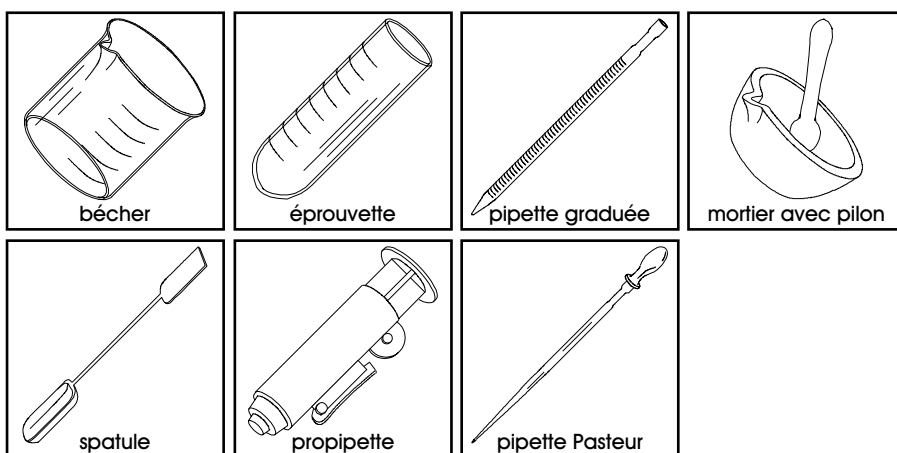


## BUTS

Clarifier une eau usée par précipitation/floculation et entraînement d'ions phosphates néfastes pour l'environnement. Cette expérience simule l'étape de floculation exploitée dans les stations d'épuration des eaux usées domestiques. L'efficacité de la méthode à éliminer les phosphates est évaluée qualitativement.

## MATERIEL

2 béchers de 100 ml, 1 bécher de 250 ml, 5 éprouvettes, 1 pipette graduée de 1 ml, 1 mortier avec pilon, 1 baguette de verre, 1 spatule, 1 propipette, pipettes Pasteur, 1 rouleau de papier indicateur de pH.



## REACTIFS

Hydrogénophosphate de sodium ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0.01 M), sulfate d'aluminium et de potassium ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  0.1 M), molybdate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.02 M dans  $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 7$  M), oxyde de calcium ( $\text{CaO}$ ), acide ascorbique ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ), "eau usée".

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CaO}$
état .....solution 0.01 M	état .....solution 0.1 M	état .....solution 0.02 M	état .....solide
MM .....358.14 g/mol	MM .....474.39 g/mol	MM .....1235.86 g/mol	MM .....56.08 g/mol
CH 5	CH 5	X CH 4	X CH 4
			recup S
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$			
état .....solide			
MM .....176.13 g/mol			
CH F			

## RECOMMANDATIONS

Manipuler avec précautions la solution de molybdate d'ammonium (acidifiée avec l'acide sulfurique) et l'oxyde de calcium: **Ne pas ingérer ou mettre en contact avec la peau ou les yeux.**

## MANIPULATIONS ET DISCUSSION

### A. PREPARATION DE SOLUTIONS TEMOINS

1. Au moyen d'une pipette graduée munie d'une propipette, prélever 0,5 ml de solution d'hydrogénophosphate de sodium.

Introduire ce volume dans un bécher de 100ml et compléter à 50 ml avec de l'eau (les graduations sur le bécher sont suffisamment précises pour cette opération). Agiter pour homogénéiser.

