



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE METZ  
U.F.R. Sci.F.A.  
Laboratoire d'Electrochimie des  
Matériaux

Ecole Doctorale SESAMES

UMR CNRS 75-55

UNIVERSITÉ DE METZ S.C.D.	
N° inv.	20030775
Cote	S/1303/26
Loc.	

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Chimie Minérale et Analytique)

par

Franck PENELIAU

BIBLIOTHEQUE UNIVERSITAIRE DE METZ



031 520661 2

**LES CARBOXYLATES DE SODIUM : REACTIFS  
DE PRECIPITATION SELECTIVE DES  
CATIONS METALLIQUES CONTENUS DANS  
LES EFFLUENTS LIQUIDES**

Soutenance publique prévue le 06 Mai 2003 devant la commission  
d'examen

**Membres du jury**

**Rapporteurs :** G. DURAND, Professeur (Ecole Centrale de Paris)

A. VAN LIERDE, Professeur (Université Catholique de Louvain)

**Examineurs :** J. STEINMETZ, Professeur (Université Henri Poincaré)

F. TEDJAR, Docteur ès Sciences (Directeur Général de RECUPYL S.A.)

J.M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)

E. MEUX, Maître de Conférences (Université de Metz)

UNIVERSITE DE METZ  
U.F.R. Sci.F.A.  
Laboratoire d'Electrochimie des  
Matériaux

Ecole Doctorale SESAMES

UNIVERSITE DE METZ UMR 5735	
N° Inv.	2003 077 S
Cote	S/M 03/20
Loc.	

THESE

Présentée devant l'Université de Metz pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de METZ

(Mention Chimie Minérale et Analytique)

par

Franck PENELIAU

**LES CARBOXYLATES DE SODIUM : REACTIFS  
DE PRECIPITATION SELECTIVE DES  
CATIONS METALLIQUES CONTENUS DANS  
LES EFFLUENTS LIQUIDES**

Soutenance publique prévue le 06 Mai 2003 devant la commission  
d'examen

**Membres du jury**

**Rapporteurs :** G. DURAND, Professeur (Ecole Centrale de Paris)

A. VAN LIERDE, Professeur (Université Catholique de Louvain)

**Examineurs :** J. STEINMETZ, Professeur (Université Henri Poincaré)

F. TEDJAR, Docteur ès Sciences (Directeur Général de RECUPYL S.A.)

J.M. LECUIRE, Professeur (Université de Metz)

E. MEUX, Maître de Conférences (Université de Metz)

*A mes parents*

*A Sandrine*

*A mes frères et sœur*

## Remerciements

*J'aimerais profiter de ces quelques lignes pour remercier le Professeur J.M. LECUIRE, ancien directeur du L.E.M. et aujourd'hui professeur émérite, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe et m'avoir permis de découvrir le monde de la recherche.*

*Je remercie vivement Monsieur J. STEINMETZ, Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy, d'avoir présidé le jury.*

*Je suis très honoré que les professeurs G. DURAND, de l'Ecole Centrale de Paris, et A. VAN LIERDE, de l'Université Catholique de Louvain, se soient intéressés à mon travail et aient accepté la douloureuse tâche de rapporteurs, malgré le peu de temps qui leur était imparti pour juger ce travail.*

*J'adresse mes remerciements à Monsieur F. TEDJAR, Directeur Général de RECUPYL S.A., qui a bien voulu faire partie de ce jury.*

*Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Eric MEUX qui m'a permis d'intégrer cette équipe de recherche et qui a encadré cette thèse. Ses compétences, son aide et les conseils qu'il m'a prodigué m'ont permis de réaliser ces travaux de thèse dans les meilleures conditions. Et plus que toute autre chose, son sens inné des relations humaines et la confiance qu'il a su m'accorder ont sans nul doute contribué à faire naître cette précieuse amitié.*

*J'adresse également mes remerciements aux autres membres du laboratoire, Clotilde BOULANGER, Nicolas STEIN et Sébastien DILIBERTO, qui ont apporté à cette équipe, au-delà des relations professionnelles, un souffle de vie et une amitié, partagée me semble-t-il par tous, qui font de ce laboratoire un lieu de convivialité.*

*Comment remercier les membres du laboratoire sans penser à ceux qui ont largement contribué à rendre ces années de thèse enrichissantes et agréables. Les mots ne sauraient décrire les moments passés ensemble, dans la joie ou dans la détresse, ni même*

*les sentiments et les relations nés de ces rencontres. Je pense en premier lieu à mes camarades de thèse et de DEA qui ont grandement participé à la convivialité et à la vie du laboratoire : Spiff, Zainhia , Doriane, Franz et les autres, sans oublier ceux des laboratoires voisins : Dan et Julien.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Steph qui, dans mon quotidien besogneux, a toujours été disponible pour m'offrir son aide ou pour m'apporter un peu de réconfort par le biais de nos discussions, notamment lors de la rédaction.*

*Je n'oublierai jamais mes amis Boon et Nath auxquels je décernerai une mention spéciale. Ils ont tous deux été mes compagnons de route (et de déroute parfois), et m'ont apporté énormément de choses, tant au niveau scientifique qu'au niveau des relations humaines, bien plus que je ne pourrais jamais leur donner. J'espère profondément que cette amitié perdurera et que rien ne pourra l'entacher.*

*J'achèverai ces remerciements en exprimant toute ma reconnaissance et mon affection à mes frères et sœur qui m'ont toujours encouragé durant ces longues années.*

*Je ne peux qu'être éternellement reconnaissant à Sandrine qui, depuis que je la connais, a su faire éclater au grand jour cette confiance depuis trop longtemps étouffée en moi. Par son amour, sa patience et parfois son dévouement, elle m' a toujours soutenu durant ces trois dernières années. Elle a été, est et demeurera à jamais le rayon de soleil dont j'avais besoin pour éclairer ce cœur resté trop longtemps obscurci.*

*Enfin, je tiens à féliciter mes parents d'avoir porté chacun de leurs enfants aussi loin qu'ils l'ont pu. Sans leur soutien moral et financier, au détriment du confort de leur propre vie parfois, ils ont su nous guider au travers de nos aspirations, et ce malgré les épreuves et les échecs de la vie. J'espère qu'ils sont aussi fiers de moi que je le suis d'eux. Cette thèse est la leur.*

*« C'est ainsi que [...] je me suis exposé à la censure dans cet âge caustique. Si j'ai été à la hauteur de mon sujet, c'est à mon lecteur éclairé à en juger : quoi qu'il en soit, j'espère au moins que ma tentative encouragera quelque plume habile à le traiter avec plus de succès. »*

**Jonathan Swift**

**Irréfutable "Essai" sur les Facultés de l'Ame**



# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE 1 – Bilan des méthodes de précipitation des métaux contenus dans les effluents liquides</b>	5
<b>Introduction</b>	6
<b>I – Techniques de précipitation utilisées industriellement</b>	7
1) <i>Précipitation des hydroxydes métalliques</i>	7
2) <i>Précipitation des carbonates métalliques</i>	10
3) <i>Précipitation des sulfures métalliques</i>	13
<b>A) Composés minéraux</b>	13
a) Sulfures alcalins	13
b) Polysulfures	16
<b>B) Composés organiques</b>	17
a) Trimercapto-s-triazine	17
b) Autres sulfures organiques de la famille des mercaptans	18
c) Diméthylthiocarbamate de sodium	19
<b>II – Réactifs de précipitation étudiés au stade recherche et développement</b>	20
1) <i>Thiocarbonate de sodium</i>	20
2) <i>2,6-pyridinediamidoéthanethiol</i>	22
3) <i>1,3-benzènediamidoéthanethiol</i>	23
4) <i>Diisobutyldithiophosphate de sodium</i>	25
5) <i>Précipitation par ferritisation</i>	25
6) <i>Réactif à base de silicates</i>	29
7) <i>Di-(n-octyl)-phosphate de sodium</i>	30
8) <i>Précipitation utilisant des ferrates alcalins</i>	31
9) <i>Décanoate de sodium</i>	33
<b>Conclusion</b>	33
<b>CHAPITRE 2 – Acides carboxyliques et carboxylates métalliques : propriétés physico-chimiques et applications</b>	36
<b>I – Présentation générale</b>	37

1) <i>Origine naturelle</i>	37
2) <i>Synthèse organique</i>	39
3) <i>Synthèse bactérienne</i>	40
<b>II – Propriétés physico-chimiques</b>	40
1) <i>Structure</i>	40
2) <i>Propriétés physico-chimiques</i>	41
A) <b>Amphiphilie</b>	41
B) <b>Etat physique</b>	42
C) <b>Solubilité</b>	42
<b>III – Propriétés thermiques</b>	45
<b>IV – Principales utilisations</b>	48
1) <i>Applications industrielles</i>	48
2) <i>Utilisation de carboxylates dans le secteur de la gestion de déchets</i>	52
<b>V – Objectif de l'étude et choix des réactifs</b>	52
<b>CHAPITRE 3 – Méthodes expérimentales</b>	55
<b>I – Produits utilisés</b>	56
1) <i>Acides carboxyliques</i>	56
2) <i>Préparation des solutions</i>	56
<b>II – Méthodes d'analyses des cations</b>	58
1) <i>Spectrométrie d'absorption atomique</i>	58
2) <i>Spectrophotométrie Visible</i>	59
<b>III – Dosages pHmétriques</b>	59
<b>IV – Analyse radiocristallographique</b>	60
<b>V – Analyse thermique</b>	60
1) <i>Analyse thermogravimétrique</i>	60
2) <i>Pyrolyse en flash couplée à un chromatographe en phase gazeuse et à un détecteur de spectrométrie de masse</i>	61
<b>CHAPITRE 4 – Préparation et caractérisations des carboxylates métalliques</b>	62
<b>Introduction</b>	63
<b>I – Réactifs de précipitation : les carboxylates de sodium</b>	63
1) <i>Préparation des solutions</i>	63
2) <i>Mode de contrôle</i>	65
3) <i>Solubilité des carboxylates de sodium</i>	69

<b>A) Conditions expérimentales</b>	69
<b>B) Résultats et discussion</b>	70
4) <i>Conclusion</i>	70
<b>II – Réactions de précipitation des métaux à partir de solutions de carboxylates</b>	71
1) <i>Introduction</i>	71
2) <i>Protocole de précipitation des carboxylates métalliques</i>	71
<b>A) Réactifs</b>	71
<b>B) Mode opératoire</b>	71
<b>C) Discussions</b>	72
3) <i>Suivis potentiométriques des réactions de précipitation</i>	74
<b>A) Approche du phénomène</b>	74
1) Suivi potentiométrique de la précipitation d'un cation métallique par une électrode de même nature	74
2) Suivi potentiométrique de la précipitation d'un cation métallique $M_1^{n+}$ par une électrode d'un métal $M_2$	75
<b>B) Protocole opératoire</b>	76
<b>C) Résultats et discussion</b>	77
<b>D) Conclusion</b>	77
4) <i>Suivis pHmétriques des réactions de précipitation</i>	77
<b>A) Approche du phénomène</b>	78
<b>B) Protocole opératoire</b>	79
<b>C) Allure et exploitation des courbes</b>	79
a) Précipitation de $Zn^{2+}$	79
b) Précipitation de $Ni^{2+}$	81
c) Précipitation de $Fe^{3+}$	83
d) Précipitation de $Fe^{2+}$	86
e) Précipitation de $Cr^{3+}$	87
f) Précipitation de $Pb^{2+}$	89
g) Précipitation de $Cu^{2+}$	91
5) <i>Conclusion</i>	93
<b>III – Etude des solides formés</b>	93
1) <i>Introduction</i>	93
2) <i>Protocole opératoire</i>	94
3) <i>Allure et exploitation des courbes</i>	95
<b>A) Carboxylates de zinc</b>	95

<b>B) Carboxylates de nickel</b>	97
<b>C) Carboxylates de fer(III)</b>	98
<b>D) Carboxylates de chrome(III)</b>	100
<b>E) Carboxylates de plomb</b>	101
4) <i>Conclusion</i>	102
<b>IV – Analyse minéralogique des carboxylates métalliques préparés</b>	103
1) <i>Introduction</i>	103
2) <i>Carboxylates de zinc</i>	103
3) <i>Carboxylates de nickel</i>	105
4) <i>Carboxylates de fer(III)</i>	105
5) <i>Carboxylates de chrome(III)</i>	108
6) <i>Carboxylates de plomb</i>	108
7) <i>Carboxylates de cuivre</i>	110
8) <i>Conclusion</i>	112
<b>V – Solubilité des carboxylates métalliques</b>	113
1) <i>Introduction</i>	113
2) <i>Détermination de la solubilité de différents carboxylates métalliques</i>	113
<b>A) Choix de la méthode</b>	113
<b>B) Protocole opératoire</b>	114
<b>C) Résultats expérimentaux</b>	115
3) <i>Solubilité conditionnelle des carboxylates métalliques en fonction du pH</i>	116
<b>A) Solubilité conditionnelle des hydroxydes métalliques</b>	116
<b>B) Solubilité conditionnelle des carboxylates métalliques</b>	120
<b>Conclusion</b>	125

**CHAPITRE 5 – Etude de la séparation  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Zn}^{\text{II}}$  par précipitation sélective du nonanoate de fer(III)** 127

<b>Introduction</b>	128
<b>I – Prévision de la séparation <math>\text{Fe}^{\text{III}}</math>-<math>\text{Zn}^{\text{II}}</math></b>	129
1) <i>Introduction</i>	129
2) <i>Approche théorique</i>	129
3) <i>Suivi des réactions de précipitation</i>	130
<b>A) Conditions expérimentales</b>	130
<b>B) Allure et exploitation de la courbe</b>	131
4) <i>Conclusion</i>	133

<b>II – Etude de la sélectivité de la séparation</b>	134
1) <i>Introduction</i>	134
2) <i>Protocole opératoire</i>	134
3) <i>Résultats et discussion</i>	136
<b>A) Influence de l'acidité libre</b>	136
a) Suivis pHmétriques	136
b) Contrôle de la sélectivité de la précipitation	138
<b>B) Influence de la vitesse d'addition du réactif</b>	142
<b>C) Influence du rapport molaire Fe/Zn</b>	143
4) <i>Conclusion</i>	145
<b>III – Protocole de gestion et de valorisation du nonanoate de fer(III)</b>	146
1) <i>Introduction</i>	146
2) <i>Traitement hydrométallurgique</i>	146
<b>A) Introduction</b>	146
<b>B) Protocole opératoire</b>	148
<b>C) Résultats et discussion</b>	148
a) Analyse de la solution de nonanoate de sodium	148
b) Analyse du solide formé	150
<b>D) Conclusion</b>	151
3) <i>Traitement pyrométallurgique</i>	151
<b>A) Introduction</b>	151
<b>B) Protocole opératoire</b>	152
<b>C) Résultats et discussion</b>	152
a) Dégradation sur bec bunsen	152
b) Analyse thermogravimétrique	153
c) Analyse par Py-GC-MS	155
<b>D) Conclusion</b>	155
<b>IV – Extrapolation à la séparation des cations d'un mélange Fe<sup>III</sup>-Ni<sup>II</sup>-Cr<sup>III</sup></b>	156
1) <i>Introduction</i>	156
2) <i>Etablissement du diagramme de solubilité conditionnelle</i>	157
3) <i>Suivi des réactions de précipitation</i>	158
<b>A) Protocole opératoire</b>	158
<b>B) Allure et exploitation de la courbe</b>	158
<b>C) Conclusion</b>	159
4) <i>Etude de la séparation des cations du mélange</i>	159

<b>A) Introduction</b>	159
<b>B) Protocole opératoire</b>	159
<b>C) Résultats et discussion</b>	161
<b>D) Conclusion</b>	161
<b>Conclusion</b>	162
<b>CHAPITRE 6 – Etude de la séparation <math>Zn^{II}</math>-<math>Ni^{II}</math> par précipitation sélective du</b>	<b>165</b>
<b>décanoate de zinc</b>	
<b>Introduction</b>	166
<b>I – Choix du réactif de précipitation</b>	167
<b>II – Aspect théorique de la séparation</b>	168
<b>III – Suivi des réactions de précipitation</b>	170
1) <i>Conditions expérimentales</i>	170
2) <i>Allure et exploitation de la courbe</i>	170
3) <i>Conclusion</i>	172
<b>IV – Etude de la sélectivité de la séparation des cations du mélange</b>	173
1) <i>Introduction</i>	173
2) <i>Protocole opératoire</i>	173
3) <i>Résultats et discussion</i>	175
<b>A) Mélange à faibles teneurs en zinc et en nickel</b>	175
<b>B) Mélange à fortes teneurs en zinc et en nickel</b>	178
4) <i>Conclusion</i>	179
<b>V – Protocole de gestion et de valorisation du décanoate de zinc(II)</b>	180
1) <i>Introduction</i>	180
2) <i>Protocole opératoire</i>	182
3) <i>Résultats et discussion</i>	182
<b>A) Analyse du filtrat</b>	182
<b>B) Analyse du solide formé</b>	182
<b>C) Conclusion</b>	183
<b>Conclusion</b>	183
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	186
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	190

<b>ANNEXES</b>	206
<i>Annexe 1 : valeurs de <math>pK_s</math> des hydroxydes métalliques</i>	207
<i>Annexe 2 : valeurs de <math>pK_s</math> des carbonates métalliques</i>	208
<i>Annexe 3 : valeurs de <math>pK_s</math> des sulfures métalliques</i>	209
<i>Annexe 4 : synoptique du procédé de traitement d'un mélange <math>Fe^{2+}</math>-<math>Zn^{2+}</math> par les polysulfures</i>	210
<i>Annexe 5 : structures moléculaires théoriques métal-DTPY et métal-BDETH<sub>2</sub></i>	211
<i>Annexe 6 : formules et noms de divers acides carboxyliques</i>	212
<i>Annexe 7 : spectres de masse des gaz de décomposition de <math>Fe(C_9)_3</math></i>	214
<b>INDEX DES FIGURES</b>	216
<b>INDEX DES TABLEAUX</b>	220



# *INTRODUCTION*



Le travail développé s'inscrit dans l'une des thématiques de recherche du Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM) à Metz, concernant la recherche de protocoles chimiques et électrochimiques pour la gestion de déchets industriels. Elle concerne plus particulièrement la récupération et la valorisation des métaux contenus dans des effluents industriels liquides.

Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur la recherche et la mise au point de nouveaux protocoles de séparation de métaux lourds en solution aqueuse, en s'appuyant sur les phénomènes de précipitation.

Le monde industriel, du fait du développement croissant de son activité, génère de plus en plus de déchets, aussi nombreux que variés, dans lesquels se concentrent les métaux lourds. Les industriels se trouvent confrontés au problème de gestion de ces effluents contenant ces polluants toxiques, d'autant plus que, du point de vue législatif, ils en sont les « propriétaires » tant que ces déchets n'ont pas été recyclés ou éliminés.

La toxicité d'un métal est directement liée à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état de trace, la plupart des métaux ne présente pas de danger particulier pour les espèces animales et végétales puisqu'ils sont en fait indispensables à la vie. Par contre, le caractère dangereux (ou toxique) des métaux vis-à-vis des systèmes vivants s'exprime dès lors qu'ils sont présents à de faibles teneurs, provoquant leur accumulation et leur concentration dans les organismes biologiques au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques, d'autant qu'ils ne sont pas dégradables au cours du temps.

Depuis une trentaine d'années, différents organismes et gouvernements nationaux, européens et internationaux, ont instauré des normes environnementales pour protéger la qualité des eaux de surface et des nappes phréatiques, des métaux polluants tels que l'arsenic, le cadmium, le chrome, le cuivre, le mercure, le nickel, le plomb, le zinc, etc... De ce fait, l'adoption de directives et de lois concernant la gestion des déchets industriels (et plus particulièrement ceux dits spéciaux) se succède tant au niveau national qu'au niveau européen, définissant clairement ce qu'est un déchet (loi n°75-633 du 15 Juillet 1975) :

*« Est un déchet au sens de la présente loi, tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon » [1].*

La loi du 13 Juillet 1992 vient compléter l'arsenal législatif en matière de déchets ultimes.

*« Est ultime au sens de la présente loi un déchet, résultant ou non du traitement d'un déchet, qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment, notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux ». [2]*

Les métaux lourds représentant un réel danger pour l'Homme et son environnement, il est nécessaire de traiter les effluents afin d'en retirer le caractère toxique avant de les rejeter, c'est-à-dire d'éliminer ou de récupérer les métaux (sous une forme ou une autre) qui sont ensuite stockés en Centres de Stockage de Classe I, installations spécialisées d'élimination des déchets par enfouissement.

Les réglementations en matière de gestion de déchets sont de plus en plus précises et de plus en plus strictes, conduisant à l'établissement de normes, tant du point de vue du stockage que du point de vue des rejets. La loi de Juillet 1992 impose ainsi de nouvelles contraintes aux Centres de Stockage.

*« A compter du 1<sup>er</sup> Juillet 2002, les installations d'élimination des déchets par stockage ne seront autorisées à accueillir que des déchets ultimes ». [2]*

Cette disposition aura pour incidence d'alourdir le bilan financier des entreprises génératrices de déchets. Mais elle a également pour but d'encourager au maximum la valorisation-matière en mettant l'accent sur la nécessité de développer les filières de valorisation et par conséquent de diminuer le stockage des déchets.

Le but de nos travaux est de traiter des déchets liquides à leur source, en substituant à la précipitation globale, notamment des hydroxydes métalliques, une précipitation sélective des différents métaux présents dans les effluents. Le premier objectif concerne bien évidemment la protection de l'environnement qui se traduit par le respect des normes pour les effluents traités et l'abandon de la politique de stockage. Cela passe par la recherche de nouveaux réactifs chimiques qui doivent être bon marché et faire appel à des techniques de séparation simples à mettre en œuvre afin de ne pas augmenter le coût du traitement.

Le deuxième objectif est de privilégier la valorisation-matière, de sorte que chacun des métaux récupérés puisse être recyclé vers des filières d'utilisation ou de production initiale. Le choix des réactifs s'est porté vers les carboxylates de sodium car ce sont des composés non

toxiques, biodégradables et bon marché. De plus, la possibilité de recycler le réactif en fait un atout majeur.

En bénéficiant de l'expérience acquise précédemment par le laboratoire en matière de mise au point de protocoles de séparation de métaux, notre effort s'est porté vers les réactions de précipitation.

Le premier chapitre de ce mémoire constitue un bilan des différentes méthodes de précipitation des cations métalliques contenus dans des effluents liquides, que ce soit au stade industriel ou au stade de la recherche et du développement.

Le chapitre II est consacré à la présentation des acides carboxyliques et carboxylates métalliques, ainsi qu'à leurs différentes utilisations, tant au niveau du laboratoire qu'au niveau industriel.

Les méthodes expérimentales sont exposées dans le chapitre III.

Le chapitre IV s'attache à présenter la synthèse des réactifs employés ainsi que leur mode de contrôle. La préparation des carboxylates métalliques et leur caractérisation y sont également décrites (étude chimique des solides formés, caractérisation radiocristallographique, solubilités).

Le chapitre V concerne l'étude de la séparation, par le nonanoate de sodium, des cations d'un mélange binaire contenant les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ . De plus, la gestion et la valorisation du gâteau de nonanoate de fer(III) sont abordées. Enfin, le protocole de traitement proposé est extrapolé au cas d'un mélange ternaire contenant les cations  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ .

Le chapitre VI est consacré à l'étude de la séparation des cations  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par le décanoate de sodium. La régénération du réactif y est également présentée.



# *CHAPITRE 1*

## *BILAN DES MÉTHODES DE PRÉCIPITATION DES MÉTAUX CONTENUS DANS LES EFFLUENTS LIQUIDES*



## INTRODUCTION

Dans le domaine des effluents industriels liquides engageant des rejets de métaux, les déchets peuvent être classés en deux catégories : d'une part les bains usés de procédés qui présentent des concentrations élevées en métaux ainsi qu'une forte acidité, d'autre part les eaux usées (rinçages morts, eaux de rinçage des sols) qui sont nettement moins concentrées en métaux lourds mais dont les volumes générés sont plus importants que les bains usés de procédés. Les déchets liquides présentent donc des caractéristiques très variables en ce qui concerne leurs teneurs en métaux lourds. Ils peuvent également contenir d'autres substances minérales et/ou organiques elles-mêmes sources de pollution. Il n'est par conséquent pas possible de tracer un profil type d'un effluent contenant des métaux.

Par ailleurs, la mise au point des protocoles de traitement doit tenir compte des normes de rejet établies par la législation. Ces normes de rejet correspondent à des concentrations limites maximales autorisées en métaux pour le rejet dans l'environnement. Elles ont été définies par l'arrêté du 26 Septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface [3], cet arrêté étant toujours en vigueur actuellement. Le Tableau I regroupe ces normes de rejet pour différents métaux et autres polluants. Notons qu'elles peuvent être « corrigées » pour durcissement par le biais d'arrêtés préfectoraux.

	Cr <sup>VI</sup>	Cr <sup>III</sup>	Cd	Ni	Cu	Zn	Fe	Al	Pb	Sn	MT
<b>Critères de rejet (mg/L)</b>	0,1	3,0	0,2	5,0	2,0	5,0	5,0	5,0	1,0	2,0	15,0
	MES	CN	F	P	Nitrites	DCO	HT	pH	Température		
<b>Critères de rejet (mg/L)</b>	30,0	0,1	15,0	10,0	1,0	150,0	5,0	6,5 à 9	< 30°C		

MT = métaux totaux      MES = matière en suspension      CN = cyanures

DCO = demande chimique en oxygène      HT = hydrocarbures totaux

**Tableau I : normes de rejet françaises relatives aux ateliers de traitement de surface.**

La difficulté à gérer des déchets liquides résulte en premier lieu de la multitude des sources de rejets et des quantités de déchets générées par des industries aussi nombreuses que variées. En

outre, les métaux sont quasiment omniprésents dans les effluents liquides issus de l'activité industrielle. Enfin, la diversité de ces métaux, la complexité des mécanismes chimiques et des effets toxiques dans lesquels ils sont impliqués, sont à l'origine de cette préoccupation majeure dans le domaine de la protection de l'environnement.

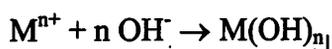
Toutes ces réglementations ont donné lieu, depuis les années 70, au développement de diverses techniques d'élimination et/ou de récupération des métaux. Nous ne nous intéresserons qu'au procédé de transfert liquide-solide, à savoir la précipitation. Elle est basée sur des mécanismes physico-chimiques de transfert d'un cation métallique en solution vers une phase solide [4], sans modifier le degré d'oxydation du métal lors du changement de phase. Cette opération implique toujours l'ajout d'un réactif de précipitation permettant ce passage de l'état liquide à l'état solide désiré. La récupération finale du métal conduit à la mise en place d'opérations de filtration, de décantation et/ou de flottation. Ces procédés de précipitation ont l'avantage d'être relativement simples à mettre en œuvre d'un point de vue technique, et très attrayants d'un point de vue économique. Par ailleurs, ils peuvent être applicables à de nombreuses unités de travail.

Ce chapitre est consacré à un état de l'art recensant les divers procédés de précipitation des métaux contenus dans les effluents liquides. On distingue les réactifs utilisés industriellement de ceux étudiés au stade de la recherche et du développement.

