = 10 \times c_d = 0,0855 \text{ mol.L}^{-1}$. $t_{\text{Na}} = C_{\text{Na}} \cdot M(\text{Na})$

$$t_{\text{Na}} = 0,0855 \times 23,0 \Rightarrow t_{\text{Na}} = 1,97 \text{ g.L}^{-1}$$

D'après le doc 5 : $\tau_{\text{SO}_4\text{max}} = 250 \text{ mg.L}^{-1}$ et $\tau_{\text{Na}\text{max}} = 200 \text{ mg.L}^{-1}$ et $6,5 < \text{pH} < 9$ pour une eau potable

La concentration massique en ions sulfate et sodium est très supérieure aux limites de qualité :

$$\begin{array}{l} \text{sulfate : } \frac{4,11}{0,250} = 16,4 \text{ fois plus élevé} \\ \text{sodium : } \frac{1,97}{0,200} = 9,85 \text{ fois plus élevé.} \end{array}$$

Par contre le pH du filtrat est satisfaisant.

Il faut diluer le filtrat 20 fois avant de le rejeter à l'évier.

c. Cela ne sert à rien de faire brûler de l'eau, alors que l'on peut leur fournir des boues séchées.

Par rapport à la masse facturée, il y a donc intérêt à transformer les solutions aqueuses en boues et à les stocker dans des récipients en plastique de volume suffisamment important.

Dans notre cas, nous avons un bidon de sulfate de cuivre de 5 L soit environ 5 kg, donc il faut payer environ 20 € HT pour ce bidon à faire recycler au coût de 3,93 € HT le kg de déchets.

Pour fabriquer les boues, il nous a fallu une masse de 0,34 g d'hydroxyde de sodium pour 100 mL de déchets. Pour 5 L, il en faut 17 g. Cela représente un coût en hydroxyde de sodium de 0,17 € HT.

D'autre part, il faut diluer 20 fois, ce qui représente un volume d'eau de 100 L.

D'après la facture de l'eau, le prix de la distribution est de 1,2207 € par m^3 , auquel s'ajoute par m^3 : 0,0423 € HT pour la préservation des ressources en eau, 1,2941 € HT pour la collecte et le traitement des eaux usées, et 0,3391 € HT pour la lutte contre la pollution. Ce qui fait un total de 2,8962 € HT par m^3 d'eau consommée.

Pour 100 L, il faut payer 0,2896 € HT.

Produits	Coût (€ HT)
Hydroxyde de sodium	0,17
Eau	0,2896

Le coût de traitement revient donc à 0,46 € HT, auquel il faut ajouter l'élimination des boues restantes, dont la masse est très inférieure à celle du bidon initial : environ 0,5 kg. Donc un coût d'environ 2 € HT. Coût total du recyclage avec traitement préalable : 2,5 € HT.

Le coût avec traitement préalable est donc très inférieur au coût sans traitement (environ 8 fois moins cher).