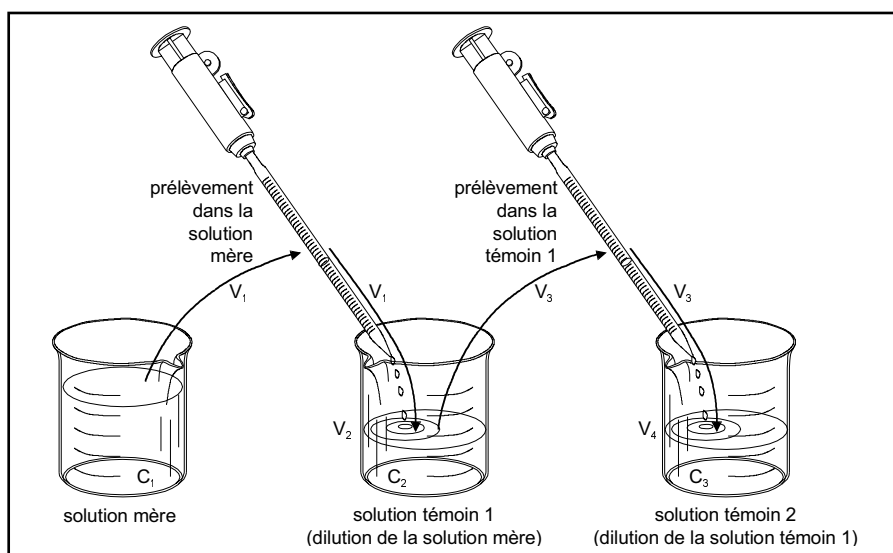
Cette solution constitue le **témoin #1**.

2. Rincer la pipette graduée avec de l'eau, puis prélever 0,5 ml de la solution de témoin #1.

Introduire ce volume dans un second bécher de 100ml et compléter à environ 50 ml avec de l'eau. Agiter pour homogénéiser.

Cette solution constitue le **témoin #2**.

- ◆ Les manipulations effectuées ci-dessus (voir le résumé des opérations sur la figure) consistent à effectuer des **dilutions successives** de la solution initiale (**solution mère**) d'hydrogénophosphate de sodium, afin d'obtenir des solutions témoins de concentrations décroissantes.



- ◆ Le calcul de la concentration dans une solution diluée est effectué au moyen de la relation:

$$C_i \cdot V_i = C_f \cdot V_f$$

$C_i$  = concentration de substance dans la solution de départ

$V_i$  = volume prélevé de solution de départ

$C_f$  = concentration de substance dans la solution finale, après dilution

$V_f$  = volume de la solution finale, après dilution.

- ◆ Dans cette expérience, les dilutions ne sont que semi-quantitatives (mais de précision suffisante pour le but poursuivi). Lorsqu'une dilution précise est nécessaire, elle sera préparée dans de la verrerie adéquate ( fioles jaugées).

? 1. Calculer, à l'aide de l'équation de dilution et des paramètres expérimentaux connus (concentration de la solution mère, volumes prélevés, volumes finaux), les concentrations d'hydrogénophosphate de sodium dans les solutions témoins #1 et #2.

3. Introduire environ 10 ml des solutions témoins #1 et #2 dans deux éprouvettes (ce volume correspond dans les éprouvettes à une hauteur de 10 cm environ).

Introduire environ 10 ml d'eau déminéralisée dans une troisième éprouvette (cette éprouvette constitue le "**blanc**" de l'expérience).

Au moyen d'une pipette Pasteur, ajouter une vingtaine de gouttes de solution de molybdate d'ammonium dans chaque éprouvette puis agiter pour homogénéiser.

Ajouter dans chaque éprouvette une petite pointe de spatule d'acide ascorbique, puis agiter pour dissoudre ce solide et homogénéiser.

Noter les observations après 5 minutes de réaction. **Conserver ces trois solutions.**

- ◆ En solution, l'hydrogénophosphate de sodium se dissocie et libère des ions phosphates. Selon l'acidité du milieu, ces **ions phosphates** sont présents sous forme  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$  et/ou  $HPO_4^{2-}$ .

Les ions phosphates réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un composé de composition incertaine (structures possibles:  $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$  ou  $(NH_4)_3[P(Mo_{12}O_{40})]$  ou  $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ ).