## ***I – Techniques de précipitation utilisées industriellement***

### ***1) Précipitation des hydroxydes métalliques***

Cette technique est la plus couramment utilisée pour la récupération des métaux en solution. Elle permet la neutralisation de l'acidité libre d'un effluent et la précipitation d'hydroxydes métalliques peu solubles selon la réaction :



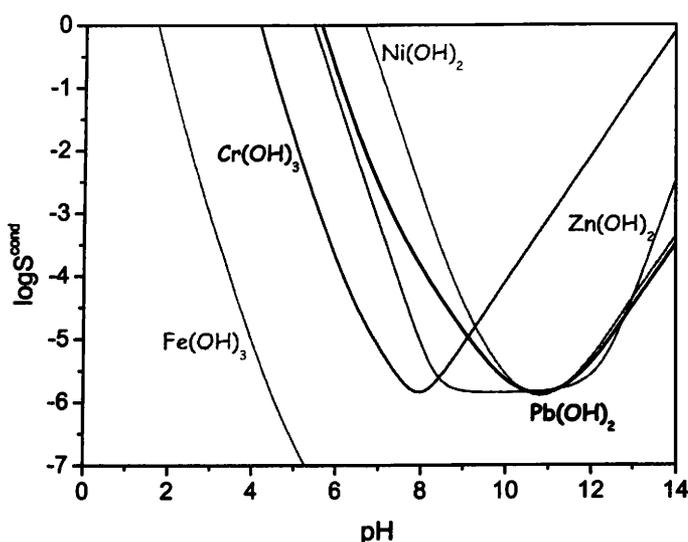
Les cations métalliques concernés par ce type de traitement sont  $Ag^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc... [5].

L'équilibre solide-solution obtenu dans la réaction se traduit par le produit de solubilité  $K_s$  d'un hydroxyde métallique. Il est représenté par la relation suivante :

$$[M^{n+}] \times [OH^-]^n = K_s = 10^{-pK_s}$$

L'Annexe 1 fournit quelques valeurs de  $pK_s$  [6] et de concentrations résiduelles pour différents hydroxydes métalliques. Notons que ces solubilités sont absolues, c'est-à-dire qu'elles résultent de calculs thermodynamiques sans tenir compte du pH, ni du caractère amphotère de certains hydroxydes. En effet, on distingue la solubilité absolue qui est la solubilité intrinsèque du composé, correspondant à la concentration d'une espèce chimique engagée dans un processus d'insolubilisation sous une seule forme, de la solubilité apparente ou conditionnelle qui est la concentration totale de toutes les formes acido-basiques et complexées de cette espèce en solution saturée.

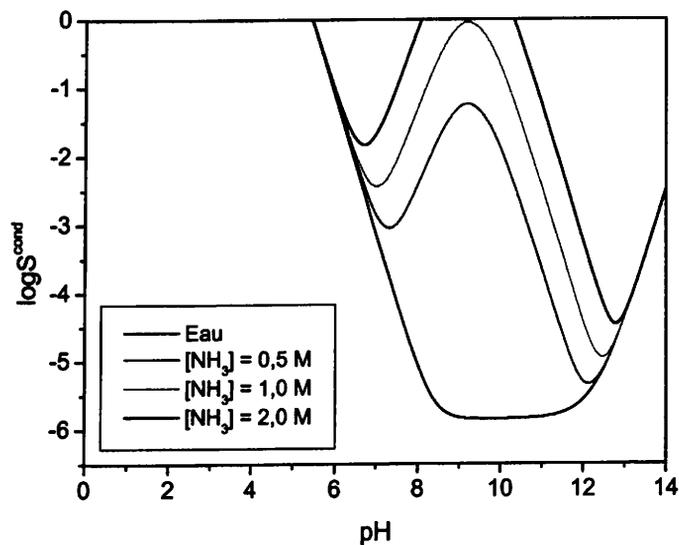
La Figure 1 représente les courbes de solubilité conditionnelle de différents hydroxydes métalliques. Elle illustre la manifestation du caractère amphotère de certains hydroxydes métalliques.



**Figure 1 : solubilité conditionnelle de différents hydroxydes métalliques.**

Le caractère amphotère de certains hydroxydes peut nécessiter plusieurs étapes de traitement à des pH différents de manière à éliminer la totalité des métaux en solution.

A ces problèmes liés au caractère amphotère de certains métaux s'ajoute la présence, dans les effluents industriels, d'agents complexants tels que les cyanures, l'EDTA, l'ammoniaque (en particulier dans les bains usagés de traitement de surface). Ces complexants déplacent les équilibres de solubilité et augmentent ainsi la concentration résiduelle en métal soluble. A titre d'exemple, la Figure 2 représente les courbes de solubilité conditionnelle de l'hydroxyde de zinc en fonction du pH, en absence et en présence d'ammoniaque et ce pour différentes concentrations en ligand.



**Figure 2 : solubilité conditionnelle de  $Zn(OH)_2$  en absence et en présence du ligand  $NH_3$ .**

Afin de diminuer la teneur en ces agents ou afin de les détruire, un pré-traitement de ce type d'effluent est alors requis en utilisant par exemple l'ozone, l'hypochlorite de sodium ou d'autres agents oxydants [7].

Ce type de précipitation par les hydroxydes est utilisé soit en tant que traitement de masse pour un abattement global des métaux, soit en tant que traitement dégrossisseur qui doit alors être suivi d'un traitement complémentaire de finition afin de respecter les normes de rejet en vigueur.

Les agents de précipitation les plus couramment utilisés sont la chaux  $Ca(OH)_2$  et la soude  $NaOH$ , avec une préférence pour la chaux qui reste le réactif le moins coûteux [5]. De plus,

celle-ci conduit généralement à des boues d'hydroxydes plus compactes et donc plus faciles à récupérer [4].

Néanmoins, les volumes importants de boues générés ainsi que les opérations de séchage ne permettent pas d'envisager leur recyclage. Les boues d'hydroxydes métalliques ainsi formées n'ont quasiment pas de valeur commerciale ni de réemplois industriels possibles, si bien qu'elles sont destinées à être stockées en Centre de Stockage de Classe I.

Bien que de nombreuses données soient disponibles sur les réactions de précipitation des hydroxydes, des travaux sont toujours menés actuellement dans le monde. Ils portent en particulier sur la tentative de modélisation de réactions de précipitation et de solubilités afin de définir les conditions optimales nécessaires à la précipitation de tel ou tel métal et en se plaçant dans les conditions de composition les plus proches de celles que l'on peut rencontrer dans les effluents industriels.

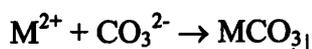
Ainsi, K. A. Baltpurvins et al. [8] ont tenté de développer l'utilisation de domaines de solubilité afin d'apporter une sorte d'assurance qualité en matière de traitement d'effluents pour la précipitation de différents cations métalliques tels que  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .

D'autres travaux portent sur l'optimisation de la précipitation des hydroxydes métalliques tels que  $Zn(OH)_2$  [9] et  $Ni(OH)_2$  [7].

Ces travaux et les résultats qui en découlent sont très importants pour les industriels. En effet, ils peuvent ainsi optimiser leurs procédés en fonction de la composition du déchet à traiter.

## 2) *Précipitation des carbonates métalliques*

Par ajout de carbonates aux effluents, la plupart des métaux précipitent sous forme de carbonates métalliques peu solubles selon la réaction :



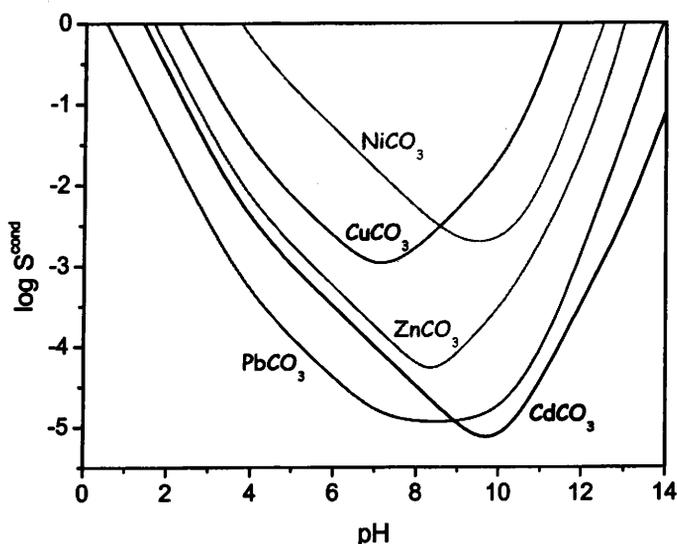
Les cations concernés par ce type de traitement sont  $Ag^+$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  [4].

Le produit de solubilité  $K_s$  d'un carbonate métallique est donné par la relation suivante :

$$[M^{2+}] \times [CO_3^{2-}] = K_s = 10^{-pK_s}$$

L'Annexe 2 donne, à titre d'exemple, les  $pK_s$  [6] de quelques carbonates métalliques.

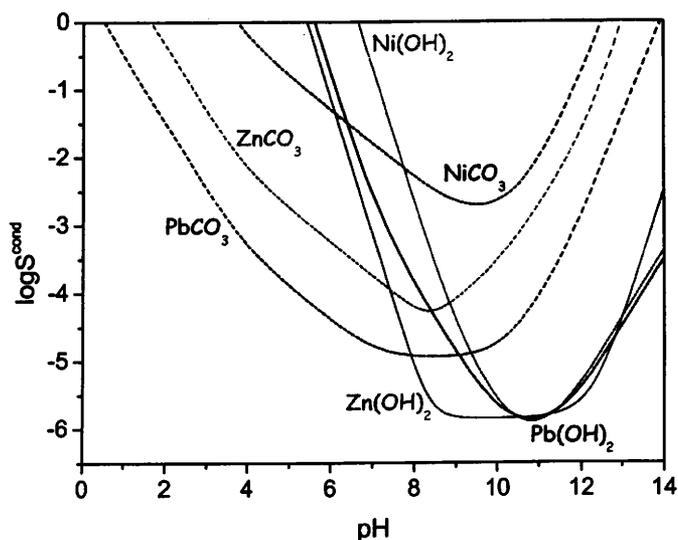
L'utilisation des carbonates en travaillant à un pH de 9, permet d'accéder à une précipitation similaire à celle obtenue avec les hydroxydes pour un pH de 10. Dans l'industrie, la précipitation est réalisée dans une gamme de pH comprise entre 8 et 9, gamme de pH pour laquelle la forme hydrogéno-carbonate  $HCO_3^-$  est prédominante, empêchant ainsi la redissolution des métaux amphotères liée au milieu beaucoup trop alcalin, ce qui est illustré sur la Figure 3.



**Figure 3 : solubilité conditionnelle de différents carbonates métalliques.**

Si l'on compare les valeurs de solubilité des hydroxydes métalliques de la Figure 1 à celles des carbonates métalliques de la Figure 3, il apparaît que la solubilité des hydroxydes est très nettement inférieure à celle des carbonates, comme l'illustre la Figure 4.

Notons cependant que la solubilité des carbonates métalliques est plus variable d'un métal à l'autre que celle des hydroxydes métalliques.



**Figure 4 : solubilité conditionnelle d'hydroxydes et de carbonates métalliques.**

Les précipités de carbonates métalliques obtenus ont une meilleure cristallinité que les hydroxydes, si bien que leur récupération, par filtration ou par décantation, est plus aisée. Enfin, de part la faible solubilité de la plupart des carbonates métalliques (mis à part les carbonates de nickel et de cuivre), ce réactif pourrait être utilisé tant pour de la récupération des cations (en jouant sur le pH de précipitation) que pour de l'épuration (abattement global des métaux).

Cependant, les solubilités des carbonates d'argent, de nickel et de cuivre étant élevées, il n'est pas envisageable d'éliminer ces trois cations par les carbonates.

De plus, tout comme pour les hydroxydes, la présence d'agents complexants dans les effluents industriels ne permet pas de respecter les normes de rejet imposées.

Enfin, les précipités de carbonates métalliques, comme les boues d'hydroxydes métalliques, n'ont pas de valeur marchande à proprement parler et ne peuvent donc pas être valorisés.

Ces différents éléments expliquent que ce type de précipitation est très peu utilisé au niveau industriel.

Notons toutefois qu'une approche innovante de précipitation par les carbonates a été envisagée par Ping Zhou et al. [10]. Ils ont développé un procédé pour l'élimination de métaux lourds tels que Cu, Ni et Zn dans un réacteur à lit fluidisé. Une élimination de 92 à 95 % des métaux est obtenue pour un pH optimal d'environ 9,0-9,1.

### 3) Précipitation des sulfures métalliques

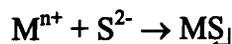
Depuis de nombreuses années, un intérêt marqué pour les réactifs soufrés est apparu du fait de la très faible solubilité des sulfures métalliques. En outre, les normes de rejet devenant de plus en plus draconiennes, il est indispensable de trouver des agents précipitants qui permettent d'atteindre les seuils réglementaires.

Parmi l'arsenal de produits chimiques qui sont à base de soufre, on distingue les composés minéraux des composés organiques.

#### A) Composés minéraux

##### a) Sulfures alcalins

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :



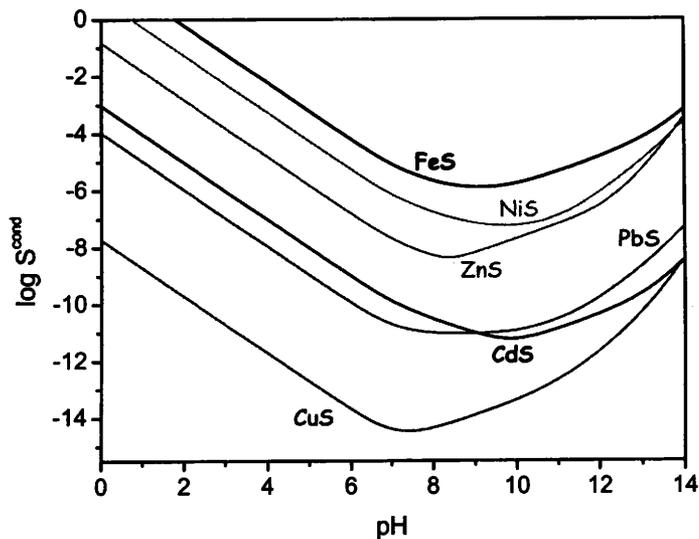
Ce type de réactif est applicable à des cations tels que  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  [4].

Le produit de solubilité  $K_s$  des sulfures métalliques est donné par la relation suivante :

$$[M^{n+}] \times [S^{2-}]^n = K_s = 10^{-pK_s}$$

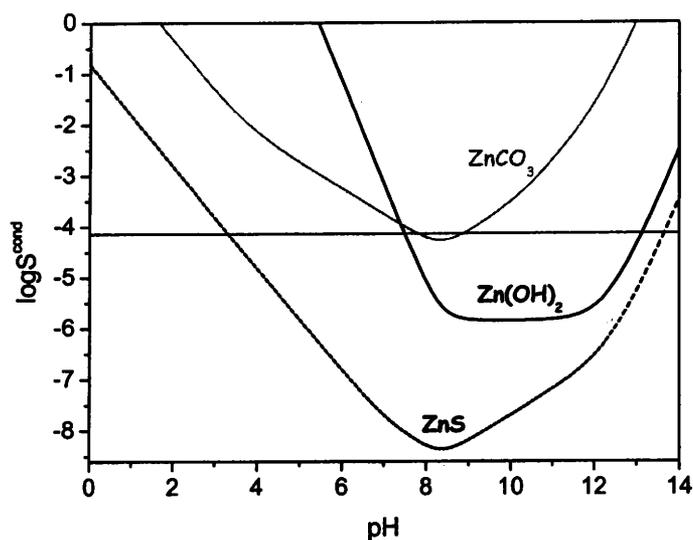
Les  $pK_s$  [6] de quelques sulfures métalliques et les concentrations résiduelles théoriques en métaux sont présentés en Annexe 3. Sur la base de ces  $pK_s$ , le diagramme regroupant les courbes de solubilité conditionnelle de différents sulfures métalliques est représenté sur la Figure 5. Tout comme pour les hydroxydes et les carbonates, le pH a également une influence sur la concentration résiduelle en métal soluble.

Il apparaît qu'une précipitation à un pH voisin de 9 permet une récupération de la quasi-totalité des cations métalliques.



**Figure 5 : solubilité conditionnelle de différents sulfures métalliques.**

La Figure 6 représente la solubilité conditionnelle comparée des hydroxydes, carbonates et sulfures de zinc.



**Figure 6 : solubilité conditionnelle de Zn(OH)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub> et ZnS.**

En comparant les  $\log S^{\text{cond}}$  de l'hydroxyde, du carbonate et du sulfure de zinc, il apparaît que la solubilité du sulfure est très nettement inférieure à celle de l'hydroxyde qui est elle-même

inférieure à la solubilité du carbonate. De plus, la ligne rouge tracée sur la Figure 6 représente la norme de rejet de  $Zn^{2+}$ , à savoir 5 mg/L. Elle montre que l'emploi des sulfures et des hydroxydes permet d'atteindre la norme de rejet du zinc, et ce sur une large gamme de pH (de 7,5 à 13,1 pour  $Zn(OH)_2$  et de 3,3 à 13,6 pour  $ZnS$ ). Par contre, lors de l'utilisation des carbonates, la norme de rejet de 5 mg/L ne peut être respectée que pour une gamme de pH extrêmement étroite, allant de 7,8 à 8,9.

Le réactif de précipitation le plus couramment utilisé est l'hydrogène-sulfure de sodium NaHS. Il présente l'avantage de déstabiliser de nombreux complexes métalliques selon la réaction suivante :



Il est donc possible de récupérer les métaux contenus dans un effluent, même en présence d'agents complexants minéraux ou organiques.

De plus, du fait de leur très grande stabilité, les sulfures métalliques présentent moins de risques de solubilisation des métaux par lixiviation.

En outre, les sulfures d'alcalino-terreux étant solubles, la présence de calcium ou de magnésium dans les effluents ne gênera en rien la récupération des métaux.

La précipitation des sulfures peut donc être utilisée à la fois comme procédé dégrossisseur, mais surtout de finition. En effet, la combinaison de la chaux et de sulfures permet la précipitation de tous les métaux lourds contenus dans un effluent, palliant ainsi les désavantages d'une précipitation incomplète à la chaux en raison du caractère amphotère de certains cations métalliques et de la formation de sulfure d'hydrogène pour les milieux trop acides [11].

Malgré la stabilité des sulfures métalliques formés, ce type de procédé reste peu employé au niveau industriel, et ce pour trois raisons.

La première concerne le précipité obtenu qui correspond à une suspension colloïdale à laquelle il est nécessaire d'ajouter des coagulants-floculants afin de faciliter l'agrégation des sulfures et ainsi leur récupération.

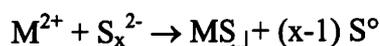
Deuxièmement, le coût relativement élevé de ces agents de précipitation est une limite économique à son application dans l'industrie. C'est pourquoi ils ne sont destinés qu'à un emploi de finition.

Enfin, la toxicité des sulfures présente un risque qui nécessite d'une part des conditions de stockage de ce réactif très particulières, d'autre part un contrôle de ces sulfures qui peuvent

être relargués de manière accidentelle dans l'effluent, d'autant plus que les normes de rejet sont draconiennes concernant l'ion  $S^{2-}$ . La présence de sulfures dans l'effluent peut être minimisée par une simple aération ou par oxydation chimique.

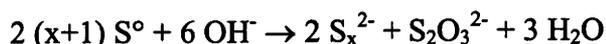
### b) Polysulfures

L'idée repose sur le fait que les polysulfures forment avec les cations métalliques des sulfures métalliques insolubles selon la réaction [6] :



Les cations métalliques concernés par ce réactif de traitement sont les suivants :  $Ag^+$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ .

Eric Meux [12] a étudié la synthèse de solutions de polysulfures. Le mode d'obtention le plus simple à mettre en œuvre met à profit le phénomène de dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin selon la réaction primaire [13]



la forme  $S_4^{2-}$  étant décrite comme l'espèce la plus stable, la réaction devient :



L'intérêt de ce mode de préparation réside dans le faible coût de ce réactif, du fait du simple approvisionnement en soufre élémentaire de valeur marchande réduite et un milieu basique pouvant être assuré industriellement par de la soude NaOH ou par de la chaux  $Ca(OH)_2$ . De plus, il est aisé de synthétiser des solutions de  $S_4^{2-}$  de concentration 2 mol/L.

Puis ces premiers travaux ont été repris par Pascal Muller [14] qui a mis à profit les deux propriétés très intéressantes que développent les polysulfures vis-à-vis des cations métalliques : d'une part un pouvoir précipitant qui conduit à la formation de sulfures métalliques insolubles, d'autre part un pouvoir réducteur qui peut être utile pour le traitement d'effluents contenant des oxydants tel que le chrome hexavalent.

Les recherches récentes [14] ont montré que les polysulfures pouvaient être employés en tant que réactif de précipitation sélective de métaux contenus dans des effluents industriels liquides. En effet, dans les travaux de Pascal Muller, la séparation des cations d'un mélange  $Fe^{2+}$ - $Zn^{2+}$  a été étudiée. Le synoptique général du procédé de traitement étudié est présenté en Annexe 4.

Notons que l'emploi des polysulfures en tant que réactif de précipitation a fait l'objet d'un développement expérimental au stade pilote, mais son application au stade industriel n'a pour l'instant pas été envisagée.

## B) Composés organiques

### a) Trimercapto-s-triazine

La trimercapto-s-triazine, fabriquée par la société Degussa et commercialisée sous forme solide (TMT 55), a pour formule générale  $Na_3C_3N_3S_3$  [15]. Il s'agit du sel trisodique, dont la structure est représentée sur la Figure 7, qui est très soluble dans l'eau. De ce fait, sont également commercialisées des solutions à 15 % en masse de trimercapto-s-triazine (TMT 15) [16, 17]. Ce produit se présente sous la forme d'un liquide jaune clair dont le pH est d'environ 12,5.

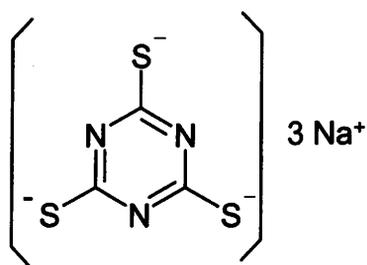


Figure 7 : structure chimique des TMT 15 et 55 sous forme de sel trisodique [16].

La trimercapto-s-triazine, par réaction avec les métaux lourds présents dans les effluents, forme des composés qui sont bien plus insolubles que les hydroxydes correspondants, de solubilités comparables à celles des sulfures métalliques [16], selon la réaction :



Ce type de traitement fournit d'excellents résultats pour  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^+$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$  et  $\text{Zn}^{2+}$  [18].

Ce réactif n'est pas considéré comme une marchandise dangereuse vis-à-vis de la réglementation des transports. Il est simplement requis qu'il soit stocké dans un récipient fermé à température ambiante et il est fortement déconseillé de le mettre au contact d'agents oxydants et/ou d'acides.

Son utilisation au niveau industriel permet d'obtenir des abattements en métaux lourds qui satisfont aux normes de rejet. La taille des particules obtenues et l'ajout de flocculants permettent une récupération facile des précipités de métaux-TMT par filtration ou par décantation. La trimercapto-s-triazine conduit aux mêmes résultats que les sulfures minéraux.

Néanmoins, le TMT 15 présente trois inconvénients liés à son utilisation.

Le premier concerne la nécessité de réaliser une pré-neutralisation du bain à traiter car l'ajout du TMT 15 dans un bain acide provoquerait un dégagement important de  $\text{H}_2\text{S}$  [19].

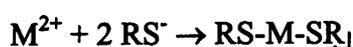
Deuxièmement, son emploi est limité aux cations métalliques monovalents et divalents, en aucun cas aux trivalents.

Enfin, selon le type de complexants présents dans l'effluent, il peut être indispensable de détruire ces agents avant d'ajouter le TMT 15 (notamment dans le cas de complexants forts tels que l'EDTA).

De nombreux auteurs mènent encore actuellement des recherches sur la trimercapto-s-triazine [18, 20, 21, 22], plus particulièrement sur la formation, la caractérisation et la stabilité des précipités obtenus par action du TMT 15 (ou TMT 55) sur les cations métalliques.

#### b) Autres sulfures organiques de la famille des mercaptans

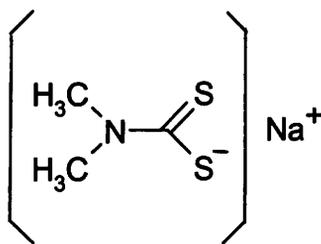
Les sulfures organiques les plus employés appartiennent à la famille des mercaptans fixés à une molécule hydrocarbonée à haut poids moléculaire. Ils réagissent au contact de cations métalliques selon la réaction :



En règle générale, la solubilité de ce type de composés est inférieure à celle des sulfures classiques. Ces sulfures organiques présentent l'avantage de ne pas mettre en jeu de sulfures libres  $S^{2-}$ , d'où l'absence de nuisances. En outre, ils sont bien plus faciles à manipuler, contrairement à leurs homologues minéraux. Le problème réside dans leur coût bien plus élevé que les sulfures minéraux qui sont déjà eux-mêmes très onéreux.

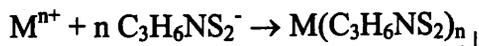
c) Diméthylthiocarbamate de sodium

Le diméthylthiocarbamate de sodium, noté SDTC ou HMP-2000, de formule générale  $NaC_3H_6NS_2$  [23], est commercialisé par les laboratoires Buckman et se présente sous la forme d'une solution à 40 % de carbamate. Sa structure est représentée sur la Figure 8.



**Figure 8 : structure chimique du diméthylthiocarbamate de sodium [24].**

La littérature fait état de son utilisation dans de nombreux domaines (pesticides [25], fongicides [26], flottation de composés sulfurés [27]), et plus particulièrement pour la récupération de métaux contenus dans des déchets liquides acides [28, 29]. En effet, il forme avec les métaux des précipités moins solubles que les hydroxydes correspondants, selon la réaction :



Ce type de réactif fournit d'excellents résultats pour  $Ag^+$ ,  $Au^+$ ,  $Au^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Zn^{2+}$ .

Les gâteaux de diméthylthiocarbamate (ou carbamate) obtenus après filtration sont compacts et faciles à déshydrater.

Cependant, le diméthylthiocarbamate de sodium est un réactif très cher.

De plus, sa toxicité fait qu'il obéit à une réglementation sévère concernant ses rejets. Des carbamates résiduels doivent être détruits par oxydation à l'aide d'hypochlorite de sodium ou de peroxyde d'hydrogène.

Ce réactif peut également former des produits de décomposition eux-mêmes fortement toxiques. Ainsi, l'oxydation de carbamates conduit à l'obtention de disulfure de tétraméthylthiuram qui est 30 fois plus toxique pour certaines espèces de poissons que le carbamate [28]. De même, l'action d'un acide sur le SDTC conduit à une amine et à du disulfure de carbone CS<sub>2</sub> qui est lui aussi toxique [25]. La littérature fait également référence à la formation de H<sub>2</sub>S [30].

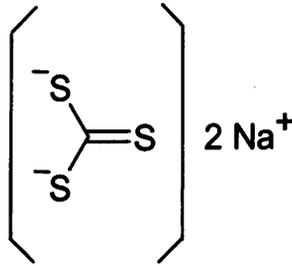
En outre, son efficacité est maximale en utilisant un excès de réactif (10 à 20 % d'excès par rapport à la stœchiométrie pour que la précipitation soit complète) et en travaillant à un pH compris entre 7 et 9. Les travaux de Matthew M. Matlock et al. [24] ont confirmé que l'ajout de quantités stœchiométriques de diméthylthiocarbamate de sodium ne permettent pas de réduire les concentrations en Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Pb<sup>2+</sup> à des teneurs résiduelles obéissant aux normes de rejet. Ces mêmes auteurs [30] ont montré que ce réactif n'était pas efficace pour un pH inférieur à 4. Il est également requis d'avoir recours à l'emploi de coagulants.

Enfin, l'incident survenu en Décembre 1999 aux Etats-Unis en Indiana [31] a grandement compromis la pérennité de ce réactif pour la récupération des métaux. En effet, une mauvaise utilisation de ce produit a provoqué le rejet de carbamates dans la rivière Blanche sur une durée d'une dizaine de jours, provoquant ainsi la mort de 117 tonnes de poissons dans la rivière, sur près de 80 km de distance.