Ce nouveau composé (l'acide molybdophosphorique, ou acide phosphomolybdique) réagit ensuite par oxydation-réduction avec l'acide ascorbique (vitamine C) pour former une substance de couleur bleue et de structure incertaine (probablement  $(MoO_2 \cdot 4MoO_3)_2 \cdot H_3PO_4$ ).

- ? 2. Discuter les observations et indiquer si l'intensité de la coloration observée dans les éprouvettes blanc, témoin #1 et témoin #2 suit une logique particulière.

## B. OBSERVATIONS AVANT CLARIFICATION DE L'EAU USEE

4. Homogénéiser vigoureusement l'eau usée et en prélever environ 10 ml dans une nouvelle éprouvette.

Au moyen d'une pipette Pasteur, ajouter une vingtaine de gouttes de solution de molybdate d'ammonium puis agiter pour homogénéiser.

Ajouter une petite pointe de spatule d'acide ascorbique, puis agiter pour dissoudre ce solide et homogénéiser.

Noter les observations après 5 minutes de réaction. **Conserver cette solution.**

- ◆ Les eaux usées contiennent une grande proportion de substances en suspension (particules, colloïdes, bactéries) et d'ions dissous indésirables (phosphates, métaux toxiques) qu'il est nécessaire d'extraire avant de relarguer ces eaux dans le milieu naturel (rivière, lac, océan).

Certaines particules n'ont pas une masse volumique suffisante pour sédimenter rapidement; elles restent en suspension et contribuent au trouble (turbidité) et à la coloration de l'eau usée.

Les phosphates et la plupart des autres ions indésirables sont présents dans les eaux usées sous forme d'ions dissous et d'ions liés aux matières en suspension.

- ? 3. En comparant les intensités de colorations dans toutes les éprouvettes, estimer la concentration approximative (en mol/l) d'ions phosphates dans l'eau usée avant clarification.

## C. CLARIFICATION DE L'EAU USEE PAR PRECIPITATION/FLOCCULATION

5. Homogénéiser vigoureusement l'eau usée et en prélever environ 100 ml dans un bécher de 250 ml.

Au moyen d'un pilon, broyer finement quelques fragments d'oxyde de calcium dans un mortier.

6. Avec une spatule, ajouter de l'oxyde de calcium broyé dans l'échantillon d'eau usée.

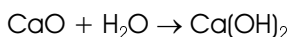
Agiter avec une baguette de verre, puis vérifier avec du papier indicateur de pH que cette solution est fortement basique ( $\text{pH} > 9$ ). Si ce n'est pas le cas, ajouter encore quelques fractions d'oxyde de calcium.

7. Tout en agitant l'échantillon d'eau usée, ajouter de la solution de sulfate d'aluminium et de potassium avec une pipette Pasteur, jusqu'à la formation d'un précipité blanchâtre, volumineux et gélatineux.

Si la solution n'est plus suffisamment basique en cours d'ajout, ajouter encore quelques fractions d'oxyde de calcium.

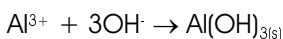
8. Agiter l'échantillon, puis laisser décanter la suspension durant 5 à 10 minutes, afin que les matières en suspension sédimentent totalement au fond du bécher.

♦ L'oxyde de calcium (chaux vive) s'hydrolyse dans l'eau pour produire de l'hydroxyde de calcium selon:



L'hydroxyde de calcium basifie la solution.

♦ En milieu basique, les ions aluminium  $\text{Al}^{3+}$  ajoutés précipitent selon:



La particularité de ce précipité est de former des particules qui se combinent entre elles pour former un gel de grande dimension. Ce gel piège les petites particules et les ions dissous présents dans l'eau usée; le mécanisme de précipitation/piégeage est appelé **floculation**.

? 4. Décrire les observations et indiquer le rôle du précipité volumineux sur les caractéristiques visuelles de l'échantillon d'eau usée.

#### D. OBSERVATIONS APRES CLARIFICATION DE L'EAU USEE

9. Après décantation de l'eau usée, prélever précautionneusement 10 ml du surnageant (la solution qui se trouve au-dessus du précipité) et introduire ce volume dans une nouvelle éprouvette.

Au moyen d'une pipette Pasteur, ajouter une vingtaine de gouttes de solution de molybdate d'ammonium puis agiter pour homogénéiser.

Ajouter une petite pointe de spatule d'acide ascorbique, puis agiter pour dissoudre ce solide et homogénéiser.

Noter les observations après 5 minutes de réaction.

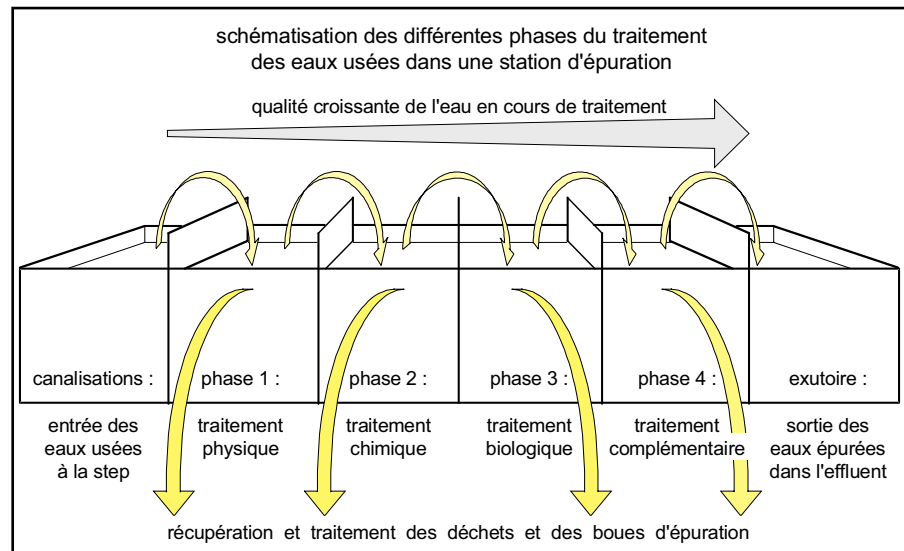
? 5. En comparant les intensités de colorations dans toutes les éprouvettes, estimer la concentration approximative d'ions phosphates dans l'eau usée après clarification.

? 6. A partir des concentrations en phosphates dans l'eau usée avant et après clarification, proposer un moyen de calculer l'efficacité de ce procédé de clarification pour l'élimination des phosphates.

♦ Les opérations de traitement généralement utilisées dans les stations d'épuration des eaux usées (voir la figure à la page suivante), sont brièvement résumées ci-dessous:

♦ **Phase 1, traitements mécaniques:** élimination des objets solides (dégrillage), ainsi que des substances de densité élevée (dessablage) et de densité faible (désuilage).

- ◆ **Phase 2, traitement chimique:** élimination des matières en suspension et piégeage de certains ions en solution par précipitation (floculation).
- ◆ **Phase 3, traitement biologique:** élimination des matières organiques biodégradables par action de bactéries en milieu oxygéné.
- ◆ **Phase 4, traitements complémentaires éventuels:** selon les cas, des traitements chimiques, biologiques ou couplés sont appliqués à l'eau avant son rejet dans l'exutoire.



- ◆ Les stations d'épuration conventionnelles utilisent le principe de floculation abordé dans cette expérience pour éliminer les matières en suspension difficilement sédimentables et surtout les phosphates présents dans les eaux usées.  
Les sels d'aluminium sont parfois utilisés en combinaison avec des polymères organiques complexes pour accroître l'efficacité de la clarification.  
Des sels de fer sont aussi largement employés, mais les eaux clarifiées peuvent alors présenter une coloration jaunâtre indésirable.  
La basification par la chaux vive  $\text{CaO}$  permet de précipiter les ions métalliques susceptibles d'être présents sous forme libre dans l'eau usée.
- ◆ L'élimination des phosphates lors du traitement des eaux usées contribue largement à la diminution de l'**eutrophisation** des milieux aquatiques.  
L'eutrophisation est le mécanisme par lequel la production d'algues (photosynthèse) dans une eau naturelle est favorisée par un apport important d'éléments nutritifs.  
Les éléments nutritifs néfastes pour l'environnement sont principalement les ions nitrates (utilisation extensive d'engrais sur les sols cultivables) et les ions phosphates (excréments humains et animaux, agriculture, industrie).