## ***II – Réactifs de précipitation étudiés au stade recherche et développement***

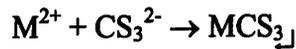
### ***1) Thiocarbonate de sodium***

Parmi les composés chimiques minéraux à base de soufre, la littérature fait état de l'utilisation du thiocarbonate de sodium, appelé Thio-Red, fabriqué et commercialisé par la société ETUS [32]. Ce produit se présente sous la forme d'un liquide orange-rouge dont le pH est approximativement de 12. Il s'agit d'une solution de thiocarbonate de sodium (avec ou sans potassium) [Na, K]<sub>2</sub>CS<sub>3</sub>, nH<sub>2</sub>O (avec n ≥ 0), qui contient d'autres espèces du soufre telles que HS<sup>-</sup> et S<sup>2-</sup>. La structure du thiocarbonate de sodium est représentée sur la Figure 9.



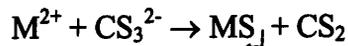
**Figure 9 : structure chimique du thiocarbonate de sodium.**

La société indique que le Thio-Red précipite avec les cations sous forme de thiocarbonates métalliques stables selon la réaction :



Les cations métalliques concernés par ce type de traitement sont  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc... De plus, le Thio-Red est un réactif de précipitation des cations métalliques divalents qui permet d'atteindre des normes de rejet relativement basses.

Cependant, son utilisation au stade industriel a peu de chance d'être effective car les thiocarbonates métalliques précipités sont instables. En effet, Kevin R. Henke [33] a dressé un bilan de la chimie du Thio-Red avec certains métaux lourds. Il y décrit les composés obtenus par réaction de ce réactif avec différents cations métalliques, notamment  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . Il précise que la réaction ne conduit pas à la formation attendue de thiocarbonates métalliques, mais il démontre, grâce à l'analyse par diffraction des rayons X des différents précipités formés, que la réaction mène à la précipitation des sulfures métalliques correspondants, selon la réaction suivante :



En fait, les thiocarbonates métalliques sont très instables et se décomposent rapidement en sulfures métalliques et en disulfure de carbone liquide, inflammable et toxique. La réaction globale engageant des métaux avec le Thio-Red est la suivante :



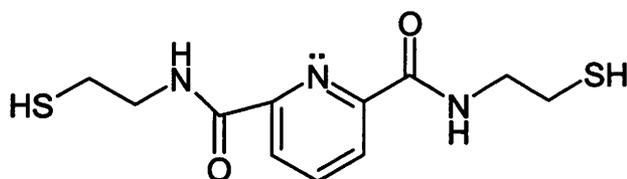
Notons que la formation intermédiaire de  $MCS_3$  n'est constatée que dans le cas du plomb et du zinc.

La formation de sulfures métalliques peu solubles justifie les faibles teneurs résiduelles en métaux obtenues lors du traitement des effluents par le Thio-Red. Cependant, il est indispensable de réduire le caractère toxique du disulfure de carbone en solution aqueuse. Collins Appaw et Yusuf G. Adewuyi [34] ont utilisé l'oxydation sonochimique qui s'avère être efficace.

En outre, les études complémentaires de Matthew M. Matlock et al. [24] aboutissent à une conclusion différente concernant la capacité du Thio-Red à précipiter les métaux de manière quantitative. En effet, des expériences étudiant la réactivité du Thio-Red vis-à-vis de métaux tels que le plomb, le cuivre, le cadmium, le fer(II) ou le mercure, ont montré que l'utilisation de ce réactif ne permet pas d'atteindre des concentrations résiduelles en métaux comparables à celles obtenues avec l'emploi des sulfures minéraux classiques.

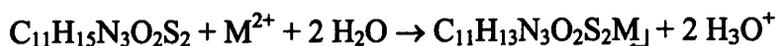
## 2) 2,6-pyridinediamidoéthanethiol

Peu satisfaits des caractéristiques physico-chimiques des réactifs existants, Matthew M. Matlock et al. [35] se sont intéressés à la conception et à la synthèse de composés contenant du soufre, qui non seulement fixent les métaux lourds, mais produisent aussi des précipités stables. Le réactif synthétisé, un composé thiol à base de pyridine, appelé 2,6-pyridinediamidoéthanethiol (noté DTPY ou PyDET), a pour formule générale  $C_{11}H_{15}N_3O_2S_2$  et se présente sous la forme d'un solide blanc. La structure chimique de ce produit est représentée sur la Figure 10.



**Figure 10 : structure chimique du 2,6-pyridinediamidoéthanethiol [35].**

La réaction théorique se produisant entre un cation métallique et ce réactif est la suivante :



Ce type de réactif est applicable à des cations tels que  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,...

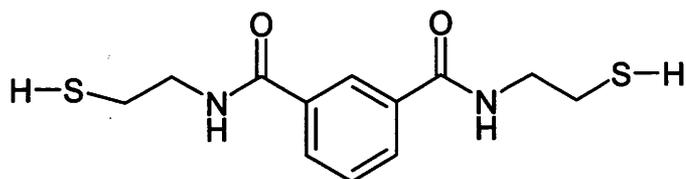
L'Annexe 5 a) illustre le type de structure qui résulte de la réaction entre un ligand DTPY stable et un métal divalent.

Dans un deuxième temps, après la synthèse du réactif, l'équipe a étudié le pouvoir de récupération de ce ligand vis-à-vis des cations  $Cd^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  [35]. Près de 99,9 % de cadmium et de cuivre, initialement présents à hauteur de 50 ppm, sont récupérés pour chacun des deux cations. Dans le cas de solutions contenant 50 ppm de mercure ou de plomb, l'ajout de DTPY permet d'atteindre des teneurs résiduelles en métaux en solution de 0,094 et 0,050 ppm respectivement.

Le 2,6-pyridinediamidoéthanethiol réagit donc avec les cations métalliques pour former des composés peu solubles. Les teneurs résiduelles en métaux sont très faibles et respectent ainsi les normes de rejet en vigueur. Par ailleurs, les précipités formés sont stables sur une large gamme de pH.

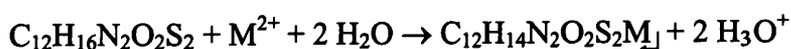
### 3) 1,3-benzènediamidoéthanethiol

De la même manière que pour le 2,6-pyridinediamidoéthanethiol et se plaçant dans le même état d'esprit, Matthew M. Matlock et al. [30] ont synthétisé un nouveau ligand, le 1,3-benzènediamidoéthanethiol (BDETH<sub>2</sub>). Ce réactif, ayant pour formule générale  $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$  et dont la structure chimique est représentée sur la Figure 11, est commercialisé sous le nom MetX.



**Figure 11 : structure chimique du ligand 1,3-benzènediamidoéthanethiol [30].**

Ce réactif permet de précipiter les métaux présents en solution selon la réaction :



Ce type de réaction se produit avec des cations métalliques tels que  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  [36].

En Annexe 5 b) est représentée la structure théorique proposée pour expliquer la réaction entre un métal et la forme alcaline du 1,3-benzènediamidoéthanethiol notée  $\text{Na}_2(\text{BDET})$ .

Les auteurs se sont intéressés à la récupération du plomb et du mercure dont la teneur en solution est de 50 ppm, par ce réactif. 99,9 % du plomb et 99,97 % du mercure sont récupérés avec une teneur résiduelle en cations de 0,05 ppm et 0,02 ppm respectivement. Des études de lixiviation de ces composés métal-BDETH<sub>2</sub> sont en cours de réalisation.

Par ailleurs, ces mêmes auteurs ont appliqué ce réactif au traitement des écoulements acides de mines (AMD) contenant essentiellement du fer(II) et du manganèse(II), ainsi que quelques impuretés (Al, Sb, Mn et Sr) [37]. Les teneurs résiduelles en fer et en manganèse sont respectivement de 0,009 ppm et 0,001 ppm après traitement par ce réactif. Les tests de lixiviation réalisés sur des précipités de BDET-Fe à des pH de 0, 4 et 6,5 démontrent que ce type de composé est très stable.

Ces résultats montrent que l'emploi du 1,3-benzènediamidoéthanethiol permet d'atteindre des teneurs résiduelles en métaux qui se situent en-dessous des seuils de tolérance. De plus, les composés formés sont très stables.

#### 4) Diisobutyldithiophosphate de sodium

Le diisobutyldithiophosphate de sodium, connu sous le nom de bis(2-méthylpropyl)dithiophosphate de sodium, est commercialisé sous forme de solution aqueuse à 50 % en produit actif, de couleur jaune claire, dont le pH est légèrement alcalin [38]. Ce produit est complètement soluble dans l'eau. Sa structure est représentée sur la Figure 12.

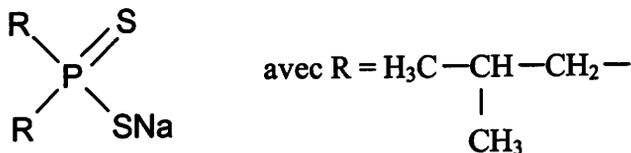


Figure 12 : structure chimique du diisobutyldithiophosphate de sodium [38].

W. A. Rickelton [38] a utilisé ce réactif en vue d'une étude préliminaire de la précipitation sélective du cadmium contenu dans des solutions composées de sulfates de cobalt et de nickel. La réaction est la suivante :



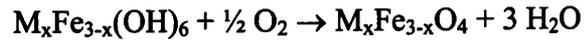
L'auteur démontre l'influence du pH dont l'augmentation favorise la précipitation du métal. De plus, les expériences aboutissent à la récupération du cadmium sans co-précipiter les autres métaux.

#### 5) Précipitation par ferritisation

Les premiers travaux ont été réalisés en 1975 par Okuda et al. [39]. Ce procédé repose sur la précipitation de métaux en présence d'ions ferreux par une simple augmentation du pH par ajout d'ions hydroxydes, selon la réaction suivante :



Lorsque la solution contenant ce mélange d'hydroxydes est soumise à des conditions oxydantes bien spécifiques, le passage au degré d'oxydation III du fer conduit à une structuration à l'état de ferrite selon



La technique de précipitation de ferrite réside dans le fait qu'elle piège la plupart des cations métalliques. Les composés issus de ce traitement, correspondant à des magnétites substituées  $M_xFe_{3-x}O_4$  et à des ferrites  $MFe_2^{III}O_4$ , sont stables et aisément récupérés par filtration magnétique [40].

Ainsi, l'aluminium, le cadmium, le chrome, le plomb, le titane [41], le cobalt [42, 43], le fer [42], le manganèse [44, 45, 46], le nickel [42, 47] et le zinc [42, 48] peuvent être précipités sous forme de ferrites.

Ces travaux ont débuté au milieu des années 1970 et se poursuivent encore aujourd'hui. Nombreux sont les auteurs qui s'intéressent à ces composés.

Le réactif de précipitation le plus employé est l'hydroxyde de sodium NaOH. Néanmoins, la littérature fait également état de l'emploi de la potasse KOH, de l'ammoniaque  $NH_3$ , de l'hydrazine  $N_2H_4$  ou encore de la n-butylamine.

La plupart des études menées sur la précipitation de métaux (cobalt, fer, manganèse, nickel ou zinc) par ferritisation porte sur la possibilité de récupérer les cations métalliques en solution et sur la caractérisation, tant structurale que magnétique, des composés issus de ce traitement. En outre, l'influence des conditions d'aération, de la température (entre 20 et 90 °C), du pH de précipitation (compris entre 9 et 12) et de la vitesse d'agitation est étudiée. Certains de ces travaux sont résumés dans le Tableau II.

Cations métalliques	Réactifs	pH	T (°C)	Atmosphère	Produit synthétisé	Remarques	Réf.
FeCl <sub>2</sub> + ZnCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	-	Amb.	Air	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Phase verte-rouille transformée en ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , vieillissement à 30-60°C	[42, 49] [49, 50]
CoCl <sub>2</sub> NiCl <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	-	Amb.	Air	Co Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Présence de la même phase verte-rouille	[42]
FeCl <sub>3</sub> + NiCl <sub>2</sub> Fe(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NaOH	12,8	Amb.	Air	Ni <sub>x</sub> Fe <sub>3-x</sub> O <sub>4</sub> α-FeOOH	si x ≤ 0,47 si x > 0,47	[51]
FeSO <sub>4</sub> + NiCl <sub>2</sub> ou Ni SO <sub>4</sub>	NaOH	10	65	Air	NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Présence d'autres espèces non définies	[52]
NiSO <sub>4</sub> + FeSO <sub>4</sub>	NaOH	10	60	Air	Ni <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> <sup>II</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	x est fonction du rapport initial Ni/Fe	[47]
MnSO <sub>4</sub> + FeSO <sub>4</sub>	NaOH	10	65	N <sub>2</sub>	Mn <sub>x</sub> Fe <sub>1-x</sub> <sup>II</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	x = fct(Mn/Fe)	[44]
FeSO <sub>4</sub>	KOH	11	25	Air	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Mécanismes de formation en 6 étapes	[53, 54]
FeSO <sub>4</sub> + ZnSO <sub>4</sub>	KOH	11	25	Air	ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Influence de Fe/Zn	[48, 55]

**Tableau II : ferrites métalliques synthétisées par ferritisation.**

D'autres études s'intéressent à la formation de ferrites mixtes, telles que Mn<sub>x</sub>Zn<sub>y</sub>Fe<sub>3-x-y</sub>O<sub>4</sub> [44], Ni<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [56, 57, 52], en raison de leurs applications dans des domaines tels que l'électronique, le magnétisme.

Tous ces travaux permettent de comprendre les mécanismes de formation des ferrites métalliques, afin d'appliquer ce procédé de précipitation à la récupération de métaux contenus dans des effluents liquides.

S. S. Mandaokar et al. [39] ont ainsi appliqué ce procédé de ferritisation à un effluent de tannerie contenant du chrome. La formation des ferrites est optimale pour une température de 50 °C, une gamme de pH comprise entre 10,5 et 11,5 ainsi qu'une aération contrôlée. Le

rendement de récupération de  $\text{Cr}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$  est de 99,9 % pour des concentrations en  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  respectivement de 1,080 et 2,100 g/L.

E. Barrado et al. [41, 58, 59] ont utilisé un plan d'expériences afin d'optimiser la récupération de métaux par ferritisation. Partant d'un bain contenant 0,5 g/L d' $\text{Al}^{\text{III}}$  et 1 g/L de  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sb}^{\text{III}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  et  $\text{Zn}^{\text{II}}$ , les métaux sont éliminés sous forme de ferrites par ajout de sulfate ferreux, de permanganate de potassium qui oxyde les ions ferreux en ions ferriques, et d'hydroxyde de sodium. Les auteurs ont déterminé les conditions optimales pour le traitement du mélange envisagé, à savoir un rapport  $[\text{Fe}^{\text{II}}] / [\text{Métaux totaux en solution}]$  de 15, une température de 75 °C, une durée de 1 heure, et ce pour un pH compris entre 8 et 12. Un rendement de purification de 99,99 % peut être obtenu dans ces conditions.

Se basant sur ces résultats, Barrado et al. [60] ont étendu leurs travaux à l'optimisation de ce procédé de purification pour des volumes plus importants d'effluents contenant des métaux lourds et en présence de complexants (tel que l'EDTA). Les expériences ont été réalisées sur un effluent synthétique contenant 15 métaux différents ( $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Ba}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cu}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Ni}^{\text{II}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$ ,  $\text{Sr}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{V}}$  et  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ) présents à différentes concentrations. Le réactif utilisé est de l'hydroxyde de sodium, le rapport  $[\text{Fe}^{\text{II}}] / [\text{Métaux totaux}]$  est de 15 et le pH de précipitation est maintenu à 10. Il ressort de cette recherche qu'une concentration en EDTA supérieure à  $5 \times 10^{-4}$  M entraîne une diminution du rendement de purification en-dessous de 99 %. Par ailleurs, il est nécessaire de travailler à une température de 60 °C, un débit d'air de 30 L/min, une vitesse d'agitation de 560 trs/min et une durée de 1 heure afin d'obtenir de meilleurs résultats, malgré la présence de l'EDTA. Ces conditions optimales permettent une récupération des métaux de 99,92 %.

Aurora Lopez-Delgado et Felix A. Lopez [61] ont appliqué le procédé de ferritisation à un bain contenant  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , dont les teneurs sont de 30,5, 8,8, 4,8 et 0,38 g/L respectivement, en milieu acides fluorhydrique et nitrique. Ce bain est traité par une solution de n-butylamine (pH = 10,5) pendant 1 heure à température ambiante. L'analyse du précipité révèle la formation de ferrite de nickel-chrome et d'hématite  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . La présence d'hématite est due à l'excès de fer qui n'a pas réagi pour former la structure de type spinelle de la ferrite. Les auteurs ont donc réalisé la même expérience, mais avec un ajout préalable de ZnO, avant l'ajout du réactif. Leur choix s'est porté sur le cation  $\text{Zn}^{2+}$  car il se positionne préférentiellement sur les sites tétraédriques dans le réseau cristallin des ferrites. L'ajout de ZnO permet d'obtenir des ferrites de zinc-nickel-chrome et de récupérer la totalité des métaux contenus dans le bain de départ. Par ailleurs, la séparation des phases solide et liquide conduit

à l'obtention d'une solution de nitrate de butylammonium et de fluorure de butylammonium. Le traitement de cette solution par de la soude, suivi d'une distillation, permet de régénérer la n-butylamine.

Ce procédé de traitement par formation de ferrites présente de nombreux avantages. Il est simple, bon marché et efficace. Il semble parfaitement adapté au traitement d'eaux usées ou d'effluents contenant des métaux lourds.

De plus, récupérés sous forme de ferrites par filtration, décantation ou séparation magnétique [62, 63], les métaux se trouvant sous forme de ferrite sont plus stables que leurs hydroxydes et sulfures correspondants. Ils peuvent donc être stockés en l'état, sans risque de pollution pour l'environnement.

Par ailleurs, les ferrites métalliques récupérées possèdent des propriétés magnétiques marquées. Elles trouvent des applications potentielles dans l'industrie de l'électronique, en tant qu'adsorbants de gaz toxiques ( $H_2S$ ) [64] ou de pigments pour les peintures anti-corrosion, de catalyseurs pour l'oxydation de CO et la réduction des  $NO_x$ .

En outre, le coût du traitement peut être considérablement diminué en utilisant des déchets industriels (tels que des bains de l'industrie du traitement de surface) apportant les ions ferreux nécessaires à la formation de la structure ferrite.

Enfin, des bains contenant du chrome hexavalent peuvent être directement traités à l'aide de ce procédé, étant donné que le fer(II) réduit le chrome(VI) en chrome(III).

Malheureusement, aussi attirant soit-il, ce procédé n'a pas encore été utilisé sur site industriel. La tendance actuelle étant à la valorisation, ce protocole ne permet pas de sélectivité, ni de réutilisation des produits ne contenant qu'un ou deux métaux. Les perspectives de valorisation des ferrites métalliques restent dépendantes des paramètres commerciaux.

## 6) Réactif à base de silicates

Metafix B est fabriqué et commercialisé par la société Rhône-Poulenc [65]. Ce produit se présente sous la forme de granules, de couleur blanche, et il est totalement inorganique. Il s'agit en fait d'un agent précipitant composite à base de silicates. Il réagit avec les métaux lourds en solution et forme des composés métalliques fortement insolubles, bien plus que les hydroxydes correspondants.

Ce type de réactif est applicable à tous les métaux, mis à part le mercure pour lequel la société Rhône-Poulenc développe une formulation particulière.

Ce réactif a été spécialement conçu pour la précipitation sélective des métaux lourds contenus dans des effluents industriels, même en présence de complexants, et ce sur une large gamme de pH. Il permet ainsi d'atteindre des teneurs résiduelles nettement inférieures aux valeurs requises par les normes de rejet en vigueur. Le Tableau III présente les concentrations résiduelles en métaux obtenues après utilisation de ce réactif.

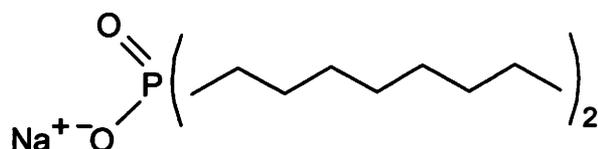
Cations	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
[M <sup>n+</sup> ] (mg/L)	< 0,1	< 0,05	0,05	0,03	0,05	< 0,1

**Tableau III : exemples de concentrations résiduelles obtenues avec Metafix B.**

De plus, les composés formés, fortement insolubles, assurent une séquestration irréversible des métaux dans une boue non lixiviable, en accord avec le test de lixiviation français NF X31-210.

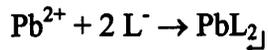
### 7) *Di-(n-octyl)-phosphate de sodium*

Jamaledin O. Esalah et al. [66] se sont intéressés à l'élimination du plomb en solution par le di-(n-octyl) phosphinate de sodium (NaL), de formule générale NaC<sub>16</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>P et dont la structure chimique est représentée sur la Figure 13.



**Figure 13 : structure chimique du di-(n-octyl)-phosphate de sodium.**

La précipitation se fait selon la réaction :



Ils ont montré que le pourcentage d'élimination du plomb par ce réactif était indépendant de la concentration initiale en plomb, en chlorures ou en calcium. Par contre, le pH initial de la solution, c'est-à-dire la concentration en  $\text{H}^+$ , a une forte influence sur la récupération du plomb. Si le milieu est trop acide, cela entraîne une sur-consommation du réactif. De plus, l'augmentation de la longueur de la chaîne n'a pas le moindre effet sur le taux d'élimination du plomb. Par contre, la teneur résiduelle en plomb diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente, c'est-à-dire que la solubilité des produits formés diminue avec l'augmentation du nombre d'atomes de carbone. Enfin, les auteurs réussissent à régénérer le réactif par ajout de soude concentrée au précipité de di-(n-octyl) phosphinate de plomb.

### 8) Précipitation utilisant des ferrates alcalins

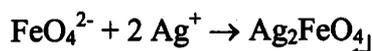
Parmi les réactifs de récupération des cations métalliques, la littérature fait état de l'utilisation de ferrate (de sodium ou de potassium). Ce produit se présente sous la forme d'un sel qui réagit instantanément au contact de l'eau selon la réaction suivante [67] :



Les mécanismes réactionnels de récupération des métaux par les ions ferrate ne sont pas clairement définis dans les travaux traitant de ce protocole de traitement. Néanmoins, il semblerait que les anions hydroxydes formés lors de la décomposition des ferrates, réagissent avec les cations métalliques pour former des boues d'hydroxydes métalliques. La récupération de ces précipités est facilitée par la présence de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , généré lors de la dissolution des sels de ferrate dans l'eau.

Ce procédé est efficace pour l'élimination de métaux tels que  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ , mais aucun résultat n'est obtenu pour l'élimination de  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  [68].

Cependant, d'après les travaux de Mehmet Cici et Yakup Cuci [69], la réaction des ferrates avec des ions  $\text{Ag}^+$  conduit à la précipitation de ferrate d'argent selon la réaction :



sans formation d'hydroxydes. La calcination du ferrate d'argent conduit à un mélange d'oxyde d'argent et d'oxyde ferrique.

A ce jour, il n'existe que très peu de travaux s'intéressant au pouvoir qu'offrent les ferrates pour la récupération de cations métalliques en solution. Les futures recherches engagées dans ce domaine s'attacheront à identifier les mécanismes réactionnels et à déterminer les conditions opératoires qui permettent la récupération des métaux.

Néanmoins, il apparaît dans la littérature que de nombreuses études sont actuellement menées sur la synthèse des ferrates, en raison de ses propriétés oxydantes donc désinfectantes. Ce réactif offre une alternative efficace à l'emploi des ions hypochlorites. Il existe plusieurs modes de préparation des ferrates : la synthèse par oxydation humide [67, 68, 70], la synthèse par oxydation sèche [68, 69] et la synthèse électrochimique [68, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78].

Outre ses capacités à précipiter des cations métalliques, ce réactif possède des propriétés oxydantes et désinfectantes.

De nombreuses études ont montré que divers types d'impuretés organiques peuvent être oxydés par les ferrates [79]. Les composés organiques étudiés sont les alcools [80, 81, 82], les carbohydrates [83], les thiols [84], les amino-acides, les phénols, les composés azotés [68], les composés nitrosamines [85], les espèces organiques récalcitrantes [86], les thiourées [68], les thioacétamides [87], les thiosulfates [88], les composés organosoufrés [89, 90], l'hydrazine [91]. Il a été démontré qu'une dose en excès par rapport à la stœchiométrie était plus efficace dans la réduction de la concentration d'espèces organiques.

Les ferrates peuvent également être employés pour oxyder les polluants inorganiques tels que les cyanures, l'ammoniaque [68] et les composés minéraux soufrés [92].

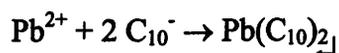
Les ions ferrate peuvent également être employés pour l'oxydation d'ions  $\text{Cr}^{3+}$  [93] contenus dans des boues issues de déchets radioactifs, en  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ . La totalité du chrome se trouvant sous des formes oxydables peut ainsi être récupérée.

Lors de l'oxydation de matière organique et de micro-organismes dans l'eau, les ions ferrate se réduisent en hydroxyde ferrique, ce qui génère immédiatement un coagulant. Le ferrate est efficace pour l'élimination d'algues par coagulation [94], de toxines produites par

des cyanobactéries [95] et de la turbidité de certaines eaux [96]. Par ailleurs, le ferrate de potassium peut rapidement inactiver certains virus [97].

### 9) Décanoate de sodium

Des travaux originaux ont été développés par Maen M. Husen et al. [98] consistant en la récupération par précipitation de plomb en utilisant le décanoate de sodium (également appelé caprate de sodium)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COONa}$  (également noté  $\text{NaC}_{10}$ ), selon la réaction suivante :



Pour une concentration en  $\text{Pb}^{2+}$  de 1,45 g/L et un rapport molaire décanoate/plomb de 2, le pourcentage d'élimination du plomb est de  $99,5 \pm 0,2 \%$  et la perte en caprate de  $0,8 \pm 0,3 \%$ . L'influence du pH ainsi que la présence d'espèces telles que  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$  ont été étudiées. Ces trois derniers éléments n'affectent pas l'élimination du plomb, ce qui n'est pas le cas du pH dont la diminution entraîne une diminution du pourcentage de plomb éliminé. De plus, les auteurs montrent la possibilité de régénérer l'acide décanoïque par ajout de  $\text{HNO}_3$  au précipité de décanoate de plomb  $\text{Pb}(\text{C}_{10})_2$ .

## CONCLUSION

A l'examen de la littérature, il apparaît une évolution dans le type de réactifs utilisés pour la récupération ou l'élimination des métaux lourds contenus dans des déchets liquides. En effet, l'emploi des réactifs de précipitation visent soit un abattement global des métaux en vue de leur stockage en Centre de Stockage de Classe I, soit un affinement complémentaire des faibles teneurs pour le respect des normes de rejet en vigueur. Cela entraîne l'existence de deux catégories de réactifs.

La première est basée sur l'exploitation du caractère acide des cations qui se traduit par l'utilisation des hydroxydes. A l'heure actuelle, la précipitation aux hydroxydes demeure la plus employée par les industriels du fait de son faible coût, bien qu'elle ne permette pas de valoriser les boues d'hydroxydes métalliques.

La seconde catégorie de réactifs repose sur les faibles solubilités de certains sels, plus particulièrement les sulfures. Ils représentent une part nettement moins importante du marché de la récupération des métaux en solution en raison de leur manque d'efficacité (carbonates), ou de l'absence de sélectivité (cela concerne la quasi-totalité des réactifs présentés dans ce chapitre), ou des contraintes liées à leur toxicité (sulfures) et/ou du coût beaucoup trop élevé pour être utilisé dans le cas d'effluents liquides fortement concentrés en métaux lourds (sulfures minéraux et organiques).