#### RECUPERATION ET NETTOYAGE

Vider les échantillons d'eau usée avant et après clarification dans l'évier sous fort courant d'eau. Laver la verrerie utilisée à l'eau, puis la rincer à l'eau déminéralisée.

Récupérer les pipettes Pasteur utilisées dans la poubelle pour verre usagé.

## PREPARATION

**Expérience pour un groupe de 2 étudiants.****1. Solution d'hydrogénophosphate de sodium 0.01 M:**

Pour 100 ml de solution (suffisant pour environ 50 groupes), peser 0.36 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 100 ml avec de l'eau déminéralisée.

**2. Solution de sulfate d'aluminium et de potassium 0.1 M:**

Pour 1000 ml (suffisant pour environ 20-30 groupes), peser 47 g  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , dissoudre dans de l'eau déminéralisée et compléter à 1000 ml avec de l'eau déminéralisée.

**3. Solution de molybdate d'ammonium 0.02 M dans l'acide sulfurique  $\approx 7\text{M}$ :**

Pour environ 250 ml (suffisant pour environ 20 groupes), préparer les réactifs suivants:

Réactif A: Peser 6-6.5 g  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et dissoudre dans 50-60 ml d'eau déminéralisée.

Réactif B: **En portant des lunettes de sécurité**, ajouter lentement 95-100 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré (98%, 18.8 M) dans 95-100 ml d'eau déminéralisée; agiter pour homogénéiser et laisser refroidir à température ambiante.

Solution finale: Ajouter lentement le réactif A au réactif B à température ambiante; cette solution est stable durant 1 mois si elle est conservée à 4 °C entre les usages.

Alternative: A la place de cette solution et de l'acide ascorbique, il est possible d'utiliser des gélules de réactif en poudre, prêtes à l'emploi, contenant le molybdate d'ammonium, l'acide ascorbique et un acide minéral (1 gélule par échantillon; prix:  $\approx$  CHF 1.-/gélule); gélules Hach-PhosVer3 (code 2125-99) pour colorimétrie, disponibles auprès de la maison Imeth A.G. (Wetzikon-Zürich).

**4. Oxyde de calcium:**

Utiliser tels quels les fragments de CaO ou les broyer préalablement.

**5. Acide ascorbique:**

Utiliser tel quel l'acide ascorbique (vitamine C); la qualité de l'acide ascorbique n'est pas déterminante.

Ne pas utiliser d'acide ascorbique si les gélules Hach-PhosVer3 sont utilisées.

**6. "Eau usée":**

Il est recommandé de **ne pas travailler avec une eau usée réelle** (présence de substances toxiques, bactéries, virus, odeurs incommodes).

"Eau usée" simulée: L'"eau usée" est préparée en broyant environ 4-5 g de terre dans un mortier pour obtenir une poudre la plus fine possible. Cette poudre est ensuite introduite dans environ 1000 ml d'eau. Laisser décanter la suspension pour éliminer les fragments grossiers et récupérer le surnageant sans le filtrer (afin que la suspension conserve une turbidité importante).

Evaluation de l'"eau usée": Il est nécessaire de tester semi-quantitativement la présence des phosphates dans cette suspension, avant utilisation pour l'expérience; les phosphates dans la suspension doivent produire une coloration proche de celle obtenue pour la solution témoin #2 ( $[\text{PO}_4] \approx 10^{-4} \text{ M}$ ).

Si la coloration de l'"eau usée" est trop faible: Ajouter de petites fractions de la solution d'hydrogénophosphate de sodium 0.01 M jusqu'à obtention de la coloration voulue.

Si la coloration de l'"eau usée" est trop élevée: Diluer la suspension jusqu'à obtention de la coloration voulue; si la dilution est trop élevée, la suspension perd sa turbidité et il est préférable d'utiliser un autre échantillon de terre.

**7. Matériel nécessaire pour un groupe de 2 étudiants:**

2 béchers de 100 ml  
 1 bécher de 250 ml  
 5 éprouvettes  
 1 porte-épipettes  
 1 pipette graduée de 1 ml  
 1 mortier avec pilon  
 1 baguette de verre  
 1 spatule  
 1 propipette  
 10 pipettes Pasteur avec tétine  
 1 rouleau de papier indicateur de pH

**8. Durée de l'expérience:**

Environ 60 min de manipulations.

## DISCUSSION

- ? 1. Calculer, à l'aide de l'équation de dilution et des paramètres expérimentaux connus (concentration de la solution mère, volumes prélevés, volumes finaux), les concentrations d'hydrogénophosphate de sodium dans les solutions témoins #1 et #2.

La solution initiale (solution mère) contient  $10^{-2}$  M de phosphates.

La solution témoin #1 est obtenue en diluant 0.5 ml de solution mère dans 50 ml; le facteur de dilution est donc de  $(50 \text{ ml}) / (0.5 \text{ ml}) = 100\times$ . La concentration en phosphates dans cette solution est donnée par l'expression:

$$C_2 = (C_1 \cdot V_1) / V_2 = (10^{-2} \text{ M} \cdot 0.5 \text{ ml}) / (50 \text{ ml}) = 10^{-4} \text{ M} (= 0.1 \text{ mM} = 100 \text{ } \mu\text{M}).$$

La solution témoin #2 est obtenue en diluant 0.5 ml de solution témoin #1 dans 50 ml; le facteur de dilution est de  $(50 \text{ ml}) / (0.5 \text{ ml}) = 100\times$ . La concentration en phosphates dans cette solution est donnée par l'expression:

$$C_2 = (C_1 \cdot V_1) / V_2 = (10^{-4} \text{ M} \cdot 0.5 \text{ ml}) / (50 \text{ ml}) = 10^{-6} \text{ M} (= 1 \text{ } \mu\text{M}).$$

- ? 2. Discuter les observations et indiquer si l'intensité de la coloration observée dans les éprouvettes blanc, témoin #1 et témoin #2 suit une logique particulière.

L'éprouvette contenant le blanc ne présente aucune coloration puisque les phosphates sont absents (pour autant qu'il n'y ait pas de contamination).

Le témoin #1 présente une coloration bleue intense, indiquant qu'une réaction a eu lieu entre les réactifs ajoutés (molybdate d'ammonium acidifié et acide ascorbique) et les phosphates en concentration élevée ( $10^{-4}$  M).

Le témoin #2 présente une faible coloration bleutée, qui indique qu'une réaction a eu lieu entre les réactifs ajoutés et les phosphates présents en faible concentration ( $10^{-6}$  M).

À vue d'œil, l'intensité de coloration suit une progression logique: plus la solution contient des phosphates, plus elle est colorée. Il n'est cependant pas possible de quantifier visuellement cette intensité de coloration. En revanche, on peut démontrer, par mesure spectrophotométrique, que l'intensité de coloration est reliée à la concentration de l'espèce colorée selon l'expression suivante:

$$\log_{10}(I_0/I) = \epsilon_{\lambda} \cdot L \cdot [\text{espèce colorée}] \quad (\text{loi de Lambert-beer})$$

Dans cette expression,  $I_0$  = intensité du faisceau de mesure avant de traverser la solution à mesurer,  $I$  = intensité du faisceau de mesure après avoir traversé la solution à mesurer,  $\epsilon_{\lambda}$  [ $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$ ] = coefficient d'extinction molaire

de l'espèce colorée à la longueur d'onde à laquelle la mesure spectrophotométrique est effectuée (paramètre caractéristique de l'espèce),  $L$  [cm] = longueur de solution traversée par le faisceau de mesure, [espèce colorée] [mol/l] = concentration de l'espèce colorée dans la solution mesurée.