Néanmoins, cette étude bibliographique met en évidence l'existence et la multiplication de nouveaux réactifs de précipitation des métaux lourds. Ils devraient être capables d'améliorer les rendements de récupération des métaux, d'abaisser les teneurs résiduelles en cations dans les effluents avant rejet et/ou de simplifier les procédés de traitement en diminuant le nombre d'étapes. En fait, la plupart de ces réactifs s'attache à l'abattement global de cations métalliques et à l'élimination des traces (quelques dizaines de mg/L) dans les effluents liquides considérés. Ils assurent de manière théorique des teneurs résiduelles en métaux inférieures aux normes de rejet, mais leur application à un mélange donné de cations ne s'avère pas toujours efficace. En effet, les effets de la présence des ligands et du pH ne permettent pas toujours d'atteindre cet objectif. Il est indispensable de prendre en compte d'une part la présence d'autres métaux (ce qui est très souvent le cas, même à l'état de traces), d'autre part la présence de complexants (cyanures, EDTA, ammoniacque). Par ailleurs, la sélectivité n'est jamais recherchée (à l'exception des polysulfures), ce qui limite grandement les possibilités de valorisation.

La difficulté de récupérer (sélectivement ou non) les métaux contenus dans un effluent liquide, réside dans la composition du bain à traiter, très variable d'un déchet à l'autre, et dans le fait que les cations qui le composent ne possèdent pas tout à fait les mêmes caractéristiques physico-chimiques. De ce fait, un traitement peut s'avérer efficace pour l'un d'entre eux sans l'être forcément pour les autres. Chaque déchet doit être caractérisé et donc nécessiter un traitement spécifique.

Avec l'entrée en vigueur au 1<sup>er</sup> Juillet 2002 de la nouvelle loi concernant les installations d'élimination des déchets par stockage, la filière de mise en décharge va subir une mutation. Nous constatons que la recherche s'efforce de mettre au point de nouveaux réactifs permettant de précipiter les métaux sous une forme plus stable (notons que bon nombre d'entre eux correspondent à des composés à base de soufre), d'autant que les contraintes réglementaires (notamment du point de vue des normes de rejet et de stockage) deviennent de plus en plus

sévères. Mais ce constat est en contradiction avec cette nouvelle loi si l'on considère qu'elle a pour principal objectif d'encourager au maximum la valorisation-matière.

C'est la raison pour laquelle nous avons orienté notre travail vers la mise au point de protocoles de traitement basés sur l'utilisation originale des carboxylates de sodium en tant que réactifs de précipitation, de récupération et de valorisation. Le procédé de traitement idéal doit demander un investissement réduit (d'où l'emploi de technologies simples à mettre en œuvre), un nombre d'étapes limité, l'utilisation de réactifs non polluants, si possible biodégradables, bon marché et recyclables. De plus, il doit permettre d'une part de précipiter et de récupérer sélectivement les différents cations métalliques constitutifs d'un effluent donné, d'autre part de valoriser la majeure partie des sous-produits générés afin de réduire les sources de pollution.

Dans cette optique de valorisation-matière, nous nous proposons d'étudier les phénomènes de précipitation (sélective ou non) des cations métalliques par les carboxylates. Mais avant toute entreprise de récupération de métaux, il nous est paru nécessaire de rassembler les connaissances sur les propriétés générales des carboxylates et leurs utilisations.

## *CHAPITRE 2*

# *ACIDES CARBOXYLIQUES ET CARBOXYLATES MÉTALLIQUES: PROPRIÉTÉS PHYSICO- CHIMIQUES ET APPLICATIONS*



## *I – Présentation générale*

Les acides carboxyliques sont des molécules organiques, linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, à nombre pair ou impair d'atomes de carbone, possédant par définition un ou deux groupements fonctionnels carboxyles  $\text{-COOH}$ . Ils répondent à la formule générale  $\text{R}(\text{CO}_2\text{H})_m$  (avec  $m = 1$  ou  $2$  et  $\text{R} = \text{C}_n\text{H}_{2n+2-m}$ ). Les acides linéaires sont souvent notés  $\text{HC}_x$ , avec  $x$  correspondant au nombre total d'atomes de carbone qui composent la chaîne hydrocarbonée. Le tableau se trouvant en Annexe 6 donne à titre d'exemple la formule et les noms de quelques acides carboxyliques.

Certains acides sont d'origine naturelle, mais la plupart est issue de la synthèse organique.

### *1) Origine naturelle*

Ces acides sont les composants majoritaires des triglycérides, dont ils représentent 90 à 96 % de la masse molaire, retrouvés dans différentes graines et différents fruits . Un même corps gras peut comporter différents acides et plusieurs acides identiques peuvent se retrouver dans plusieurs corps gras.

Ainsi, ces acides se retrouvent dans de nombreuses huiles végétales dont la composition est donnée dans le Tableau IV [99].

Signalons que dans le cas de l'huile de colza, les valeurs qui apparaissent entre parenthèses sont relatives à l'huile de Primor qui est la première variété française de colza sans acide érucique, enrichie en acide oléique grâce à des modifications génétiques. La disparition de l'acide érucique et de l'acide eicosénoïque entraîne une augmentation considérable de la teneur en acide oléique et une augmentation sensible de la teneur en acide linoléique.

Acides gras	Huiles					
	Tournesol	Colza (Primor)	Soja	Arachide	Palmiste	Olive
Hexanoïque	—	—	—	—	< 0,8	—
Octanoïque	—	—	—	—	2 – 5	—
Décanoïque	—	—	—	—	3 – 5	—
Dodécanoïque	—	—	—	—	44 – 51	—
Tétradécanoïque	—	—	< 0,2	—	15 – 17	< 0,1
Hexadécanoïque	5 - 7	3 – 4 (4,5)	8 – 13	10 – 13	7 – 10	8 – 14
Hexadéca-9-énoïque	≤ 0,4	— (0,6)	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 1
Heptadécanoïque	≤ 0,1	—	—	< 0,1	—	< 0,2
Octadécanoïque	4 – 6	1 – 2 (1,5)	2 – 5	1 – 4	2 – 3	3 – 6
Octadéca-9-énoïque	15 – 25	9 – 16 (60,5)	17 – 26	35 – 41	12 – 18	61 – 80
Octadéca-9,12- diénoïque	62 – 70	11 – 16 (21,5)	50 – 62	35 – 41	1 – 4	3 – 14
Octadéca-9,12,15- triénoïque	≤ 0,2	7 – 12 (10,3)	4 – 10	< 0,3	< 0,7	< 1
Eicosanoïque	< 1	—	< 1,2	1 – 2	< 0,3	< 0,5
Eicos-9-énoïque	< 0,5	7 – 13 (0,9)	< 0,4	1 – 2	< 0,5	< 0,4
Docosanoïque	< 1	—	< 0,5	3 – 5	—	< 0,9
Docosénoïque	—	41 – 52 (0,2)	—	—	—	—
Tétracosanoïque	—	—	—	1 – 2	—	—

**Tableau IV : composition de différentes huiles en pourcentage des acides gras totaux.**

Ces huiles riches en acides gras sont issues :

- de graines oléagineuses : telles que les huiles de tournesol, de colza, de soja, de moutarde, de maïs, d'amande...
- de graines légumineuses : telles que les huiles d'arachide, de palme (extraite de la pulpe des fruits du palmier), de palmiste (extraite de

l'amande), de coprah (amande séchée du fruit du cocotier, la noix de coco), de coton, de karité, de ricin...

- de fruits oléagineux : telles que les huiles d'olive, d'avocat,...

Exprimée en pourcentage des acides gras totaux, on constate que la part des acides insaturés est généralement supérieure à la part des acides saturés, à l'exception de l'huile de colza.

Des acides peuvent également être extraits de corps gras répartis dans les tissus d'animaux. Par exemple, le saindoux est la graisse obtenue à partir des tissus adipeux du porc. Le suif provient essentiellement du tissu adipeux des bovins. Des graisses d'os contenues dans la moelle peuvent également être récupérées dans les os de porc et de bœuf.

Signalons enfin l'existence d'autres sources naturelles procurant des graisses, telles que les huiles marines (huiles de poissons qui sont des sous-produits obtenus lors de la préparation des farines de poissons), le lait, les cires naturelles (comme la cire d'abeille, la cire de Carnauba sécrétée par les feuilles du palmier,...), l'huile de jojoba,...

## 2) Synthèse organique

Bon nombre d'acides carboxyliques sont obtenus par oxydation chimique de molécules organiques selon plusieurs voies [100] :

- hydrolyse alcaline des triglycérides (triesters du glycérol et d'acides gras) ou saponification des esters,
- hydrolyse acide ou alcaline des amides,
- hydrolyse enzymatique,
- oxydation des alcools primaires et des aldéhydes (réactifs de Jones, de Tollens),
- oxydation des alcènes par ozonolyse,
- carbonatation des organomagnésiens,
- hydrolyse des nitriles,
- homologation d'acides (réaction d'Arndt-Eistert),
- synthèse malonique.

De plus, certains acides carboxyliques sont également des sous-produits de l'industrie pétrochimique ou lipochimique, tels que les acides heptanoïque et nonanoïque [106]. D'autre

part, l'acide hexanoïque est par exemple un sous-produit minoritaire de l'hydrolyse de triglycérides [101].

En outre, des acides organiques possédant une fonction carboxyle et ayant une faible masse moléculaire peuvent être obtenus par oxydation humide de déchets organiques (déchets protéineux, déchets cellulosiques, déchets plastiques) [102] dans des conditions critiques ( $T = 623 \text{ K}$ ,  $P = 16,5 \text{ Mpa}$ ). Ainsi, le traitement de tels déchets, en absence ou en présence de peroxyde d'hydrogène, conduit majoritairement à l'obtention des acides acétique et formique. La production d'acide acétique est par exemple de 26 mg par gramme de déchets protéineux en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , alors qu'elle passe à 42 mg en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'emploi de peroxyde d'hydrogène permet une oxydation complète des déchets organiques, augmentant de ce fait les quantités d'acides produits.

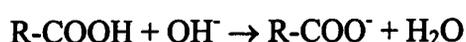
### 3) Synthèse bactérienne

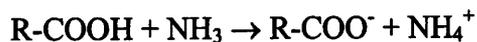
Une étude récente a démontré que de l'acide hexanoïque  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$  peut être produit par fermentation bactérienne [101], sur un substrat composé de cellulose et d'éthanol. Les bactéries *Fibrobacter succinogenes* S85 et *Ruminococcus flavefaciens* FD-1 décomposent la cellulose en succinate et acétate qui sont eux-mêmes transformés en acide hexanoïque par *Clostridium kluyveri*. Ainsi, pour un substrat dont le pH est de 6,8 et les teneurs en cellulose et éthanol de 6 et 4,4 g/L respectivement, la conversion conduit à 2,6 g de butanoate/L et 4,6 g d'hexanoate/L.

## II – Propriétés physico-chimiques

### 1) Structure

Les acides carboxyliques sont composés d'une chaîne carbonée linéaire plus ou moins longue, à l'extrémité (ou aux extrémités) de laquelle (ou desquelles) se trouve(nt) un ou deux groupements fonctionnels carboxyles  $-\text{COOH}$ . Ces acides sont déprotonables par les bases minérales, selon les réactions :





Cette structure et cette propriété de déprotonation confèrent à ces acides et à leurs anions des propriétés chimiques marquées.

## 2) *Propriétés physico-chimiques*

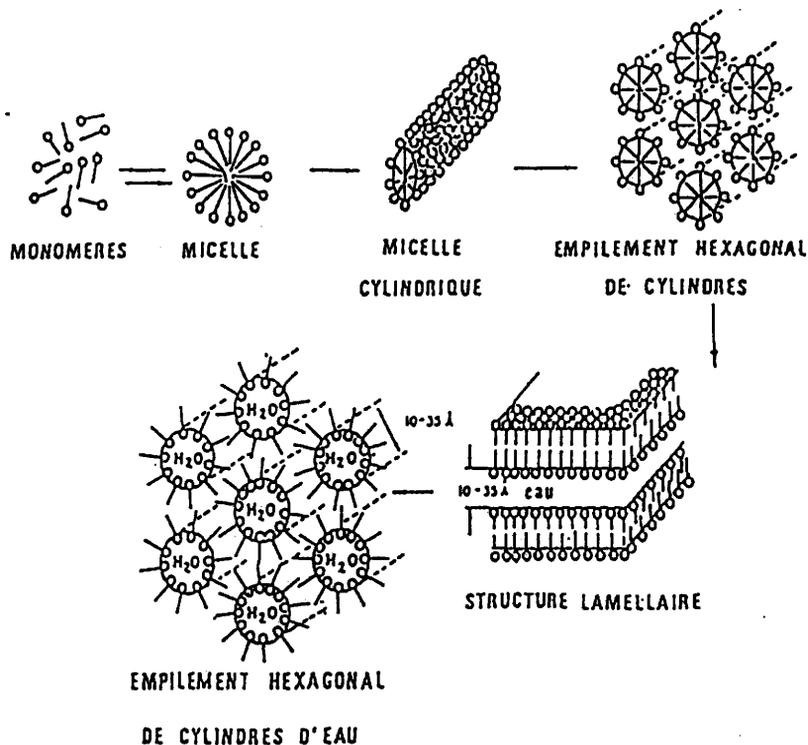
### A) Amphiphilie

Les carboxylates de sodium ou de potassium obtenus, notés R-COONa ou R-COOK, et possédant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à douze, sont communément appelés des savons dont il existe deux catégories. Les carboxylates de sodium sont des savons durs, alors que les carboxylates de potassium correspondent à des savons mous.

Dans la structure de ces carboxylates, la longue chaîne carbonée R provenant de l'acide gras confère à ce savon un caractère lipophile ou hydrophobe, savon généralement insoluble. Le groupement  $\text{COO}^-$  est hydrophile par création de liaisons hydrogène, et soluble dans l'eau.

Ce type de molécules est dit amphiphile car il existe à l'intérieur d'une même molécule deux régions données de solubilités très différentes et suffisamment éloignées pour se comporter de manière indépendante pour autant que le permettent les liens qui les réunissent.

Elles possèdent des propriétés particulières qui, en fonction de la concentration de ces molécules, conduisent à la formation de micelles cylindriques, d'empilements hexagonaux, de cylindres, de structures lamellaires... Ce phénomène est illustré par la Figure 14. Cette propriété permet dans certains cas de récupérer des carboxylates métalliques par flottation.



**Figure 14 : modélisation de différentes structures micellaires [103].**

### B) Etat physique

Les acides carboxyliques linéaires peuvent présenter un nombre pair ou impair d'atomes de carbone, dont le maximum est de 32 pour les acides connus à ce jour. Ceux qui possèdent moins de dix atomes de carbone sont liquides à température ambiante, alors que tous ceux dont le nombre d'atomes de carbone est supérieur ou égal à dix, sont solides.

### C) Solubilité

La structure et la propriété amphiphile des acides carboxyliques ont une influence sur la solubilité de ces composés, comme le montre le Tableau V.

Solubilités						
Acides	Eau, 20°C (g/L)	Alcool	Ether	Acétone	Benzène	Autres solvants
HC <sub>5</sub>	25	soluble	soluble	—	—	légèrement soluble dans tétrachlorure de carbone
HC <sub>6</sub>	9,67	soluble	soluble	—	—	soluble dans chloroforme
HC <sub>7</sub>	2,4	soluble	soluble	soluble	—	—
HC <sub>8</sub>	0,80	miscible	—	—	—	miscible dans chloroforme et CH <sub>3</sub> CN
HC <sub>9</sub>	0,284	soluble	soluble	—	—	soluble dans chloroforme
HC <sub>10</sub>	0,15	soluble	soluble	très soluble	très soluble	très soluble dans chloroforme et éthyl de pétrole
HC <sub>12</sub>	0,055	très soluble	très soluble	soluble	—	—
HC <sub>13</sub>	0,033	très soluble	très soluble	soluble	—	—
HC <sub>14</sub>	0,020	soluble	légèrement soluble	soluble	—	—
HC <sub>15</sub>	0,012	très soluble	soluble	très soluble	—	—
HC <sub>16</sub>	0,0073	soluble	miscible	soluble	—	—
HC <sub>17</sub>	0,0042	légèrement soluble	soluble	soluble	soluble	—
HC <sub>18</sub>	0,0029	légèrement soluble	très soluble	soluble	—	—

**Tableau V : solubilités de différents acides carboxyliques dans l'eau et dans quelques solvants organiques [104].**

Il ressort de ce tableau que la solubilité dans l'eau des acides linéaires saturés est fonction de la longueur de la chaîne carbonée R. Plus la chaîne carbonée hydrophobe devient importante, plus la solubilité dans l'eau diminue. De plus, la déprotonation d'un acide carboxylique peu soluble dans l'eau mène à la formation de l'anion carboxylate, généralement plus soluble dans l'eau que la forme acide. Notons que la solubilité d'un acide carboxylique ou d'un carboxylate métallique augmente avec la présence de double liaison par rapport à l'acide ou au carboxylate linéaire saturé.

De plus, bien qu'ils soient très peu solubles dans l'eau, la plupart des acides carboxyliques sont solubles dans un ou plusieurs solvants organiques (voir Tableau V).

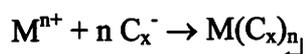
Les  $pK_a$  des acides linéaires saturés, qu'ils soient mono ou dicarboxyliques, augmentent très peu avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Ils sont proches de 4,9 dans le cas d'acides monocarboxyliques, comme le montre le Tableau VI.

	Noms	Formules	$pK_a$
<b>Acides monocarboxyliques</b>	Acide éthanoïque	$CH_3COOH$	4,76
	Acide propanoïque	$C_2H_5COOH$	4,86
	Acide butanoïque	$C_3H_7COOH$	4,83
	Acide pentanoïque	$C_4H_9COOH$	4,83
	Acide hexanoïque	$C_5H_{11}COOH$	4,85
	Acide heptanoïque	$C_6H_{13}COOH$	4,89
	Acide octanoïque	$C_7H_{15}COOH$	4,89
	Acide nonanoïque	$C_8H_{17}COOH$	4,96
	Acide décanoïque	$C_9H_{19}COOH$	4,97
<b>Acides dicarboxyliques</b>	Acide éthanedioïque	$HOOC-COOH$	1,04 et 3,82
	Acide propanedioïque	$HOOC-CH_2-COOH$	2,65 et 5,28
	Acide butanedioïque	$HOOC-C_2H_4-COOH$	4,00 et 5,24
	Acide pentanedioïque	$HOOC-C_3H_6-COOH$	4,13 et 5,03
	Acide hexanedioïque	$HOOC-C_4H_8-COOH$	4,26 et 5,03
	Acide heptanedioïque	$HOOC-C_5H_{10}-COOH$	4,31 et 5,08
	Acide octanedioïque	$HOOC-C_6H_{12}-COOH$	–
	Acide nonanedioïque	$HOOC-C_7H_{14}-COOH$	4,39 et 5,12

**Tableau VI :  $pK_a$  de différents acides carboxyliques linéaires saturés [104].**

Signalons que le  $pK_a$  de l'acide décanoïque, n'étant pas disponible dans la littérature, provient d'une extrapolation issue des valeurs des  $pK_a$  en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée.

Les carboxylates présentent la propriété de former des sels peu solubles avec les cations métalliques, selon la réaction [105] :

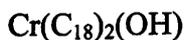


avec x le nombre total d'atomes de carbone qui composent la chaîne hydrocarbonée.

Cette réaction peut être mise à profit pour une multitude de cations métalliques mono, di et trivalents. Signalons que chaque cation di ou trivalent peut donner avec le même anion, différents savons (basique et neutre) [106]. Les savons neutres correspondent à des carboxylates métalliques qui ne sont constitués que d'anions carboxylates liés au cations. Par contre, les savons basiques sont des composés dont un ou deux ions carboxylates sont substitués par un ou deux ions hydroxydes. Ainsi, l'aluminium peut théoriquement donner trois composés, un carboxylate d'aluminium et deux hydroxy-carboxylates :



De même, la réaction entre l'octadécanoate (ou stéarate) de sodium et un sel de chrome(III) [107] ne conduit pas à la formation de l'octadécanoate de chrome(III)  $Cr[CH_3-(CH_2)_{16}-COO]_3$ , mais au mélange suivant :



### ***III – Propriétés thermiques***

La stabilité thermique des acides carboxyliques et carboxylates est généralement étudiée par analyse thermique différentielle ou par analyse thermogravimétrique. Une analyse complémentaire par chromatographie en phase gazeuse ou par spectrométrie de masse permet de déterminer la nature des gaz formés lors de la dégradation thermique des carboxylates métalliques. Le Tableau VII présente les produits de décomposition obtenus lors du traitement de différents carboxylates métalliques, en fonction de la composition de l'atmosphère, en indiquant les températures auxquelles se produit la décomposition, le nombre d'étapes, les produits intermédiaires formés ainsi que les produits auxquels conduit le traitement thermique.

Cations	Carboxylates métalliques	Nombre d'étapes	Atmosphère	Produits intermédiaires	T (°C)	Produits finaux de décomposition	Réf. biblio.
Na <sup>+</sup>	NaRCO <sub>2</sub> R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>21</sub> , C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> , C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	3	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, CO <sub>2</sub>	350-560	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[108]
				Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	760-840	Na <sub>2</sub> O	[109]
K <sup>+</sup>	KRCO <sub>2</sub> R = CH <sub>3</sub> , C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	2	Ar	H <sub>2</sub> O, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, CO <sub>2</sub> ,	—	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + C	[108]
			Air	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	[109]
			N <sub>2</sub>		≈ 480	K <sub>2</sub> O	
Ca <sup>2+</sup>	Ca(RCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> R = CH <sub>3</sub> , C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	2	Ar	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CO, CaO, CO <sub>2</sub>	440	CaCO <sub>3</sub>	[108]
			N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O, CaCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub>	≈ 700	CaO	[109]
Co <sup>2+</sup>	Co(RCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> R = CO <sub>2</sub> , H, CH <sub>3</sub>	3-4 3	Air	H <sub>2</sub> O, CoO, CH <sub>3</sub> CHO	—	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[110]
			Ar	H <sub>2</sub> O, CO, C, H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CHO	642, 567 572	Co + CoO, CoO	
Cr <sup>3+</sup>	Cr(RCOO) <sub>3</sub> R = C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> , C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> , C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> , C <sub>21</sub> H <sub>43</sub>	2	Air	CrO(OOCR), RCOR, (RCOO) <sub>2</sub> Cr-O- Cr(OOCR) <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub>	440-480	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	[111]
Fe <sup>3+</sup>	Fe(RCOO) <sub>3</sub> R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> R = C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	2	Air	Carbonate de fer, cétone	—	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α	[109]
			N <sub>2</sub>	γ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 7-tridécane, hydroxycarbonate de fer, CO <sub>2</sub>	415	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[112]
	N <sub>2</sub>	Cétones, CO <sub>2</sub>	430	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO, Fe, Fe <sub>3</sub> C	[109]		
	H <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , cétones, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	—	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	[112]		

Tableau VII : comportement thermique de différents carboxylates métalliques.

Cations	Carboxylates métalliques	Nombre d'étapes	Atmosphère	Produits intermédiaires	T (°C)	Produits finaux de décomposition	Réf. biblio.
Hg <sup>2+</sup>	Hg(RCOO) <sub>2</sub> R = C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> , C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> , C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> , C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	1	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , RCOOH, alcène conjugué	≈ 400	Hg	[113]
Ni <sup>2+</sup>	Malonate de nickel dihydraté	2	N <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  Air	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Ni, CO <sub>2</sub> , CO, CH <sub>3</sub> COOH, éthanol,	321-371	Ni  NiO, Ni	[114]
Pb <sup>2+</sup>	Pb(RCOO) <sub>2</sub> R = C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> C <sub>17</sub> H <sub>35</sub>	2 2 1	N <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> , aldocéène + 12-tricosanone + 14-heptacosanone CO <sub>2</sub> , aldocéène	609 638 570	PbO	[115]
Zn <sup>2+</sup>	Zn(C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> ) <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub>	ZnCO <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , cétones	≈ 450	ZnO	[109]
Cu <sup>2+</sup>	Cu(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	2	N <sub>2</sub>  Air	CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH=CH <sub>2</sub>  Cu	260  —	Cu, traces de Cu <sub>2</sub> O  CuO, traces de Cu <sub>2</sub> O	[116]

**Tableau VII : comportement thermique de différents carboxylates métalliques (suite).**

Le stade de décomposition des carboxylates dépend de plusieurs facteurs, principalement la longueur de la chaîne hydrocarbonée, la nature du cation métallique engagé et l'atmosphère sous laquelle est réalisé le traitement thermique.

La dégradation thermique de tels composés se produit généralement en plusieurs étapes complexes, mais la littérature indique que les produits de décomposition sont majoritairement des cétones (qui elles-mêmes se décomposent en CO et CO<sub>2</sub>), des oxydes et des carbonates. Mais globalement, les métaux sont récupérés sous forme de métal, de carbonate ou d'oxyde.

Par ailleurs, la transformation observée d'une forme minéralogique à une autre (exemple de la réduction de la maghémite  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en magnétite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) est possible dans des conditions de chauffage particulières et s'explique par le caractère réducteur des gaz de décomposition.

Les cinétiques ainsi que les mécanismes réactionnels de décomposition thermique des carboxylates métalliques ne sont pas encore parfaitement élucidés. Cependant, les propriétés thermiques de ces composés nous offrent un mode de gestion des carboxylates métalliques car elles laissent présager de la possibilité de les traiter par voie thermique en vue de leur valorisation sous forme d'oxyde métallique.

#### ***IV – Principales utilisations***

Connus depuis plusieurs centaines d'années, les acides carboxyliques et carboxylates ont trouvé de multiples applications qui mettent à profit les propriétés physico-chimiques dues à leur structure.

##### ***1) Applications industrielles***

La principale concerne les produits tensioactifs ou agents de surface. Une molécule possède des propriétés tensioactives dès lors qu'elle présente deux parties de polarités différentes. La molécule des tensioactifs anioniques comporte un groupement carboxylate  $R-COO^-$ , sulfonate  $R-SO_3^-$ , sulfate  $R-O-SO_3^-$ , ou plus rarement phosphate  $R-O-PO(OH)_2$  ou phosphonate, qui lui confère une propriété hydrophile. La partie lipophile est une chaîne alkyl de 11 à 21 atomes de carbone pouvant être saturée ou plus ou moins insaturée. Ces tensioactifs anioniques sont les plus utilisés dans le monde.

De plus, les savons sont les plus anciens agents tensioactifs connus et utilisés [103]. Les Egyptiens savaient par exemple isoler les huiles et les graisses pour les utiliser à diverses fins.

On les retrouve également dans les liants pour revêtements de surface, du fait qu'ils sont de bons liants et qu'ils présentent de bonnes propriétés siccatives [106].

De plus, ils sont utilisés comme additifs pour les matières plastiques car l'emploi d'additifs chimiques dans l'élaboration des plastiques permet de modifier les propriétés intrinsèques des polymères de base utilisés pour fabriquer les matières plastiques. En outre, ils facilitent le travail du plastique en vue d'applications particulières [106].

Enfin, l'ajout d'additifs dans les lubrifiants leur confère les propriétés suivantes : antioxydants, inhibiteurs de corrosion, antiusure et résistance à une extrême-pression, adhésivité. Dans de nombreuses applications, il est indispensable que les graisses présentent une bonne résistance à l'eau. La préférence demeure pour les savons de calcium et d'aluminium car les savons de sodium s'émulsionnent facilement [106].

Signalons que les acides carboxyliques et carboxylates métalliques se retrouvent dans de nombreux autres domaines telle que la cosmétique. L'huile de coprah et l'huile de palmiste conduisent à des savons bien moussants (du fait de l'acide laurique qu'elles contiennent) et d'un prix moyen. Les huiles fluides provenant d'arachide et d'olive confèrent aux savons de la souplesse et de l'élasticité. Ils sont introduits dans des proportions variables dans les savons dits de toilette. L'industrie du textile et l'industrie pharmaceutique utilisent également ces composés.