- ? **3. En comparant les intensités de colorations dans toutes les éprouvettes, estimer la concentration approximative (en mol/l) d'ions phosphates dans l'eau usée avant clarification.**

A vue d'oeil, la forte intensité de coloration dans l'eau usée avant clarification correspond approximativement à l'intensité observée pour l'éprouvette contenant la solution témoin #1. La concentration estimée de phosphates dans l'eau usée brute est par conséquent dans l'ordre de grandeur de  $10^{-4}$  M. Il est toutefois à noter que cette estimation est très grossière (erreurs sur la dilution imprécise des solutions témoins dans des béchers, estimation visuelle de l'intensité de coloration, évolution de l'intensité de coloration en fonction du temps). Une erreur d'estimation d'un facteur 2-5 sur la concentration est tout à fait envisageable.

- ? **4. Décrire les observations et indiquer le rôle du précipité volumineux sur les caractéristiques visuelles de l'échantillon d'eau usée.**

Le précipité d'hydroxyde d'aluminium forme des particules de grandes dimensions, qui coagulent entre elles. Le gel résultant sédimente rapidement au fond du bécher, en entraînant les petites particules de l'eau usée et en adsorbant de nombreux ions dissous (toxiques ou non), dont les phosphates. Le rôle de ce précipité est donc d'accélérer la sédimentation des particules fines et de piéger des substances dissoutes indésirables. L'effet du précipité sur la vitesse de sédimentation est observable visuellement, car la solution après décantation est nettement moins turbide qu'avant la précipitation. En revanche, il n'est pas possible de constater visuellement que le précipité piège des substances dissoutes.

- ? **5. En comparant les intensités de colorations dans toutes les éprouvettes, estimer la concentration approximative d'ions phosphates dans l'eau usée après clarification.**

A vue d'oeil, la faible intensité de coloration dans l'eau usée après coloration correspond approximativement à l'intensité observée pour l'éprouvette contenant la solution témoin #2. La concentration estimée de phosphates dans l'eau usée brute est par conséquent dans l'ordre de grandeur de  $10^{-6}$  M. Comme pour l'échantillon avant clarification, une erreur d'estimation d'un facteur 2-5 sur la concentration est tout à fait envisageable.

- ? **6. A partir des concentrations en phosphates dans l'eau usée avant et après clarification, proposer un moyen de calculer l'efficacité de ce procédé de clarification pour l'élimination des phosphates.**

Si l'on considère que les intensités de coloration avant et après clarification correspondent approximativement à des solutions contenant  $10^{-4}$  M, respectivement  $10^{-6}$  M de phosphates, l'efficacité du procédé peut être déterminée selon les expressions suivantes:

$$[\text{PO}_4]_{\text{éliminés}} = [[\text{PO}_4]_{\text{avant}} - [\text{PO}_4]_{\text{après}}] \approx 10^{-4}\text{M} - 10^{-6}\text{M} \approx 0,99 \cdot 10^{-4}\text{M}$$

$$\text{Efficacité [\%]} = 100 \cdot [\text{PO}_4]_{\text{éliminés}} / [\text{PO}_4]_{\text{avant}} \approx 100 \cdot 0,99 \cdot 10^{-4}\text{M} / 10^{-4}\text{M} \approx 99 \%$$

Dans une station d'épuration conventionnelle, l'efficacité d'élimination des phosphates est de l'ordre de 90 %, mais peut atteindre 99 % dans les installations particulièrement performantes (stations d'épuration à biologie fixée).