Le Tableau VIII rassemble les différentes applications industrielles des acides carboxyliques et des carboxylates.

<b>Industries concernées</b>	<b>Utilisations</b>	<b>Applications</b>	<b>Composés employés</b>	<b>Réf.</b>
Cosmétique	émulsionnants, épaississants, surgraissants, stabilisateurs de mousse	shampoings, bains moussants, crèmes, laits de beauté, démaquillants, produits de rasage	acide stéarique, acide palmitique, stéarates de sodium, de potassium ou de triéthanolammonium	[106]
Textile	dispersants, adoucissants, assouplissants	protection de la fibre délicate de laine au cours d'opérations chimiques sévères	carboxylates à longue chaîne d'aluminium, de calcium, de zinc et de magnésium	[106]
Pharmaceutique	antiseptiques,	fabrication de dentifrice	oléate de cuivre et de zinc, acides nonanoïque et laurique	[105]
	antibactériens,	pommades	undécylénate de zinc, acide azélaïque	[99]
	lubrifiants	fabrication de comprimés	acides stéarique et palmitique	[99]
		formulation de suppositoires	stéarate, laurate et oléate de glycérol	[99]
Produits ménagers	détergents	élimination des taches, lavage de la vaisselle dans les machines	oléate de magnésium et de nickel, naphatéate de nickel	[105]
	cirages	entretien des cuirs	acide stéarique	[106]
Chimique	inhibiteurs de corrosion	protection des métaux	heptanoate de fer(III), heptanoate de cuivre(II), monocarboxylates de plomb à chaînes linéaires aliphatiques, acide maléique	[112] [116] [117] [118]
	collecteurs	flottation	laurate, tridécanoate, undécanoate et myristate de potassium,	[119]
			acide dodécanoïque,	[120]
			oléate de sodium,	[121]
			stéarate de sodium et acide oléique, laurate de sodium	[122] [123, 124]

**Tableau VIII : applications industrielles des acides carboxyliques et carboxylates.**

Industries concernées	Utilisations	Applications	Composés employés	Réf.
	sécheurs, liants pour revêtements de surfaces	peintures, vernis, encres	palmitates d'aluminium, de calcium et de magnésium stéarates d'aluminium, de calcium, de magnésium et de zinc oléates d'aluminium, de calcium, de plomb, de manganèse, de nickel, et de zinc naphténates d'aluminium, de cobalt, de calcium, de manganèse et de plomb	[105, 106]
Chimique	lubrifiants,	additifs pour les matières plastiques	stéarates de calcium, de plomb, de magnésium et de zinc, acide stéarique, stéarate de sodium	[105] [125]
	stabilisants thermiques,		stéarate de calcium, savons de type baryum-cadmium	[106]
	plastifiants,		stéarates de calcium et de plomb, acides oléique et sébacique	[106]
	catalyseurs, antistatiques		dérivés des acides caproïque et laurique	[106]
	lubrifiants	carburants	laurate, palmitate et stéarate de calcium, laurate, stéarate et oléate d'aluminium, stéarate de lithium, palmitate et stéarate de baryum, oléate et naphténate de cobalt, stéarate de magnésium, stéarate et oléate de zinc acides isopentanoïque, valérique, heptanoïque, caprylique, caprique et pèlargonique	[105] [106]

**Tableau VIII : applications industrielles des acides carboxyliques et carboxylates (suite).**

## *2) Utilisation de carboxylates dans le secteur de la gestion de déchets*

Les recherches bibliographiques révèlent que très peu de travaux ont été menés dans ce domaine.

Plusieurs travaux de recherche prouvent l'efficacité de l'acide laurique (dodécanoïque) [126] et de l'acide versatique 10 (acide méthyl-2-éthyl-2-heptanoïque) [127] combinés à d'autres substances organiques, pour l'extraction par solvant de métaux.

Il apparaît également que certains acides sont employés comme agents lixivants pour la remédiation de sols pollués. L'acide pyridine-2,6-dicarboxylique [128] et l'acétate [129] sont utilisés pour éliminer le plomb contenu dans les sols pollués.

### *V – Objectif de l'étude et choix des réactifs*

Bien que les acides carboxyliques et carboxylates soient connus et aient trouvé de nombreuses applications depuis plusieurs siècles, il n'en demeure pas moins que de nombreux travaux continuent à être menés dans de nouveaux domaines.

L'objectif de nos travaux est de substituer aux réactifs minéraux classiques ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) les carboxylates, afin de précipiter sélectivement et d'insolubiliser les cations métalliques présents en solution, pour un mélange donné, en orientant les sels récupérés vers un protocole de valorisation. En effet, les propriétés chimiques et thermiques décrites ci-dessus nous laissent entrevoir une utilisation potentielle des carboxylates dans le traitement et la récupération des métaux en solution.

Les réactifs envisagés sont des acides carboxyliques linéaires et saturés, produits qui ne présentent pas de danger particulier dans leur utilisation. En effet, ces acides faibles sont non corrosifs. De plus, ces acides carboxyliques étant facilement déprotonables ( $\text{pK}_a \approx 5$ ) par une base forte, il est possible de préparer des carboxylates de sodium qui sont des réactifs non caustiques. Par ailleurs, ces carboxylates forment des sels peu solubles avec des métaux de transition du secteur industriel, tels que Fe, Zn, Cu, Cr, Ni, Co,...

Du fait du caractère hydrophobe des structures, les carboxylates métalliques obtenus, généralement bien cristallisés, sont aisément récupérables, soit par filtration, soit par flottation. Cela offre un moyen supplémentaire de récupération de ces composés.

En outre, ces acides sont reprotonables et présentent une faible solubilité dans l'eau. Cela laisse présager de la possibilité de solubiliser les précipités et de reformer l'acide par protonation afin de régénérer le réactif précipitant.

Les acides carboxyliques, non miscibles à l'eau, se présentent sous deux états à température ambiante : soit à l'état liquide pour tout acide contenant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 9 ; soit à l'état solide pour un minimum de 10 atomes de carbone. Ainsi, l'acide décanoïque  $\text{HC}_{10}$  est moins dense que l'eau, ce qui le rend facilement récupérable par filtration classique et par flottation. Dans le cas où l'acide est liquide, plusieurs techniques supplémentaires peuvent être mises en œuvre pour sa récupération : l'extraction par électrodialyse [130] et la séparation par pervaporation [131] qui sont deux procédés membranaires, et la récupération par le tributylphosphate (TBP) [132].

L'un des autres avantages de ces composés est que ces acides ne présentent pas de caractère toxique pour l'Homme et son environnement puisqu'ils sont biodégradables. Des bactéries se nourrissent des chaînes hydrocarbonées pour autant que celles-ci soient linéaires. Il est également signalé que certains acides insaturés peuvent être dégradés [133]. Notons tout de même que l'arrêté du 16 Avril 1999 [134], relatif au transport maritime de diverses denrées alimentaires en vrac, exige que le réceptacle contenant ce type de produit et utilisé lors de son transport par voie maritime, soit en acier inoxydable.

Du fait de leurs propriétés, ces composés peuvent être dégradés thermiquement. Cela nous permet d'envisager de traiter par voie pyrométallurgique les carboxylates métalliques récupérés, en vue de leur valorisation sous forme d'oxyde métallique.

Enfin, l'approvisionnement en ces acides peut provenir de la chimie verte. En effet, l'acide nonanoïque (ou pélargonique) peut être obtenu conjointement avec l'acide nonanedioïque (ou azélaïque) par ozonolyse de l'acide oléïque [106] contenu dans l'huile de colza, mais qui est présent en quantité importante dans les huiles d'arachide et d'olive. L'acide décanoïque (ou caprique) provient quant à lui des têtes de distillation fractionnée des acides gras de coprah.

Ces différents points nous ont amené à penser que les carboxylates pourraient être employés comme réactifs de récupération et de précipitation, sélective ou non, des cations métalliques contenus dans des effluents liquides.

Notre choix s'est orienté vers l'utilisation des acides heptanoïque, nonanoïque et décanoïque. Il s'agit d'acides carboxyliques linéaires et saturés, dont le prix est abordable.

L'acide heptanoïque a été sélectionné car nous disposions de données issues des travaux de recherche menés par le Laboratoire de Chimie du Solide Minéral de l'Université de Nancy I. Concernant l'acide nonanoïque, il est le dernier de la série des acides carboxyliques linéaires saturés à être liquide à température ambiante, alors que l'acide décanoïque est le premier de la série à être solide à température ambiante. Nous verrons plus loin que cette propriété sera mise à profit dans le traitement de certains mélanges de cations métalliques.

De plus, la solubilité des carboxylates métalliques diminuant avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée, cela devrait nous permettre de sélectionner l'acide carboxylique qui s'avère le plus efficace, en fonction du type de mélange étudié et des objectifs du traitement.

## *CHAPITRE 3*

# *MÉTHODES EXPÉRIMENTALES*

## *I – Produits utilisés*

### *1) Acides carboxyliques*

Les trois acides carboxyliques étudiés et utilisés sont commercialisés par la société Aldrich. Leurs caractéristiques apparaissent dans le Tableau IX.

Nom chimique	Acide heptanoïque	Acide nonanoïque	Acide décanoïque
Nom usuel	Acide oenanthique	Acide pélargonique	Acide caprique
Formule chimique	$C_7H_{14}O_2$	$C_9H_{18}O_2$	$C_{10}H_{20}O_2$
Ecriture simplifiée	HC <sub>7</sub>	HC <sub>9</sub>	HC <sub>10</sub>
Pureté (Aldrich)	99%	96%	99%
Masse molaire (g/mol)	130,19	158,24	172,27
Densité	0,918	0,906	0,893
pK <sub>a</sub>	4,89	4,96	4,97
Point de fusion (°C)	-7,5	9	31-32
Point d'ébullition (°C)	223	254	268-270

**Tableau IX : caractéristiques des acides heptanoïque, nonanoïque et décanoïque.**

### *2) Préparation des solutions*

Les différentes solutions de cations métalliques utilisées dans ces travaux ont été préparées à partir des sels, répertoriés dans le Tableau X. La préparation des solutions se fait par pesée de la quantité nécessaire de sels qui sont dissous dans de l'eau permutée de conductivité égale à 5  $\mu$ S/cm.

	Sels utilisés	Caractéristiques du produit commercial employé
Zn <sup>2+</sup>	Chlorure de zinc	ZnCl <sub>2</sub> – Fisher Chemicals – pureté > 97% – MM = 136,29 g/mol
Fe <sup>3+</sup>	Chlorure ferrique	FeCl <sub>3</sub> , 6H <sub>2</sub> O – Labosi Fisher – cristallisé – pureté de 99% minimum – MM = 270,30 g/mol
	Sulfate ferrique	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> – Prolabo Rectapur – pour analyses – pureté de 90% minimum – MM = 399,90 g/mol
Ni <sup>2+</sup>	Chlorure de nickel	NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O – Labosi Fisher – cristallisé – pureté de 97% – MM = 237 g/mol
Cr <sup>3+</sup>	Alun de chrome(III)	NH <sub>4</sub> Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , 12H <sub>2</sub> O – Prolabo Rectapur – pur – cristallisé – MM = 400,15 g/mol
Ca <sup>2+</sup>	Chlorure de calcium	CaCl <sub>2</sub> – Prolabo – anhydre – pour analyses – pureté de 97% – MM = 110,99 g/mol
Na <sup>+</sup>	Chlorure de sodium	NaCl – Prolabo Rectapur – pour analyses – pureté de 99 % minimum – MM = 58,44 g/mol

**Tableau X : sels utilisés pour la préparation des solutions de cations métalliques.**

Il est à noter que la préparation des solutions de zinc-nickel nécessite l'ajout de chlorure de sodium afin de respecter dans les solutions synthétiques un rapport M/Cl qui soit conforme à celui de l'effluent industriel pris pour référence. En outre, le pH de ces deux solutions doit être proche de celui de l'effluent industriel pris pour référence. Il est donc amené à 2 par ajout d'acide chlorhydrique.

La verrerie jaugée ( fioles, pipettes) possède une précision de classe A.

Par ailleurs, la préparation de certaines solutions de cations métalliques et les protocoles opératoires ont nécessité l'utilisation d'acides et de bases dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau XI.

Acides/bases	Caractéristiques du produit commercial employé
Acide chlorhydrique	HCl – Labosi Fisher – analypur – pour analyses – pureté de 36% – d = 1,19 – MM = 36,46 g/mol
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub> – Labosi Fisher – analypur – pour analyses – pureté de 63% – d = 1,38 – MM = 63,01 g/mol
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – Fisher Chemicals – pour analyses – pureté de 63% – d = 1,84 – MM = 98,08 g/mol
Hydroxyde de sodium	NaOH – Labosi Fisher – pastilles – pureté de 98% minimum – MM = 40,00 g/mol

**Tableau XI : acides et bases utilisés.**

## *II – Méthodes d'analyses des cations*

### *1) Spectrométrie d'absorption atomique*

Les analyses des cations métalliques ont été réalisées par spectrométrie d'absorption atomique. L'appareil employé est un spectromètre UNICAM 969 AAS.

Les conditions de dosage des différents cations sont décrites dans le Tableau XII.

Eléments dosés	Longueur d'onde $\lambda$ (nm)	Bande passante	Type de flamme	Débit de gaz (L/min)	Gamme de dosage (mg/L)	Temps de l'aspiration (s)	Temps de mesure (s)	Nombre de mesures
Zinc	213,9	0,2	Air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0	0-50	4	4	3
Fer	248,3	0,2	Air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0	0-50	4	4	3
Nickel	232,0	0,2	Air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0	0-50	4	4	3
Chrome	357,9	0,2	N <sub>2</sub> O/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	4,2	0-50	4	4	3
Calcium	422,7	0,2	Air/C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0	0-12,5	4	4	3

**Tableau XII : conditions de dosage des cations métalliques par S.A.A.**

## *2) Spectrophotométrie Visible*

Le dosage par S.A.A. ne permettant pas de doser des concentrations relativement faibles en fer, il a été nécessaire dans certains cas d'effectuer le dosage par spectrophotométrie visible. L'appareil employé est un spectrophotomètre UV-visible 1205 Shimadzu.

Pour réaliser les dosages, 8 mL de solution à doser sont introduits dans une fiole de 10 mL. L'ajout de 0,5 mL d'hydroxylamine à 20 % provoque la réduction des ions ferriques en ions ferreux. Puis ce fer divalent est complexé par l'orthophénantroline qui est ajoutée à hauteur de 0,5 mL d'orthophénantroline à 1 %. Une solution d'acétate de sodium à 25 % est également utilisée pour tamponner le milieu à un pH de 5. La fiole est ensuite ajustée au trait de jauge. Il faut attendre environ 5 à 10 minutes pour qu'apparaisse la coloration. Le complexe rouge formé absorbe à 507 nm. La gamme des étalons utilisés est comprise entre 0,05 et 0,5 mg/L.

## *III – Dosages pHmétriques*

Les différentes expériences ont été menées à l'aide d'un système de titration utilisant une burette automatisée EBX 3 Tacussel. Les mesures ont été réalisées à l'aide d'une électrode de verre combinée Radiometer Analytical XC100, reliée à un pHmètre-mVmètre PHM 210 Standard Meterlab Tacussel. La burette et le pHmètre sont connectés à deux ports série d'un micro-ordinateur via les interfaces RS-232. Les mesures et l'acquisition des données sont automatisées grâce à l'ordinateur, en utilisant deux logiciels conçus et mis en place au laboratoire sous Turbo Pascal. L'un des deux logiciels permet de commander et de contrôler les ajouts de réactif, en fixant les volumes d'ajout du réactif (entre 100 et 400  $\mu$ L) et le temps entre chaque ajout. Ce montage permet le suivi en continu du pH tout en réalisant des ajouts contrôlés du réactif.

Entre chaque expérience, le pHmètre est contrôlé et étalonné si nécessaire à l'aide de deux solutions tampon de pH 4 et 10.

Notons que ce dispositif est également employé dans les études de la sélectivité de la séparation de cations métalliques. Il nous assure de délivrer les réactifs précipitants de

manière parfaitement identique dans toutes les expériences. De plus, il permet de faire varier la vitesse d'addition des réactifs.

#### ***IV – Analyse radiocristallographique***

L'analyse minéralogique des composés passe par une étude radiocristallographique qui a été effectuée grâce à un diffractomètre INEL à compteur courbe CPS 120 (analyse en réflexion) par la méthode des poudres. La raie  $K\alpha$  du cobalt ( $\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$ ) a été utilisée. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide du logiciel WININEL.

#### ***V – Analyse thermique***

Les deux méthodes décrites ici ont été utilisées afin d'étudier la stabilité et le comportement thermiques des carboxylates métalliques. Complémentaires l'une de l'autre, elles permettent d'identifier les différentes étapes de la décomposition, ainsi que les produits de décomposition. Les analyses thermogravimétriques et par Py-GC-MS ont été réalisées au Laboratoire de Chimie et Applications à Saint-Avold (57).

##### ***1) Analyse thermogravimétrique***

Les études thermogravimétriques ont été effectuées à l'aide d'une thermobalance de type SETARAM TGA-92 (mécanisme à balance verticale). Les mesures et l'acquisition des données sont automatisées grâce à un ordinateur qui permet d'enregistrer l'ensemble des données.

Les échantillons sont placés dans des creusets en silice contenant une vingtaine de milligrammes du composé à analyser. Les mesures sont réalisées sous courant gazeux d'air ou d'argon en faisant varier la température de 20 à 800 °C, à raison de 10 °C par minute.

La courbe de la perte de masse thermogravimétrique (TG, mg) et la courbe de la dérivée de la perte de masse (DTG,  $\text{mg}\times\text{min}^{-1}$ ) sont enregistrées en tant que fonction du temps et de la température.

## *2) Pyrolyse flash couplée à un chromatographe en phase gazeuse et à un détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC-MS)*

La Py-GC-MS est une technique d'analyse qui permet d'analyser les produits de décomposition sous forme gazeuse.

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'un pyrolyseur CDS 2000 couplé à un chromatographe en phase gazeuse de type HP AGILENT 6890 équipé d'une colonne HP-5MS, connecté à un détecteur de spectrométrie de masse (HP AGILENT 5973) fonctionnant dans un mode d'impact des électrons à une énergie de 70 eV.

Le produit à analyser est placé dans un four permettant de maintenir les échantillons à l'abri de l'air, dans une atmosphère constituée principalement de leur gaz de décomposition. Les poudres sont portées à différentes températures comprises entre 150 et 600°C, avec une vitesse de chauffage de 5000 °C par seconde.

Le gaz utilisé est de l'hélium, à raison de 1,1 mL/min.

## *CHAPITRE 4*

# *PRÉPARATION ET CARACTÉRISATION DES CARBOXYLATES MÉTALLIQUES*

## ***Introduction***

Le développement entrepris repose sur l'exploitation de la réactivité de cations métalliques vis-à-vis de solutions de carboxylates de sodium, afin de permettre la précipitation et la récupération de ces cations métalliques présents en solution. Il est indispensable de caractériser les réactifs utilisés et les produits obtenus.

La première partie de cette étude porte sur la préparation des solutions de carboxylates de sodium et sur leur mode de contrôle.

La seconde partie s'intéresse d'une part à la synthèse des carboxylates métalliques correspondant aux cations les plus fréquemment rencontrés dans les effluents industriels, et d'autre part à la recherche d'un capteur permettant de suivre l'évolution des réactions de précipitation et d'établir la stœchiométrie des précipités.

Les troisième et quatrième parties sont consacrées à la caractérisation physico-chimique des produits obtenus.

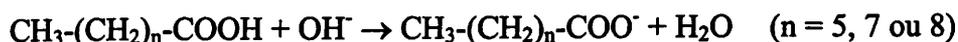
Enfin, dans la cinquième et dernière partie, nous présenterons les résultats concernant la détermination de la solubilité des carboxylates métalliques ainsi préparés.

### ***I – Réactifs de précipitation : les carboxylates de sodium***

#### ***1) Préparation des solutions***

La synthèse de carboxylates se fait par déprotonation de l'acide carboxylique à l'aide d'une base forte. L'emploi de la chaux n'est pas envisageable car la littérature fait état de la formation de carboxylates de calcium peu solubles [135]. Le choix s'est donc porté sur l'utilisation de la soude, les carboxylates de sodium étant très solubles.

La déprotonation se fait selon la réaction



Les premières préparations de solutions de carboxylate de sodium ont été réalisées en introduisant, dans un bécher contenant un certain volume d'acide carboxylique, la masse de soude nécessaire à la neutralisation de la totalité de l'acide. Cet ajout de soude entraîne la formation d'un précipité blanc ayant plus ou moins l'aspect d'un gel, précipité qui disparaît avec la dissolution des pastilles d'hydroxyde de sodium. Dès lors que la dissolution des pastilles est complète, la solution résultante est quasi-limpide. La solution est introduite dans une fiole jaugée et l'ajout d'eau pour ajuster la fiole au trait de jauge, provoque un trouble de la solution. Notons qu'un chauffage modéré de la solution lui rend sa limpidité. Toutefois, ce mode de préparation est relativement long.

Nous avons donc modifié le mode de préparation des solutions de carboxylates. La démarche consiste à préparer une solution d'hydroxyde de sodium à laquelle est ajouté le volume d'acide carboxylique nécessaire. L'ajout de l'acide est réalisé sous forte agitation magnétique. Dans ces conditions, la déprotonation est beaucoup plus rapide par rapport au mode de préparation décrit précédemment. Le Tableau XIII fournit les quantités de chacun des produits nécessaires à la préparation d'un litre de solution de carboxylate de sodium à une concentration de 1 mol/L.

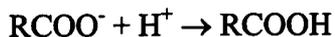
	Heptanoate de sodium	Nonanoate de sodium	Décanoate de sodium
Volume d'eau (mL)	860	820	1000
Masse de soude (g)	40	40	40
Quantité d'acide	143 mL d'HC <sub>7</sub> à 99%	182 mL d'HC <sub>9</sub> à 96%	172,27 g d'HC <sub>10</sub> à 99%
Concentration (mol/L)	≈ 1	≈ 1	≈ 1

**Tableau XIII : préparation des carboxylates de sodium.**

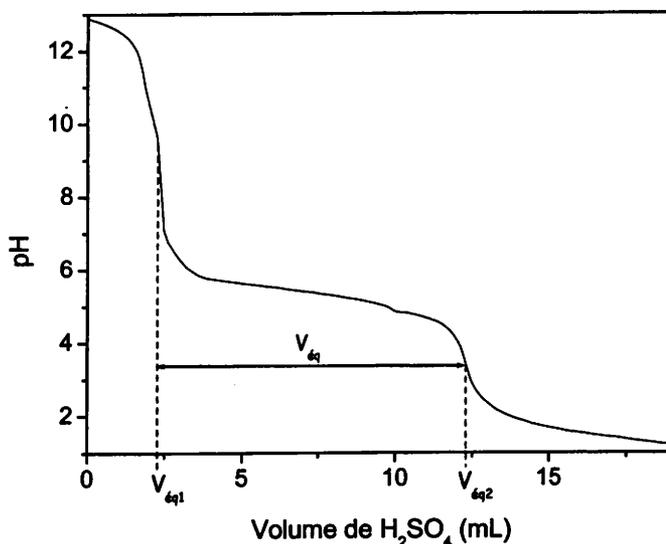
Signalons que la préparation de solutions de carboxylate de sodium diluées à partir d'une solution plus concentrée est possible, mais dépend du facteur de dilution. En effet, une dilution d'un facteur 10 provoque un trouble de la solution, trouble qui persiste. Par contre, la préparation de carboxylate de sodium à 0,1 mol/L par ajout de l'acide dans une solution de soude se fait sans aucun problème.

## 2) Mode de contrôle

La détermination du titre de solutions de carboxylates de sodium est réalisée par pHmétrie à l'aide d'une électrode de verre combinée, en utilisant le poste de titration automatisé. La quantité d'ions  $\text{RCOO}^-$  est dosée par une solution titrée d'acide fort, selon la réaction :



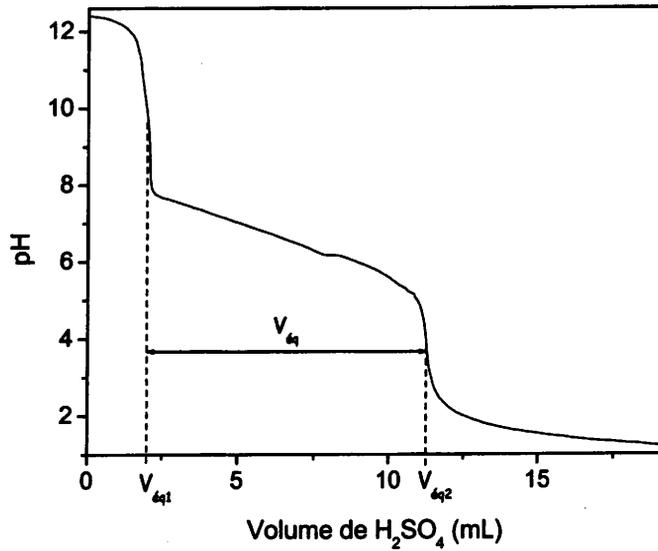
De la soude est ajoutée à la prise d'essai de 10 mL de carboxylates afin de mettre en évidence le comportement spécifique des anions carboxylates  $\text{C}_x^-$  par rapport aux hydroxydes  $\text{OH}^-$ . Le dosage est réalisé à l'aide d'une solution d'acide sulfurique  $\approx 1\text{N}$ . Les Figures 15, 16 et 17 représentent respectivement les courbes de dosage de solutions de  $\text{NaC}_7$ , de  $\text{NaC}_9$  et de  $\text{NaC}_{10}$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



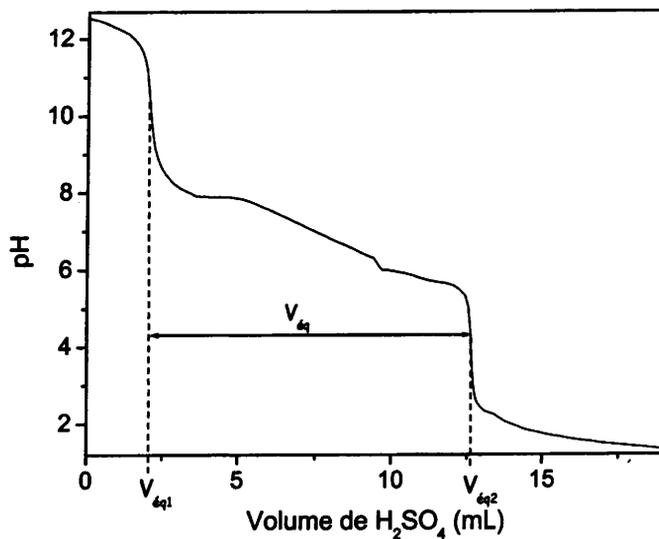
**Figure 15 : courbe de dosage de l'heptanoate de sodium par de l'acide sulfurique.**

Le premier saut de pH correspond à la neutralisation de l'excès de soude et le deuxième à la reprotonation de l'heptanoate de sodium par les ions  $\text{H}^+$ . Pour chacun de ces sauts peut être déterminé un volume équivalent, noté  $V_{\text{éq1}}$  ou  $V_{\text{éq2}}$ . Le volume équivalent noté  $V_{\text{éq}}$  correspond à la protonation spécifique de l'anion carboxylate.

Il en est de même pour le dosage des nonaoate et décanoate de sodium.



**Figure 16 : courbe de dosage du nonanoate de sodium par de l'acide sulfurique.**



**Figure 17 : courbe de dosage du décanoate de sodium par de l'acide sulfurique.**

La connaissance de  $V_{éq}$  nous donne accès au nombre de moles de carboxylates ayant réagi avec l'acide sulfurique, ce qui permet de déterminer la concentration en carboxylate de la solution préparée. Ainsi, l'exploitation des courbes de dosage présentées précédemment conduit à des concentrations en  $C_7^-$ ,  $C_9^-$  et  $C_{10}^-$  de 1,09, 0,96 et 1,11 mol/L, respectivement.

Il est possible de calculer le pH théorique des solutions de carboxylates de sodium synthétisées qui est donné par la relation suivante :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_e + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log [C_x^-]$$

Les calculs donnent des pH théoriques de 9,4, 9,5 et 9,5 pour les solutions de  $\text{NaC}_7$ ,  $\text{NaC}_9$  et  $\text{NaC}_{10}$ , respectivement. Or les pH expérimentaux des solutions préparées sont respectivement de 8,2, 8,5 et 9,0. Dans les trois cas, le pH des solutions préparées ne correspond pas au pH théorique attendu.

On peut aisément établir les courbes de titrage théoriques afin de les comparer avec les courbes expérimentales.

Tant que l'espèce  $C_x^-$  est présente en solution, le pH est imposé par le caractère basique de cet anion. Le pH est alors donné par la relation suivante :

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{[C_x^-]}{[HC_x]} \right)$$

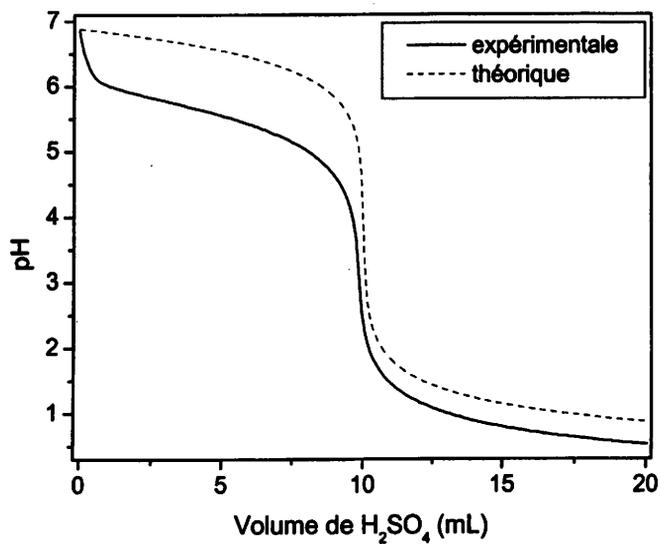
Dans la mesure où les acides carboxyliques  $\text{HC}_7$ ,  $\text{HC}_9$  et  $\text{HC}_{10}$  sont très peu solubles dans l'eau, la concentration en  $\text{HC}_x$  est considérée comme constante et égale à sa solubilité dans l'eau (notée  $\text{SHC}_x$ ),

d'où 
$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{[C_x^-]}{\text{SHC}_x} \right)$$

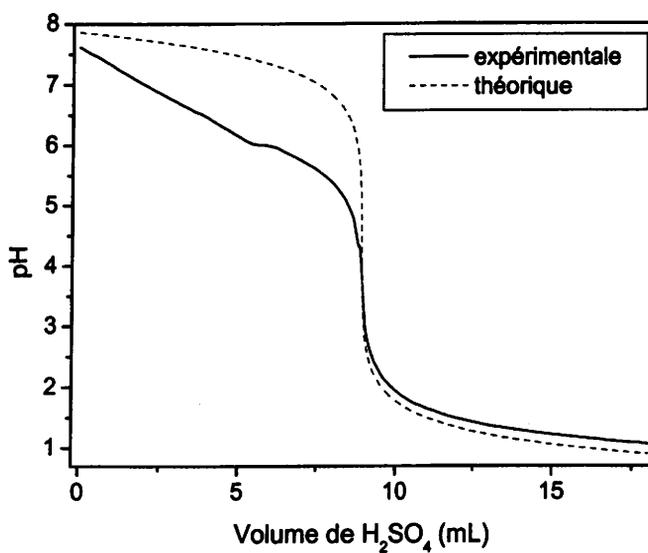
Lorsque la totalité de l'anion carboxylate  $C_x^-$  est reprotonnée sous forme de  $\text{HC}_x$ , le pH est imposé par l'excès du réactif titrant, à savoir l'acide sulfurique. Le pH est alors donné par la relation :

$$\text{pH} = - \log [H^+]$$

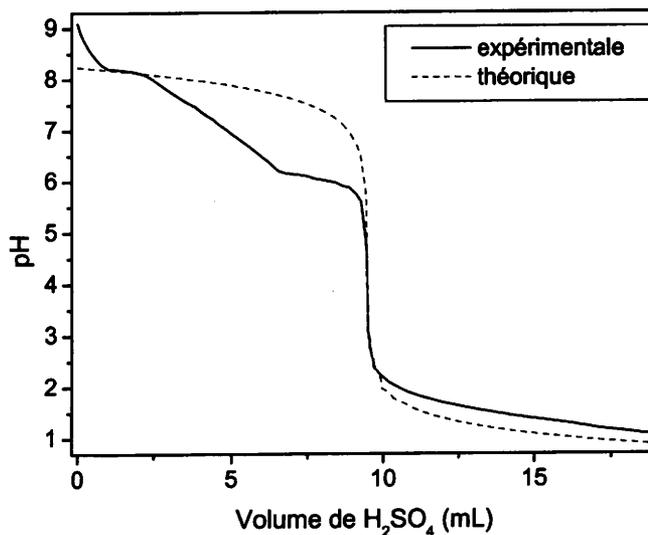
Les Figures 18 à 20 présentent la superposition des courbes expérimentales et théoriques.



**Figure 18 : courbes expérimentale et théorique du dosage de  $\text{NaC}_7$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**



**Figure 19 : courbes expérimentale et théorique du dosage de  $\text{NaC}_9$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**



**Figure 20 : courbes expérimentale et théorique du dosage de NaC<sub>10</sub> par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

Quel que soit le carboxylate de sodium, on constate des écarts entre les courbes en ce qui concerne la première partie du dosage, c'est-à-dire tant qu'il y a des espèces C<sub>x</sub><sup>-</sup> en solution. La faible solubilité des acides carboxyliques peut être à l'origine de cette différence entre les courbes théoriques et expérimentales.

Néanmoins, la méthode de dosage pHmétrique s'avère être parfaitement adaptée pour la détermination du titre des solutions de carboxylates préparées.

### 3) Solubilité des carboxylates de sodium

En respectant ce protocole, il nous est possible de préparer des solutions d'heptanoate, de nonanoate et de décanoate de sodium de concentration 1 mol/L. Il nous a semblé intéressant d'étudier la solubilité des solutions de carboxylate de sodium.

#### A) Conditions expérimentales

La détermination des solubilités des solutions de carboxylate de sodium a été réalisée par évaporation de solutions de NaC<sub>x</sub> environ 1 M à l'aide d'un épiparateur. Dès que se forme un précipité de carboxylate de sodium, la solution est refroidie et un prélèvement est

effectué dans la phase liquide, afin d'y déterminer la concentration en  $C_x^-$  par dosage avec l'acide sulfurique.

Chaque dosage est répété trois fois pour chacune des solubilités déterminées.

## B) Résultats et discussion

Le Tableau XIV présente les solubilités déterminées pour chacune des trois solutions de carboxylates de sodium.

Carboxylates de sodium	NaC <sub>7</sub>	NaC <sub>9</sub>	NaC <sub>10</sub>
Solubilité (mol/L)	2,53 ± 0,00	2,03 ± 0,03	1,69 ± 0,01

**Tableau XIV : solubilité des carboxylates de sodium NaC<sub>7</sub>, NaC<sub>9</sub> et NaC<sub>10</sub>.**

Les résultats de ces expériences indiquent que la solubilité des solutions de carboxylates de sodium diminue lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente. Comme cela a été démontré dans le cas des acides, la longue chaîne carbonée confère aux savons un caractère lipophile ou hydrophobe. La structure et la propriété amphiphile ont par conséquent une influence sur la solubilité de ces composés dans l'eau. De plus, les carboxylates de sodium sont plus solubles que les acides correspondants.

Cette étude montre qu'il est possible de préparer des solutions d'heptanoate de sodium à 2,5 mol/L, de nonanoate de sodium à 2,0 mol/L et de décanoate de sodium à 1,7 mol/L.

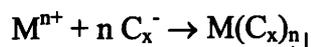
### 4) *Conclusion*

Cette étude a montré que des solutions de carboxylates de sodium peuvent être préparées par déprotonation de l'acide à l'aide d'hydroxyde de sodium. De plus, il est possible de contrôler le titre de ces solutions par pHmétrie, en dosant ces solutions de carboxylates par un acide fort tel que l'acide sulfurique. Enfin, la solubilité des carboxylates de sodium dans l'eau augmente lorsque la longueur de la chaîne hydrocarbonée diminue.

## ***II – Réactions de précipitation des métaux à partir de solutions de carboxylates***

### ***1) Introduction***

Les carboxylates présentent la propriété de former des précipités avec les cations métalliques selon la réaction [105] :



où n représente la charge du cation métallique et x le nombre total d'atomes de carbone qui composent la chaîne hydrocarbonée.

### ***2) Protocole de précipitation des carboxylates métalliques***

Le protocole de synthèse consiste à introduire le volume de réactif nécessaire à la précipitation de la totalité du cation métallique présent en solution, selon le rapport stœchiométrique déterminé à partir de l'équation ci-dessus. Nous allons ainsi nous intéresser aux réactions de précipitation des carboxylates avec les cations  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$ .

#### **A) Réactifs**

Toutes les solutions de cations métalliques employées ont une concentration en cations de 0,1 mol/L. L'acidité des solutions est uniquement due aux propriétés acido-basiques des cations. Les solutions d'heptanoate, de nonanoate et de décanoate de sodium utilisées, ont une concentration de 1 mol/L.

#### **B) Mode opératoire**

A 50 mL d'une solution contenant 0,1 mol/L de cation métallique, sont ajoutés 10 mL de réactif précipitant dans le cas où le cation est un divalent, et 15 mL dans le cas où le cation

est un trivalent. Lors de la synthèse des carboxylates métalliques, il est nécessaire de maintenir une agitation vigoureuse afin de minimiser les phénomènes d'adsorption des cations métalliques vis-à-vis du produit formé [105].

L'agitation est maintenue pendant quelques minutes, puis la solution est filtrée sur büchner et le précipité est lavé avec 50 mL d'eau permutée pour éliminer les traces de cation métallique ou de carboxylates de sodium qui n'auraient pas réagi.

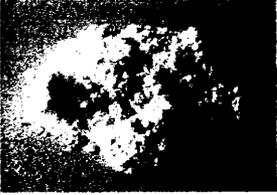
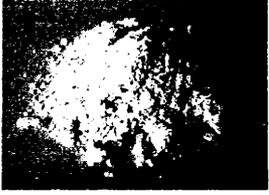
### C) Discussions

Lors de leur préparation, les carboxylates de zinc, de nickel, de calcium, de plomb et de cuivre se présentent sous l'aspect d'un précipité parfaitement cristallisé, en suspension dans la solution. La filtration est très rapide et aucun problème n'est constaté.

Par contre, les précipités de carboxylates de fer(III) et de chrome(III) présentent un aspect plus ou moins collant. La filtration est alors difficile et les précipités obtenus n'ont pas un aspect poudreux. Dans ces deux cas, une augmentation de pH favorise la récupération d'un précipité parfaitement cristallisé et non collant. Ainsi, les solutions de fer(III) doivent être pré-neutralisées à pH = 1,5 tandis que les solutions de chrome(III) requièrent un pH de 5. L'aspect des précipités de ces carboxylates métalliques peut également être amélioré par ajout d'hydroxydes aux précipités collants se trouvant encore en solution, mais cela nécessite un temps plus long.

Signalons qu'il n'a pas été possible de synthétiser de carboxylate de fer(II). En effet, même préparé en milieu désaéré, ce composé très oxydable évolue rapidement vers un composé de couleur brune en raison de l'oxydation de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , conduisant à un hydroxy-carboxylate de fer.

Le Tableau XV présente quelques caractéristiques des différents carboxylates métalliques que nous avons pu synthétiser.

Composés	Conditions de précipitation	Couleur	Filtrabilité	Photos
$Zn(C_x)_2$	pH = 5,3	Blanche	Excellente (le composé flotte)	
$Ni(C_x)_2$	pH = 5,0	Verte	Excellente (le composé flotte)	
$Fe(C_x)_3$	pH ≥ 1,5	Orange	Excellente (le composé flotte)	
$Cr(C_x)_3$	pH ≈ 5	Mauve	Excellente (le composé décante)	
$Ca(C_x)_2$	pH = 4,5	Blanche	Excellente (le composé flotte)	
$Pb(C_x)_2$	pH = 4,0	Blanche	Excellente (le composé flotte)	
$Cu(C_x)_2$	pH = 4,0	Bleue	Excellente (le composé flotte)	

**Tableau XV : caractéristiques des carboxylates métalliques synthétisés.**

### 3) *Suivis potentiométriques des réactions de précipitation*

Cette étude porte sur la réalisation de suivis potentiométriques de la précipitation des métaux seuls en solution par l'heptanoate, le nonanoate et le décanoate de sodium.

#### A) Approche du phénomène

Dans cette étude, deux types d'électrodes ont été envisagés :

- des électrodes métalliques de même nature que le cation métallique en solution ;
- des électrodes métalliques différentes des cations présents en solution.

#### 1) **Suivi potentiométrique de la précipitation d'un cation métallique par une électrode du même métal**

En raison des problèmes de corrosion rencontrés pour des métaux très réducteurs tels que le zinc, tous les métaux ne sont pas utilisables en tant qu'électrodes.

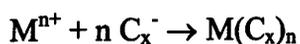
Le potentiel que prend une électrode est lié aux phénomènes qui se produisent à sa surface. Si on considère la réaction se produisant à la surface d'une électrode métallique baignant dans une solution dont le cation est de même nature, on peut écrire :



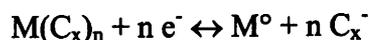
Tant qu'il existe encore des ions  $M^{n+}$  libres en solution, le potentiel pris par l'électrode est donné par

$$E = E^{\circ}(M^{n+}/M^{\circ}) + \frac{0,06}{n} \log [M^{n+}]$$

Lors de l'ajout de carboxylates, on observe la réaction :



Lorsque tous les ions  $M^{n+}$  sont consommés, le potentiel mesuré est relatif à l'équilibre



Si on applique la loi de Nernst à cet équilibre, on obtient

$$E = E^{\circ}(M(C_x)_n/M^0) + \frac{0,06}{n} \log \left[ \frac{1}{[C_x]^n} \right]$$

avec le potentiel du couple  $M(C_x)_n/M^0$  donné par

$$E^{\circ}(M(C_x)_n/M^0) = E^{\circ}(M^{n+}/M^0) - \frac{0,06}{n} pK_s(M(C_x)_n)$$

Ce potentiel dépend de la concentration en carboxylate.

La différence de potentiel entre les deux couples redox  $M^{n+}/M^0$  et  $M(C_x)_n/M^0$  est directement liée à la valeur de  $pK_s$  et doit se traduire sur les courbes de dosage potentiométrique par un saut de potentiel plus ou moins marqué.

## 2) Suivi potentiométrique de la précipitation d'un cation métallique $M_1^{n+}$ par une électrode d'un métal $M_2$

Seuls les métaux formant des carboxylates très insolubles sont utilisables.

Soit une solution de cation  $M_1^{n+}$ . A la première goutte de carboxylate ajoutée, on observe la réaction



Compte tenu du produit de solubilité de  $M_1(C_x)_n$ , la réaction qui se produit à la surface de l'électrode du métal  $M_2$  est régie par le système



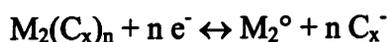
et le potentiel qui s'y établit est donné par la relation

$$E = E^\circ(M_2(C_x)_n, M_1^{n+} / M_2^\circ, M_1(C_x)_n) + \frac{0,06}{n} \log [M_1^{n+}] .$$

Le potentiel du couple  $M_2(C_x)_n, M_1^{n+} / M_2^\circ, M_1(C_x)_n$  est directement lié aux  $pK_s$  des deux carboxylates métalliques. Il est donné par :

$$E^\circ(M_2(C_x)_n, M_1^{n+} / M_2^\circ, M_1(C_x)_n) = E^\circ(M_1^{n+} / M_2^\circ) - \frac{0,06}{n} pK_s(M_2(C_x)_n) + \frac{0,06}{n} pK_s(M_1(C_x)_n)$$

Lorsqu'on se trouve en excès de carboxylate, le système indicateur de potentiel est alors



En appliquant la loi de Nernst à cet équilibre, on obtient

$$E = E^\circ(M_2(C_x)_n / M_2^\circ) + \frac{0,06}{n} \log \left[ \frac{1}{[C_x^-]^n} \right]$$

avec le potentiel du couple  $M_2(C_x)_n / M_2^\circ$  donné par

$$E^\circ(M_2(C_x)_n / M_2^\circ) = E^\circ(M_1^{n+} / M_2^\circ) - \frac{0,06}{n} pK_s(M_2(C_x)_n)$$

## B) Protocole opératoire

Les suivis par potentiométrie des réactions de précipitation sont réalisés à l'aide du système de dosage automatisé. Les opérations de précipitation se font sous agitation magnétique dans un bécher contenant 50 mL de solution du cation divalent ou 35 mL de solution du cation trivalent. Des temps d'attente fixés arbitrairement à 45 secondes ont été systématiquement respectés entre chaque ajout de 100  $\mu$ L d'heptanoate de sodium, pour permettre la mise en place des équilibres chimiques.

### C) Résultats et discussion

Les résultats sont présentés sous la forme d'un tableau indiquant le type de couple électrode-cation envisagé. Le signe + indique un suivi potentiométrique exploitable, tandis que le signe - correspond à un suivi inexploitable.

Electrodes	Cations							
	Hg <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
Hg <sup>0</sup>	+			-		-	-	-
Ag <sup>0</sup>		+	-	-		-		
Cu <sup>0</sup>			+	-				
Ni <sup>0</sup>				-				
Pb <sup>0</sup>				-	+			

**Tableau XVI : couples électrode-cation envisagés pour les suivis potentiométriques.**

### D) Conclusion

Mis à part quelques rares exceptions, la potentiométrie ne permet de suivre la précipitation des carboxylates métalliques. Il nous a donc semblé nécessaire de trouver un autre capteur qui soit capable de nous fournir des informations sur le degré d'avancement des réactions de précipitation. Ainsi nous proposons d'étudier la réponse d'une électrode de verre plongée dans des solutions de cations métalliques.

#### 4) *Suivis pHmétriques des réactions de précipitation*

Cette étude porte sur la réalisation de suivis pHmétriques de la précipitation des métaux seuls en solution par l'heptanoate, le nonanoate et le décanoate de sodium.

### A) Approche du phénomène

D'un point de vue théorique, il est possible d'observer une variation de pH plus ou moins importante au cours de la réaction de précipitation des carboxylates métalliques. En effet, l'agent précipitant possède des propriétés de base faible, tandis que les différents cations métalliques étudiés possèdent des propriétés acides plus ou moins marquées.



Avant le point équivalent, c'est-à-dire tant que l'espèce  $\text{M}^{n+}$  est présente en solution, c'est le caractère acide du cation qui impose le pH. Ce pH est donné par la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_a - \frac{1}{2} \log [\text{M}^{n+}]$$

Après le point équivalent, lorsque la totalité du cation métallique  $\text{M}^{n+}$  est précipitée sous forme de  $\text{M}(\text{C}_x)_n$ , le pH est imposé par l'excès de réactif précipitant. Le pH est alors donné par la relation :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log [\text{C}_x^-]$$

Connaissant les constantes d'acidité des cations, il est possible de tracer la courbe théorique du suivi pHmétrique de la précipitation d'un cation métallique par une solution de carboxylate de sodium. Afin de confirmer les prévisions théoriques, les courbes de suivis pHmétriques expérimentales seront systématiquement superposées aux courbes de suivis théoriques.

## B) Protocole opératoire

Les opérations de précipitation, suivies par pHmétrie à l'aide du système de dosage automatisé, ont été réalisées sous agitation magnétique dans un bécher contenant 50 mL de solution du cation divalent ou 35 mL de solution du cation trivalent. Des temps d'attente fixés arbitrairement à 45 secondes ont été systématiquement respectés entre chaque ajout de 100  $\mu\text{L}$  de réactif, pour permettre la mise en place des équilibres chimiques.

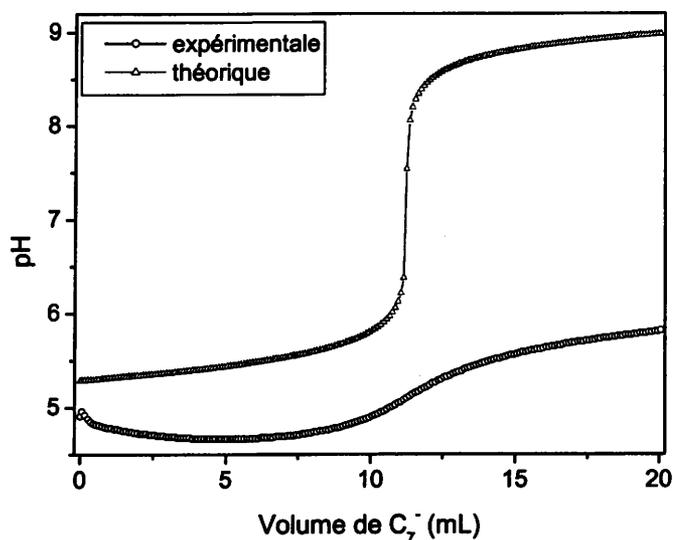
## C) Allure et exploitation des courbes

Cette partie présente les différentes courbes obtenues pour les cations métalliques seuls en solution. Les figures qui suivent présentent l'allure de l'évolution du pH au cours de l'ajout de carboxylates  $\text{C}_x^-$ .

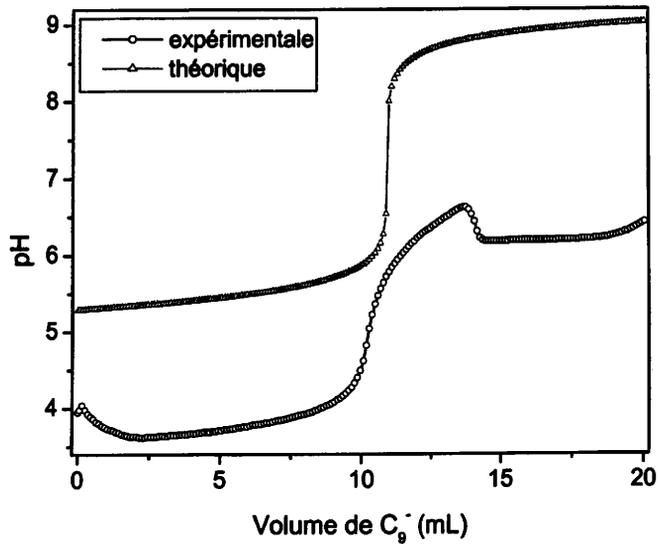
### a) *Précipitation de $\text{Zn}^{2+}$*

Les Figures 21, 22 et 23 présentent les courbes expérimentales et théoriques des suivis pHmétriques de la précipitation de  $\text{Zn}^{2+}$  par l'heptanoate de sodium, par le nonanoate de sodium et par le décanoate de sodium, respectivement.

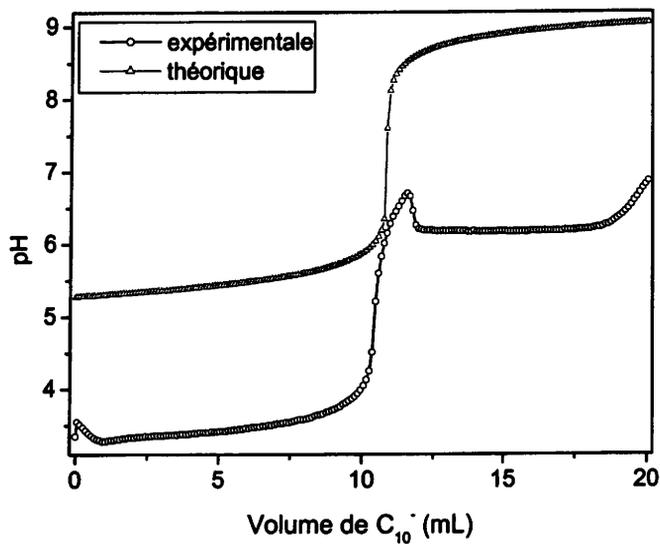
Dès les premiers ajouts de réactif, il se forme un précipité blanc.



**Figure 21: suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Zn}^{2+}$  par  $\text{C}_7^-$ .**



**Figure 22: suivi pHmétrique de la précipitation de  $Zn^{2+}$  par  $C_9^-$ .**



**Figure 23: suivi pHmétrique de la précipitation de  $Zn^{2+}$  par  $C_{10}^-$ .**

Chaque suivi pHmétrique de la précipitation du zinc par l'un des carboxylates de sodium est caractérisé par l'apparition d'un saut de pH qui correspond à la précipitation du carboxylate métallique. Le Tableau XVII présente les résultats théoriques calculés et les résultats expérimentaux obtenus pour chaque suivi.

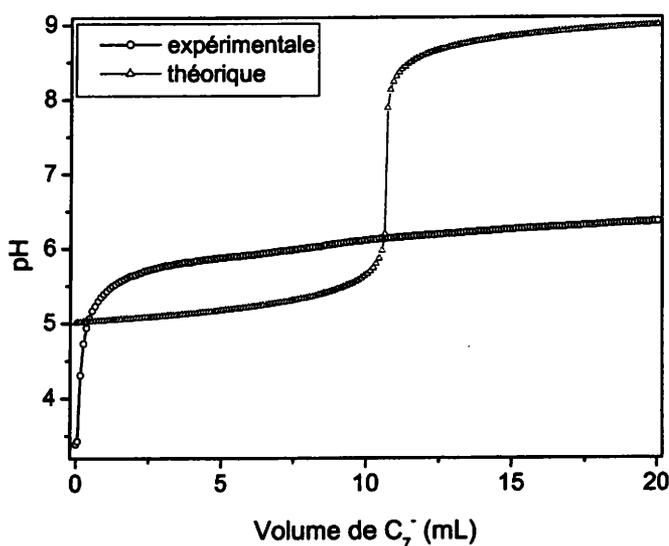
Réaction engagée	Nombre de moles de $C_x^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $C_x^-$ obtenues à l'équivalence
$Zn^{2+} + 2 C_7^- \rightarrow Zn(C_7)_2$	$0,99 \times 10^{-2}$	$1,04 \times 10^{-2}$
$Zn^{2+} + 2 C_9^- \rightarrow Zn(C_9)_2$	$1,05 \times 10^{-2}$	$0,98 \times 10^{-2}$
$Zn^{2+} + 2 C_{10}^- \rightarrow Zn(C_{10})_2$	$1,10 \times 10^{-2}$	$1,06 \times 10^{-2}$

**Tableau XVII : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des  $Zn(C_x)_2$ .**

Les quantités de réactifs obtenues à l'équivalence sont en bon accord avec les valeurs calculées, ce qui confirme la stœchiométrie des réactions de précipitation. La réponse de l'électrode définit clairement la fin de la réaction de précipitation, caractérisée par un saut de pH bien distinct dans le cas des nonanoate et décanoate de sodium.

### *b) Précipitation de $Ni^{2+}$*

Les courbes expérimentales et théoriques des suivis pHmétriques de la précipitation de  $Ni^{2+}$  par les différents carboxylates de sodium sont présentées sur les Figures 24, 25 et 26. L'ajout de carboxylate provoque l'apparition immédiate d'un précipité vert.



**Figure 24 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $Ni^{2+}$  par  $C_7^-$ .**

Le suivi pHmétrique de la Figure 24 ne permet pas de définir la fin de la réaction de précipitation. Cela est dû au fait que l'heptanoate de nickel est très soluble, si bien que le cation  $\text{Ni}^{2+}$  et l'anion  $\text{C}_7^-$  coexistent après le point équivalent. En effet, à la fin du dosage, un précipité vert est observé dans la solution. Cette solution demeurant verte, malgré l'excès de carboxylate ajouté, témoigne de la présence en solution d'ions  $\text{Ni}^{2+}$ . L'électrode de verre ne peut pas être utilisée comme indicatrice de la fin de la précipitation.

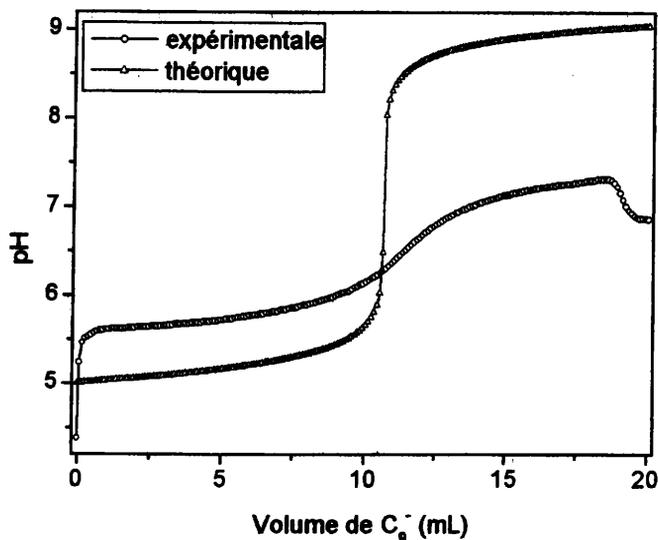


Figure 25 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Ni}^{2+}$  par  $\text{C}_9^-$ .

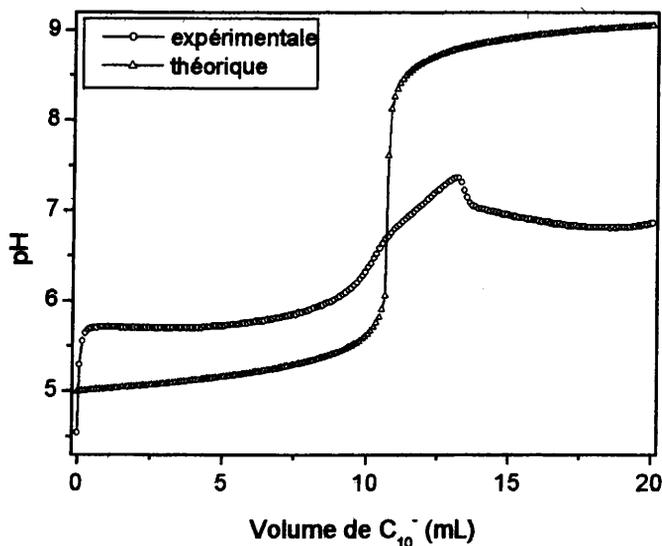


Figure 26 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Ni}^{2+}$  par  $\text{C}_{10}^-$ .

Sur les Figures 25 et 26, il apparaît un saut de pH qui correspond à la précipitation du nonanoate et du décanoate de nickel, respectivement. Le Tableau XVIII rassemble les résultats expérimentaux et théoriques pour chacun des suivis.

Réaction engagée	Nombre de moles de $C_x^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $C_x^-$ obtenues à l'équivalence
$Ni^{2+} + 2 C_7^- \rightarrow Ni(C_7)_2$	$1,00 \times 10^{-2}$	Indéterminé
$Ni^{2+} + 2 C_9^- \rightarrow Ni(C_9)_2$	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$
$Ni^{2+} + 2 C_{10}^- \rightarrow Ni(C_{10})_2$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,12 \times 10^{-2}$

**Tableau XVIII : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des  $Ni(C_x)_2$ .**

Les résultats confirment la stœchiométrie des réactions de précipitation de  $Ni(C_9)_2$  et  $Ni(C_{10})_2$ . En effet, les calculs expérimentaux et théoriques des quantités de réactifs obtenues à l'équivalence sont relativement proches. La fin de la réaction de précipitation est parfaitement définie par l'apparition d'un saut de pH.

### *c) Précipitation de $Fe^{3+}$*

Sur les Figures 27, 28 et 29 est représentée l'allure des courbes expérimentales et théoriques des suivis pHmétriques de la précipitation de  $Fe^{3+}$  par  $NaC_x$ .

Lors de la réalisation de ces suivis, la formation d'un précipité orange a été constatée dans les trois cas.

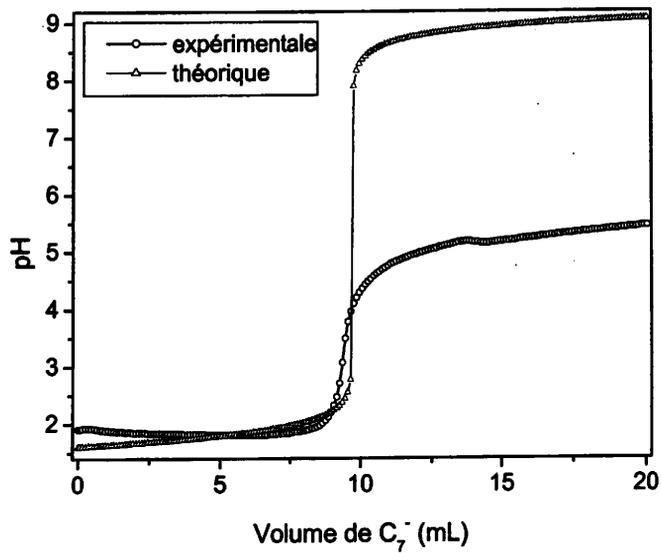


Figure 27 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{C}_7^-$ .

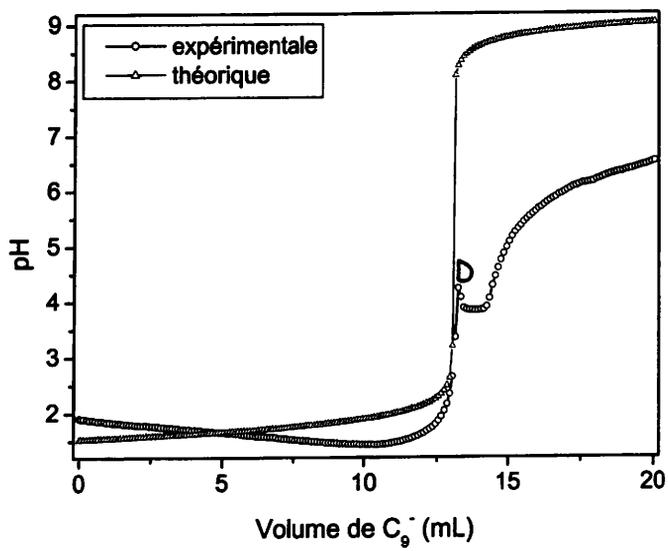
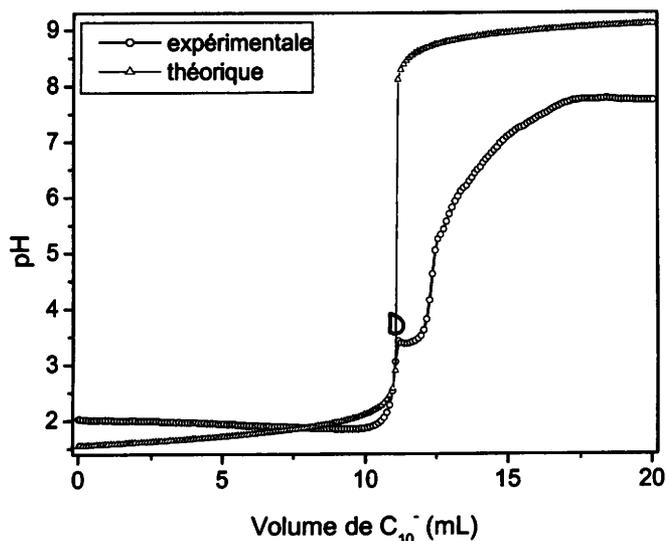


Figure 28 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{C}_9^-$ .



**Figure 29 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Fe}^{3+}$  par  $\text{C}_{10}^-$ .**

Chacun des suivis pHmétriques, issus de la précipitation des ions ferriques par l'un des carboxylates de sodium, présente un saut de pH qui correspond à la fin de la précipitation du carboxylate ferrique. Ce saut est parfaitement marqué dans les trois cas. Cependant, pour les nonanoate et décanoate de fer(III), il apparaît un décrochage (noté D sur les graphes) qui est systématiquement obtenu. Il correspond à la fin de la réaction de précipitation entre le carboxylate et le cation. De plus, signalons qu'il est parfaitement positionné sur la courbe théorique dans le cas de  $\text{Fe}(\text{C}_{10})_3$ .

Dans le Tableau XIX se trouve l'ensemble des résultats théoriques et expérimentaux des trois suivis.

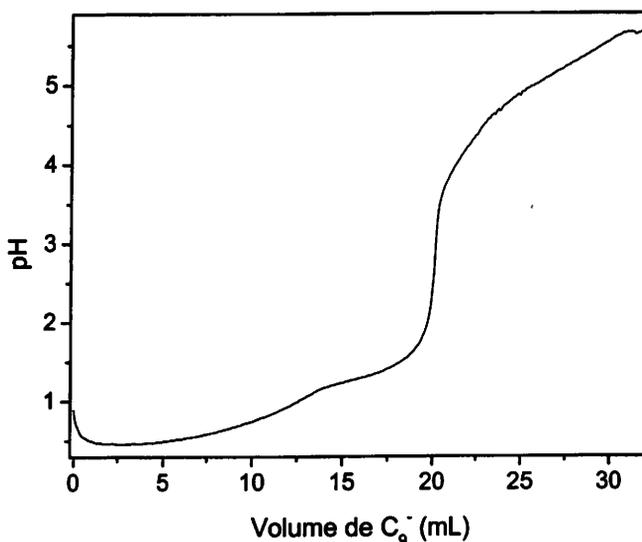
Réaction engagée	Nombre de moles de $\text{C}_x^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $\text{C}_x^-$ obtenues à l'équivalence
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_7^- \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_7)_3$	$0,89 \times 10^{-2}$	$0,86 \times 10^{-2}$
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_9^- \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_9)_3$	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,30 \times 10^{-2}$
$\text{Fe}^{3+} + 3 \text{C}_{10}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{C}_{10})_3$	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$

**Tableau XIX : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des  $\text{Fe}(\text{C}_x)_3$ .**

La détermination des nombres de moles de  $C_x^-$  théoriques et expérimentaux obtenus à l'équivalence permet de confirmer la stœchiométrie des réactions de précipitation. La réponse de l'électrode définit parfaitement la fin de la réaction de précipitation, caractérisée par un saut de pH bien distinct dans chacun des cas.

#### *d) Précipitation de $Fe^{2+}$*

La Figure 30 présente la courbe expérimentale obtenue lors de l'ajout de nonanoate de sodium à une solution de chlorure ferreux préparée en milieu légèrement acide afin d'éviter l'oxydation des ions ferreux. L'expérience a été réalisée en milieu aéré.



**Figure 30 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $Fe^{2+}$  par  $C_9^-$ .**

Lors des premiers ajouts de réactif, il ne se forme pas de précipité, mais nous pouvons noter la formation d'acide nonanoïque. Après l'ajout de 20 mL de réactif, la solution est de couleur rouille avec présence de petits agrégats de couleur rouille foncée. Le produit final est compact et collant.

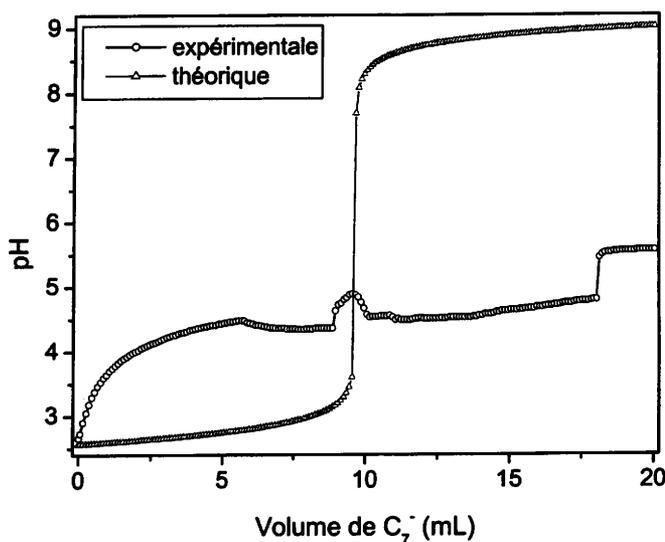
Le saut de pH obtenu ne correspond pas au point équivalent attendu.

La même expérience a été réalisée sous atmosphère inerte. Même dans ces conditions, il n'a pas été possible d'obtenir un suivi exploitable.

### e) Précipitation de $\text{Cr}^{3+}$

Les courbes expérimentales et théoriques des suivis pHmétriques de la précipitation de  $\text{Cr}^{3+}$  par les différents carboxylates de sodium sont présentées sur les Figures 31, 32 et 33.

L'ajout de carboxylate provoque l'apparition immédiate d'un précipité mauve.



**Figure 31 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Cr}^{3+}$  par  $\text{C}_7^-$ .**

Cette courbe est l'exemple parfait d'un suivi pHmétrique obtenu lors de l'ajout d'heptanoate à une solution de chrome(III) qui n'a pas été pré-neutralisée. La formation d'acide heptanoïque est constatée dès les premiers ajouts de réactif. Les ajouts suivants de réactif provoquent l'apparition d'un précipité mauve qui se colle aussi bien à la paroi du bécher qu'à la surface de l'électrode de verre, ce qui perturbe la mesure de l'électrode et conduit à un suivi inexploitable.

En ce qui concerne la précipitation de  $\text{Cr}(\text{C}_9)_3$  et  $\text{Cr}(\text{C}_{10})_3$ , les solutions ont été pré-neutralisées à des pH voisins de 5.

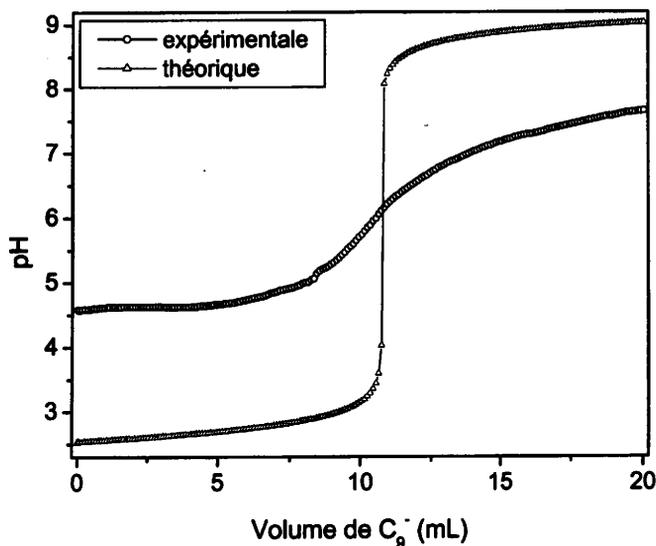


Figure 32 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Cr}^{3+}$  par  $\text{C}_9^-$ .

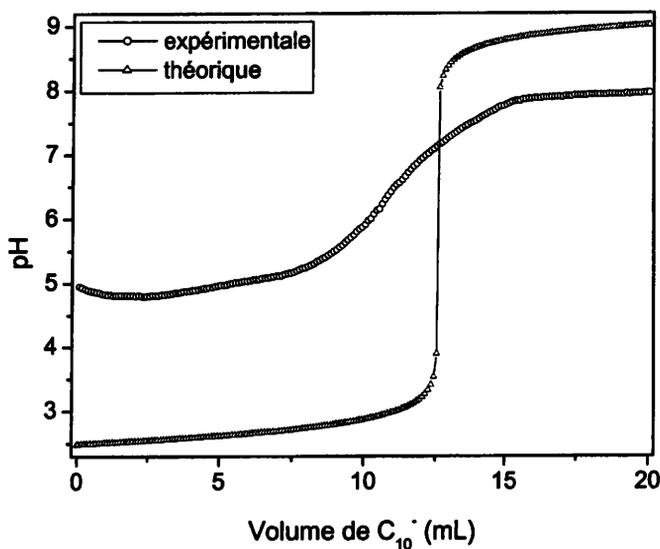


Figure 33 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Cr}^{3+}$  par  $\text{C}_{10}^-$ .

Dans ces conditions, il apparaît un saut de pH distinct qui correspond à la précipitation du carboxylate métallique. Les calculs expérimentaux et théoriques des quantités de réactifs obtenues à l'équivalence, rassemblés dans le Tableau XX, confirment la stœchiométrie des réactions de précipitation de  $\text{Cr}(\text{C}_9)_3$  et  $\text{Cr}(\text{C}_{10})_3$ .

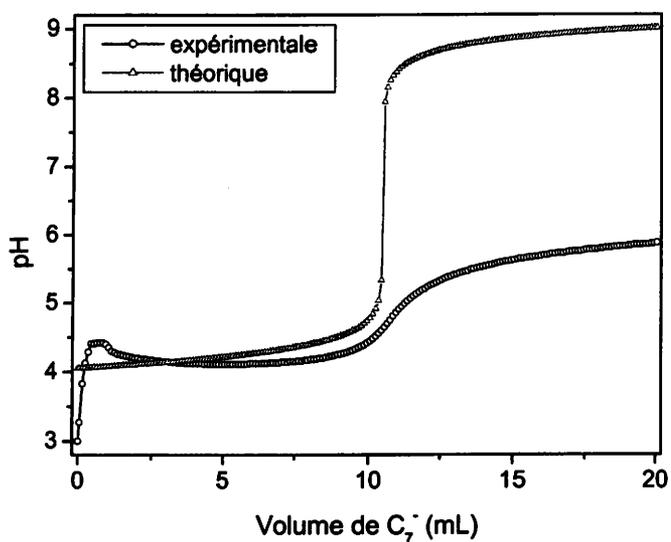
Réaction engagée	Nombre de moles de $C_x^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $C_x^-$ obtenues à l'équivalence
$Cr^{3+} + 3 C_7^- \rightarrow Cr(C_7)_3$	$0,90 \times 10^{-2}$	Indéterminé
$Cr^{3+} + 3 C_9^- \rightarrow Cr(C_9)_3$	$1,04 \times 10^{-2}$	$1,03 \times 10^{-2}$
$Cr^{3+} + 3 C_{10}^- \rightarrow Cr(C_{10})_3$	$1,35 \times 10^{-2}$	$1,08 \times 10^{-2}$

**Tableau XX : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des  $Cr(C_x)_3$ .**

**f) Précipitation de  $Pb^{2+}$**

Sur les Figure 34, 35 et 36 apparaissent les courbes expérimentales et théoriques des suivis pHmétriques de la précipitation de  $Pb^{2+}$  par  $NaC_x$ .

Dès les premiers ajouts de réactif, il se forme un précipité blanc.



**Figure 34 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $Pb^{2+}$  par  $C_7^-$ .**

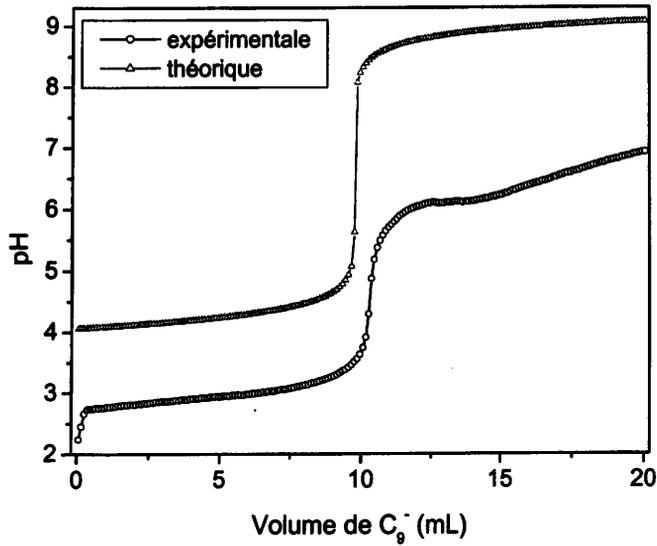


Figure 35 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $Pb^{2+}$  par  $C_9^-$ .

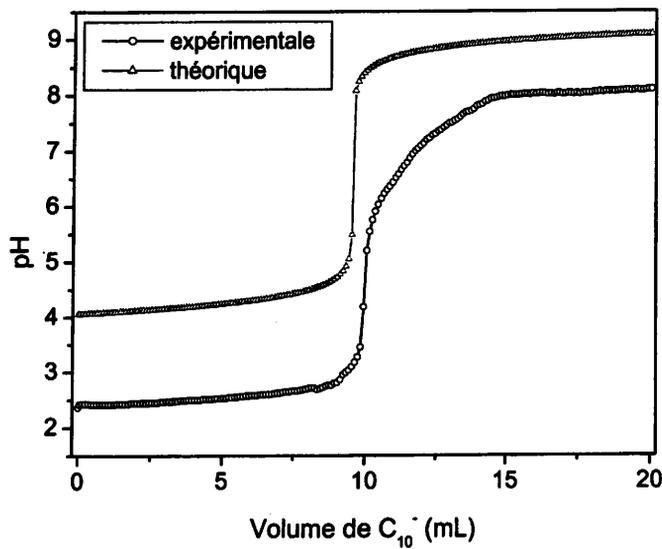


Figure 36 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $Pb^{2+}$  par  $C_{10}^-$ .

Chaque suivi pHmétrique de la précipitation du plomb par l'un des carboxylates de sodium est caractérisé par l'apparition d'un saut de pH bien marqué. Le Tableau XXI présente les résultats théoriques calculés et les résultats expérimentaux obtenus pour chaque suivi.

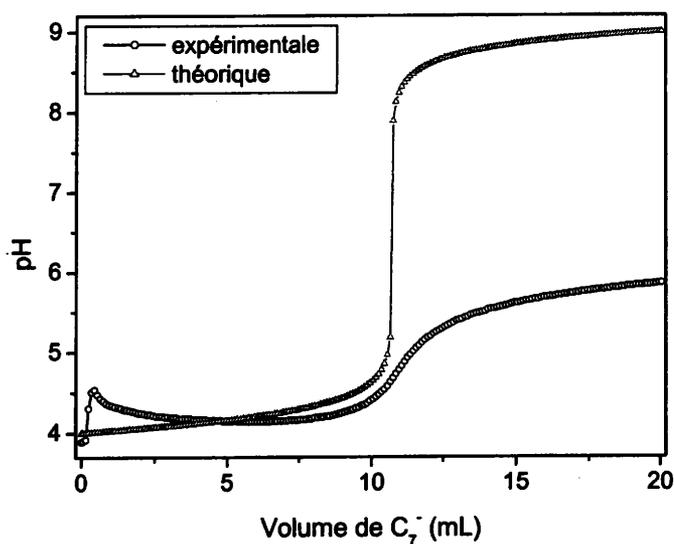
Réaction engagée	Nombre de moles de $C_x^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $C_x^-$ obtenues à l'équivalence
$Pb^{2+} + 2 C_7^- \rightarrow Pb(C_7)_2$	$1,00 \times 10^{-2}$	$1,02 \times 10^{-2}$
$Pb^{2+} + 2 C_9^- \rightarrow Pb(C_9)_2$	$0,90 \times 10^{-2}$	$0,97 \times 10^{-2}$
$Pb^{2+} + 2 C_{10}^- \rightarrow Pb(C_{10})_2$	$0,97 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$

**Tableau XXI : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des  $Pb(C_x)_2$ .**

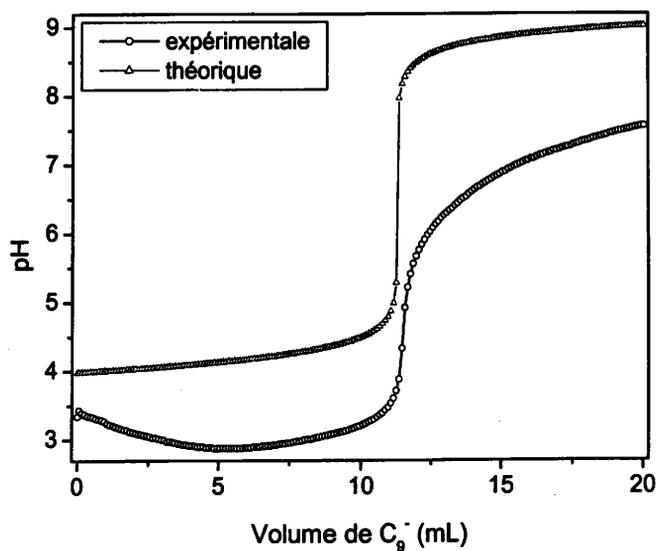
Les résultats confirment la stœchiométrie des réactions de précipitation de  $Pb(C_7)_2$ ,  $Pb(C_9)_2$  et  $Pb(C_{10})_2$ . En effet, les calculs expérimentaux et théoriques des quantités de réactifs obtenues à l'équivalence sont relativement proches. La fin de la réaction de précipitation est parfaitement définie.

#### *h) Précipitation de $Cu^{2+}$*

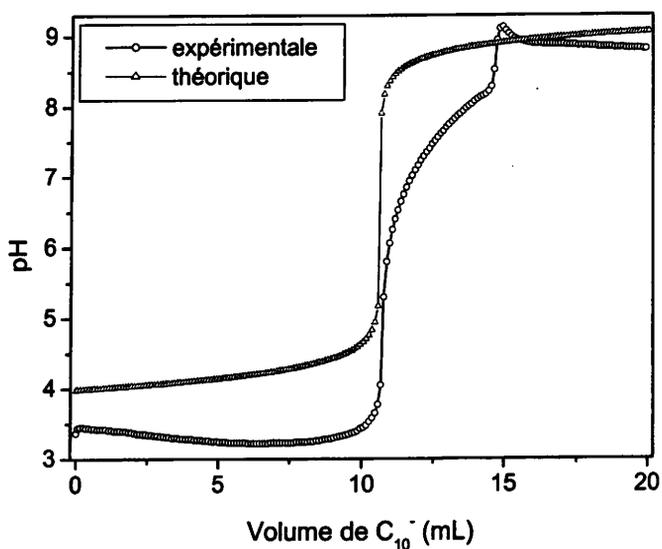
Les courbes expérimentales et théoriques des suivis pHmétriques de la précipitation de  $Cu^{2+}$  par les différents carboxylates de sodium sont présentées sur les Figures 37, 38 et 39. L'ajout de carboxylate provoque l'apparition immédiate d'un précipité de couleur bleue.



**Figure 37 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $Cu^{2+}$  par  $C_7^-$ .**



**Figure 38 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{C}_9^-$ .**



**Figure 39 : suivi pHmétrique de la précipitation de  $\text{Cu}^{2+}$  par  $\text{C}_{10}^-$ .**

Pour chacune des courbes de suivi pHmétrique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  par les carboxylates de sodium, il apparaît un saut de pH distinct qui marque la fin de la précipitation du carboxylate métallique. Les calculs expérimentaux et théoriques des quantités de réactifs obtenues à l'équivalence sont rassemblés dans le Tableau XXII. Ils confirment la stœchiométrie des réactions de précipitation des différents composés.

Réaction engagée	Nombre de moles de $C_x^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $C_x^-$ obtenues à l'équivalence
$Cu^{2+} + 2 C_7^- \rightarrow Cu(C_7)_2$	$1,07 \times 10^{-2}$	$1,01 \times 10^{-2}$
$Cu^{2+} + 2 C_9^- \rightarrow Cu(C_9)_2$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,10 \times 10^{-2}$
$Cu^{2+} + 2 C_{10}^- \rightarrow Cu(C_{10})_2$	$1,09 \times 10^{-2}$	$1,15 \times 10^{-2}$

**Tableau XXII : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des  $Cu(C_x)_2$ .**

### 5) Conclusion

Cette étude a montré que l'électrode de verre se présente comme un capteur permettant le suivi des réactions de précipitation des carboxylates métalliques. Lorsqu'on réalise le suivi pHmétrique de la précipitation de nonanoates ou décanoates métalliques, il permet de mettre en évidence la fin de la précipitation et confirme la stœchiométrie des précipités.

Par contre, dans le cas de certains heptanoates métalliques, le suivi pHmétrique est inexploitable (cas du nickel et du chrome) ou le saut de pH est peu marqué (cas du zinc).

Enfin, les essais de suivi potentiométrique des réactions de précipitation n'ont pas apporté de résultats concluants.

## III – Etude des solides formés

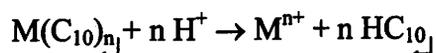
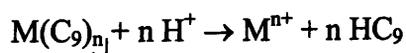
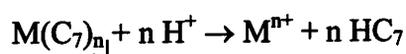
### 1) Introduction

Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre 2, certains cations métalliques tels que l'aluminium ou le chrome(III), peuvent donner avec le même anion différents savons métalliques dans lesquels un ou deux groupements carboxylates peuvent être substitués par un ou deux groupements hydroxydes. Afin de vérifier la formation exclusive de carboxylates métalliques, nous avons réalisé une série d'expériences visant à prouver que les carboxylates métalliques synthétisés ne contiennent aucun groupement hydroxyde. Pour cela, les

carboxylates métalliques précipités sont maintenus en solution et dosés par un acide fort. Le comportement spécifique des anions carboxylate et/ou hydroxyde engagés dans le précipité peut ainsi être mis en évidence par leur réaction avec les protons.

## 2) *Protocole opératoire*

Chaque cation métallique est précipité séparément par quatre réactifs : l'heptanoate de sodium, le nonanoate de sodium, le décanoate de sodium et l'hydroxyde de sodium. L'ajout du réactif est stoppé lorsque le volume nécessaire à la précipitation de la totalité du cation présent en solution, est atteint. Dans chacun des cas, le stand de burette contenant le réactif précipitant est remplacé par une burette d'acide sulfurique. Le dosage du carboxylate métallique, ou de l'hydroxyde métallique, en solution, est alors réalisé par ajout d'acide sulfurique, selon les réactions suivantes :



Cette expérience est réalisée pour chaque cation métallique et pour chaque réactif précipitant. De même, dans le cas des expériences menées avec le nonanoate de sodium, la précipitation d'un cation est réalisée conjointement par le carboxylate de sodium et par la soude. Le mélange est ensuite dosé par de l'acide sulfurique.

La comparaison des courbes de suivi des dosages du carboxylate et de l'hydroxyde, ou du carboxylate et de l'hydroxy-carboxylate, par l'acide sulfurique, pour un cation métallique donné, doit nous permettre de confirmer ou d'infirmer la formation d'hydroxy-carboxylates métalliques.

Les différentes expériences ont été menées à l'aide du système de titration automatisé. Les solutions de cations métalliques et de carboxylates de sodium sont celles déjà employées lors des suivis de précipitation des métaux. Les solutions d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique ont des concentrations de 1,02 M et 1,05 N, respectivement.

Les opérations ont été réalisées sous agitation magnétique dans un bécher contenant 50 mL de la solution du cation divalent ou 35 mL de la solution du cation trivalent. L'acide sulfurique est ajouté après la précipitation du carboxylate métallique. Des temps d'attente fixés à 5 minutes ont été systématiquement respectés entre chaque ajout de 100  $\mu\text{L}$  d'acide sulfurique, pour permettre une parfaite mise en place des équilibres chimiques, et notamment les processus de redissolution.

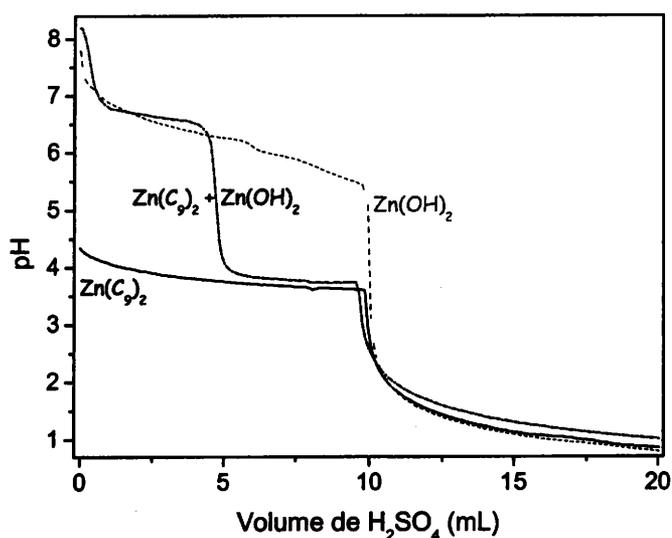
### 3) *Allure et exploitation des courbes*

Les courbes de suivis de reprotonation du carboxylate et de l'hydroxyde sont systématiquement superposées sur les Figures 40 à 50.

#### A) Carboxylates de zinc

Les Figures 40 à 42 représentent les courbes superposées du dosage des heptanoate, ou nonanoate, ou décanoate, et hydroxyde de zinc par l'acide sulfurique.

Le cas du nonanoate de zinc est particulièrement détaillé sur la Figure 40, notamment pour les expériences concernant le dosage de mélange  $\text{Zn}(\text{OH})_2\text{-Zn}(\text{C}_9)_2$ , afin d'expliquer le principe des expérimentations.



**Figure 40 : comparaison des courbes de dosage de  $\text{Zn}(\text{C}_9)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  et d'un mélange  $\text{Zn}(\text{C}_9)_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

Les valeurs de pH mesurées lors du dosage du nonanoate de zinc par l'acide sulfurique, tant que le point équivalent n'est pas atteint, sont toujours inférieures aux valeurs de pH mesurées lors du dosage de l'hydroxyde de zinc par l'acide. Cela prouve que les composés synthétisés correspondent exclusivement à un carboxylate de zinc, de formule  $Zn(C_9)_2$ .

Par ailleurs, la Figure 40 montre que le dosage d'un mélange  $Zn(C_9)_2$ - $Zn(OH)_2$  par l'acide présente deux sauts de pH bien distincts. Le premier correspond à la neutralisation des hydroxydes  $OH^-$ , alors que le deuxième décrit la reprotonation du nonanoate et par conséquent la formation de l'acide nonanoïque.

Or, dans le cas de  $Zn(C_9)_2$ , et de manière plus générale quel que soit le carboxylate de zinc étudié, les Figures 40, 41 et 42 ne présentent qu'un seul et unique saut de pH. Nous pouvons définitivement conclure à la formation de carboxylate de zinc de formule  $Zn(C_x)_2$ .

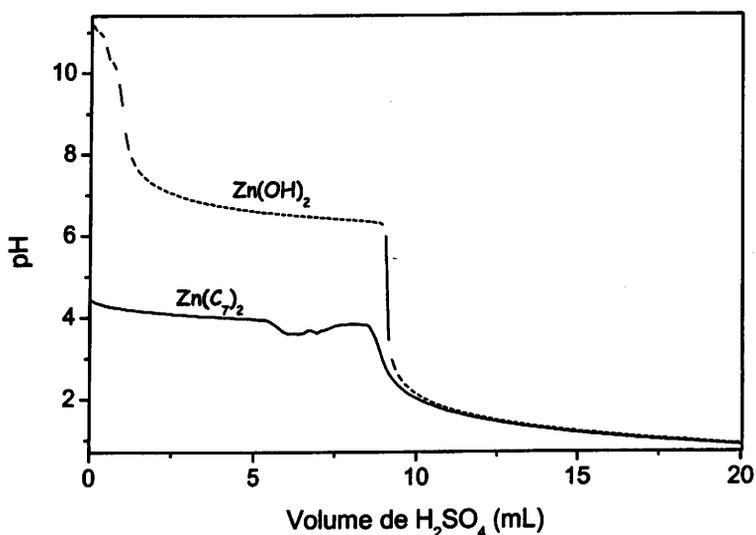


Figure 41 : comparaison des courbes de dosage de  $Zn(C_7)_2$  et de  $Zn(OH)_2$  par  $H_2SO_4$ .

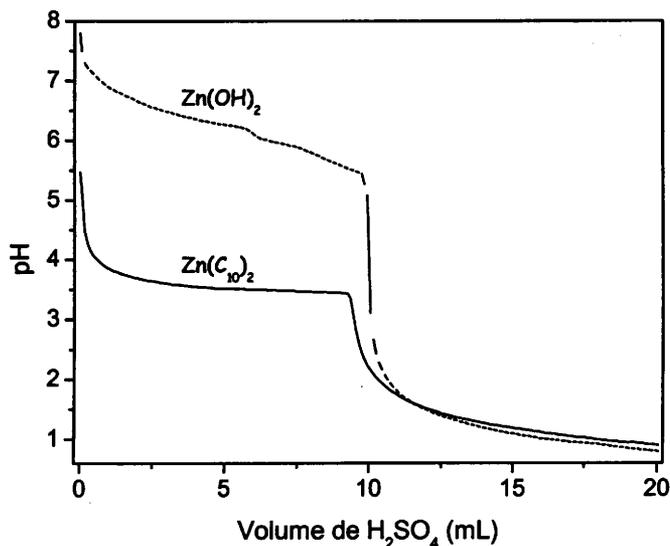


Figure 42 : comparaison des courbes de dosage de  $Zn(C_{10})_2$  et de  $Zn(OH)_2$  par  $H_2SO_4$ .

### B) Carboxylates de nickel

Les courbes superposées du dosage des nonanoate et hydroxyde de nickel, et décanoate et hydroxyde de nickel, par l'acide sulfurique, sont présentées sur les Figures 43 et 44, respectivement.

Signalons que le cas de l'heptanoate de nickel  $Ni(C_7)_2$  n'a pas été traité en raison de la solubilité relativement élevée de ce composé.

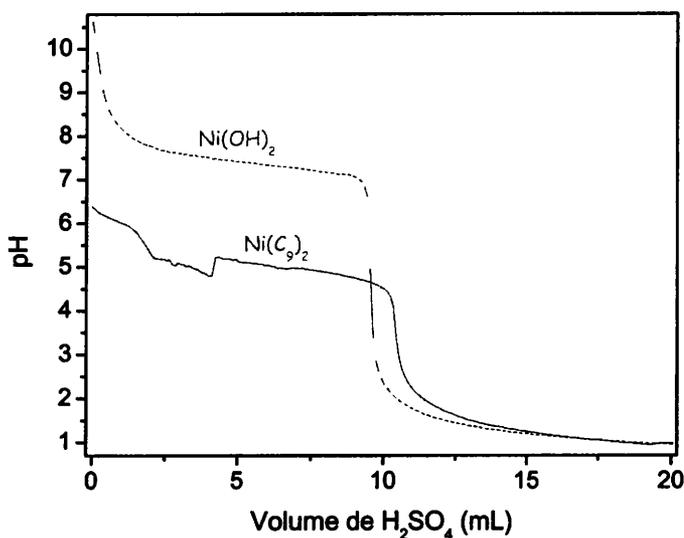


Figure 43 : comparaison des courbes de dosage de  $Ni(C_9)_2$  et de  $Ni(OH)_2$  par  $H_2SO_4$ .

Comme dans le cas des carboxylates de zinc, la courbe du dosage pHmétrique de  $\text{Ni}(\text{C}_9)_2$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  présente des valeurs de pH qui sont toujours situées en-dessous de celles du dosage de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  par le même acide. Par conséquent, le produit synthétisé est exclusivement composé de nickel et de nonanoate, sa formule étant  $\text{Ni}(\text{C}_9)_2$ .

De la même manière, il nous est possible de confirmer que le produit formé, dans le cas de l'utilisation du décanoate de sodium, correspond à du décanoate de nickel dont la formule est  $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ , du fait de la présence d'un seul et unique saut de pH, ce qui est illustré par la Figure 44.

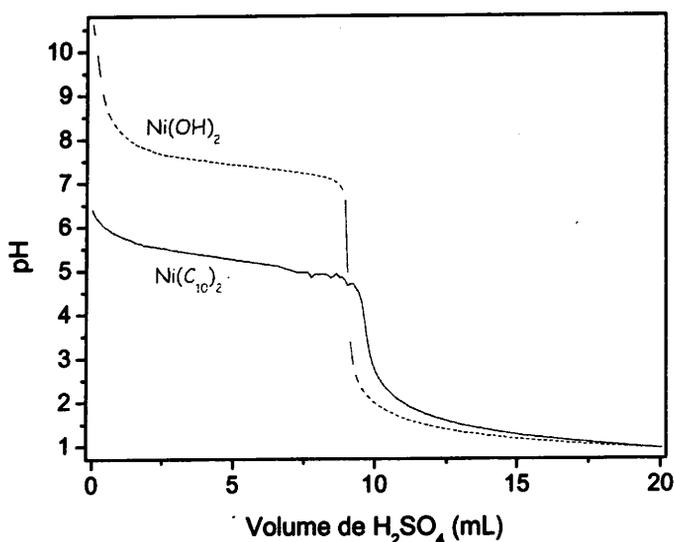
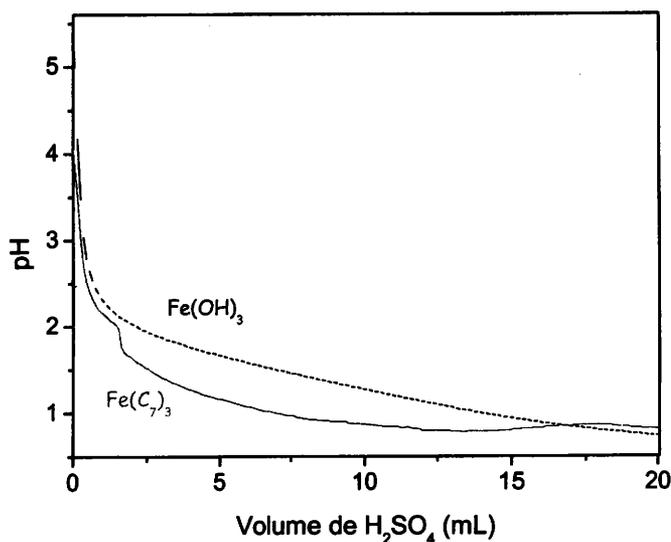


Figure 44 : comparaison des courbes de dosage de  $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$  et de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### C) Carboxylates de fer(III)

La Figure 45 présente les courbes superposées du dosage de l'hydroxyde de fer(III) et de l'heptanoate de fer(III).



**Figure 45 : comparaison des courbes de dosage de  $\text{Fe}(\text{C}_7)_3$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

Le dosage acido-basique ne permet d'identifier les composés formés.

Dans le cas de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , les propriétés basiques de cet hydroxyde ne sont pas assez marquées pour obtenir un suivi de pH utilisable.

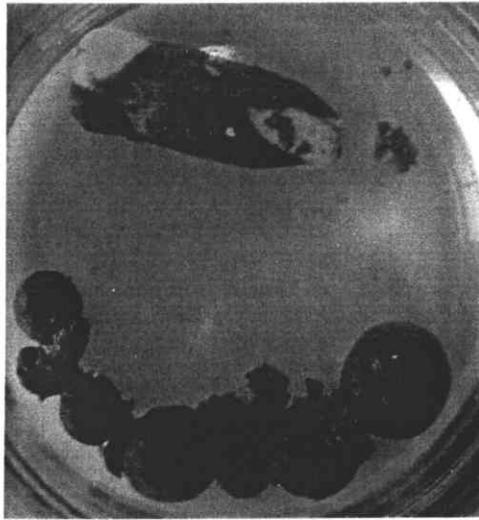
Dans le cas de l'heptanoate de fer(III), le composé n'est pas entièrement solubilisé, malgré l'excès d'acide, en raison de sa très faible solubilité.

Le même comportement est observé avec  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  et  $\text{Fe}(\text{C}_{10})_3$ .

**Remarque :**

Les carboxylates de fer, initialement en suspension dans la solution avant l'ajout d'acide, changent d'aspect dès que le milieu devient acide. En effet, dans ces conditions, les précipités de carboxylates de fer(III) forment des agglomérats, comme l'illustre la photo de la Figure 46. Ce comportement conduit à l'obtention de boulettes de forme plus ou moins sphériques.

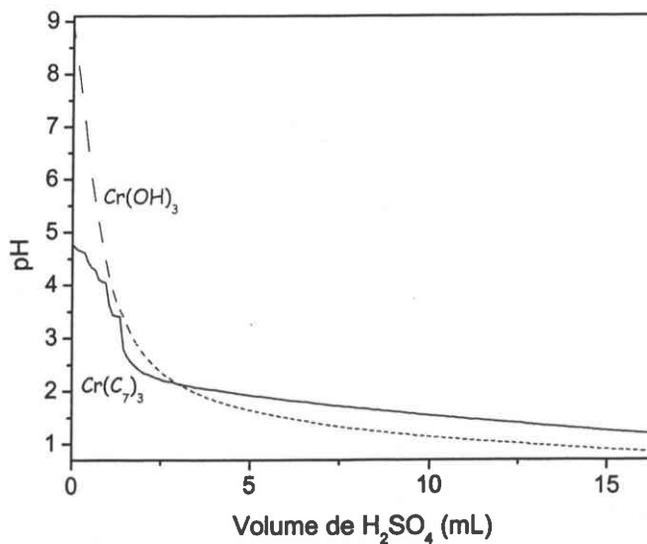
Il s'agit probablement de boulettes rendues hydrophobes par la formation d'acide carboxylique.



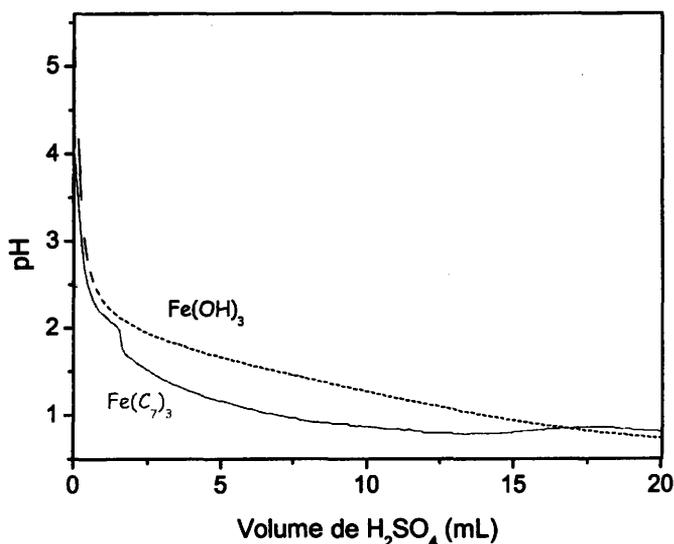
**Figure 46 : boulettes de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  en solution en milieu très acide (vue de dessus).**

**D) Carboxylates de chrome(III)**

Comme dans le cas des carboxylates de fer(III), les différents suivis pHmétriques du dosage acido-basique des carboxylates de chrome(III) ne sont pas exploitables, comme en témoigne la Figure 47.



**Figure 47 : comparaison des courbes de dosage de  $\text{Cr}(\text{C}_7)_3$  et de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**



**Figure 45 : comparaison des courbes de dosage de  $\text{Fe}(\text{C}_7)_3$  et de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  par  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .**

Le dosage acido-basique ne permet d'identifier les composés formés.

Dans le cas de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , les propriétés basiques de cet hydroxyde ne sont pas assez marquées pour obtenir un suivi de pH utilisable.

Dans le cas de l'heptanoate de fer(III), le composé n'est pas entièrement solubilisé, malgré l'excès d'acide, en raison de sa très faible solubilité.

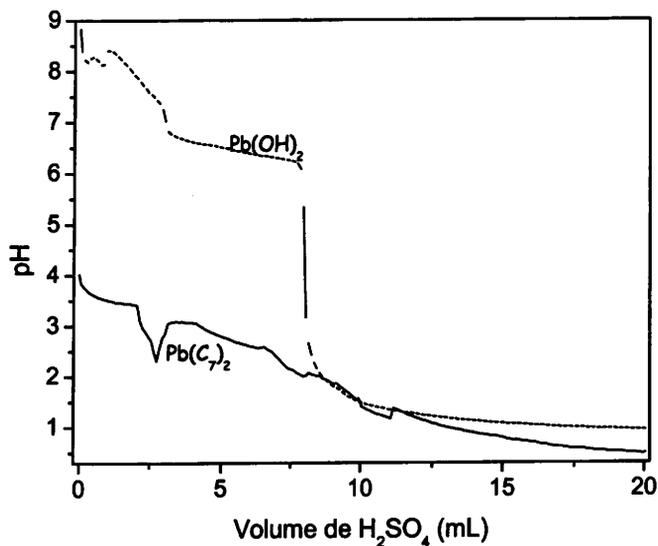
Le même comportement est observé avec  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  et  $\text{Fe}(\text{C}_{10})_3$ .

**Remarque :**

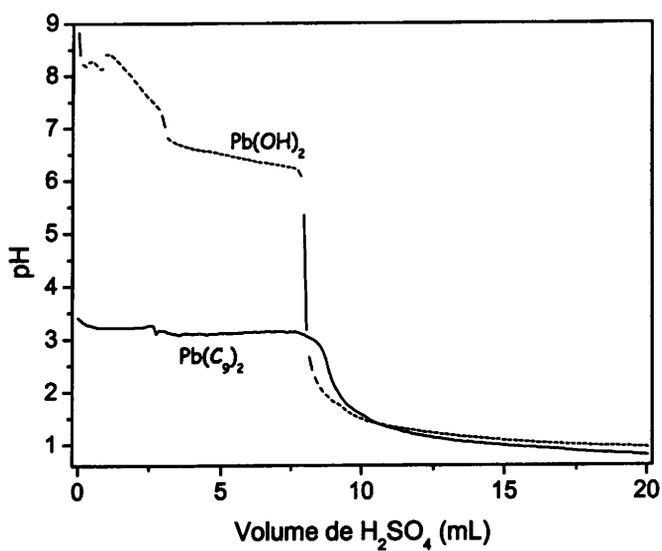
Les carboxylates de fer, initialement en suspension dans la solution avant l'ajout d'acide, changent d'aspect dès que le milieu devient acide. En effet, dans ces conditions, les précipités de carboxylates de fer(III) forment des agglomérats, comme l'illustre la photo de la Figure 46. Ce comportement conduit à l'obtention de boulettes de forme plus ou moins sphériques. Il s'agit probablement de boulettes rendues hydrophobes par la formation d'acide carboxylique.

### E) Carboxylates de plomb

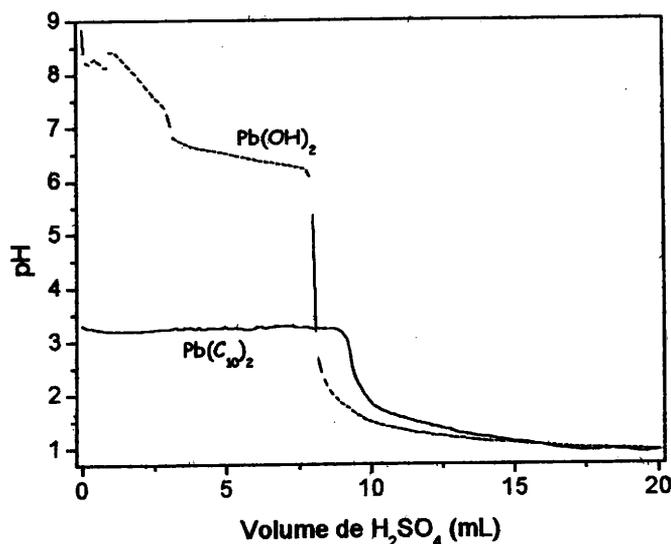
Les Figures 48 à 50 représentent les courbes obtenues avec les composés du plomb.



**Figure 48 : comparaison des courbes de dosage de Pb(C<sub>7</sub>)<sub>2</sub> et de Pb(OH)<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**



**Figure 49 : comparaison des courbes de dosage de Pb(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub> et de Pb(OH)<sub>2</sub> par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**



**Figure 50 : comparaison des courbes de dosage de  $Pb(C_{10})_2$  et de  $Pb(OH)_2$  par  $H_2SO_4$ .**

Comme dans le cas des carboxylates de zinc et de nickel, les valeurs de pH mesurées lors du dosage des carboxylates de plomb par l'acide sulfurique, tant que le point équivalent n'est pas atteint, sont toujours inférieures aux valeurs de pH mesurées lors du dosage de l'hydroxyde de plomb par l'acide. Du fait de la présence d'un seul et unique saut de pH, nous pouvons conclure à la précipitation de carboxylates de plomb de formule  $Pb(C_x)_2$ .

Remarque : le choix du milieu sulfurique entraîne la formation de sulfate de plomb, sans que cela semble perturber les mesures de pH.

#### 4) Conclusion

L'étude menée sur les solides permet de confirmer l'obtention exclusive de carboxylates métalliques. Ainsi, les courbes obtenues lors du dosage des heptanoates, nonanoates et décanoates de zinc, de nickel et de plomb, par l'acide sulfurique, nous assurent que les carboxylates métalliques préparés dans ces conditions de pH ne sont pas des hydroxy-carboxylates métalliques, mais des carboxylates métalliques.

Cependant, en ce qui concerne les carboxylates de fer(III) et de chrome(III), cette méthode n'a pas permis de vérifier la précipitation exclusive de carboxylates métalliques.

## ***IV – Analyse minéralogique des carboxylates métalliques préparés***

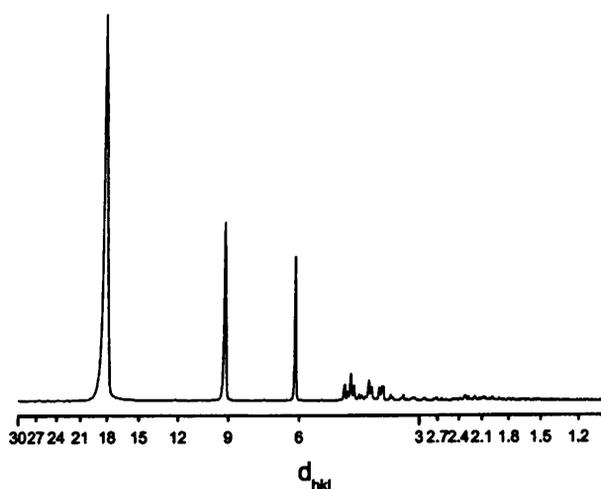
### ***1) Introduction***

L'analyse minéralogique nous permet de confronter les clichés des produits synthétisés à des clichés de référence contenus dans une base de données. De plus, elle doit être un moyen supplémentaire pour vérifier si les produits synthétisés correspondent à des carboxylates ou hydroxy-carboxylates métalliques.

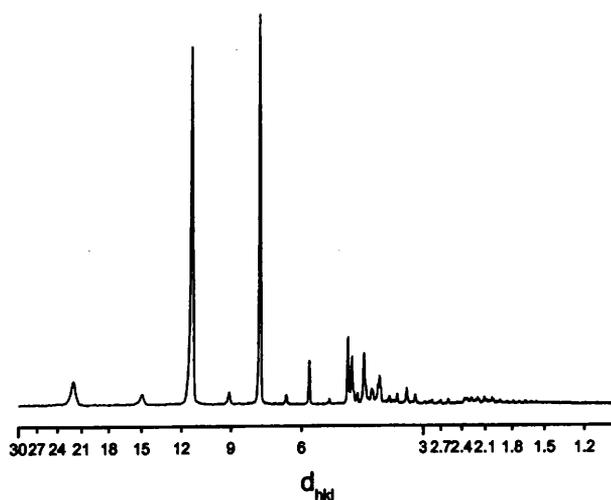
Malheureusement, la littérature fait peu état de travaux de cristallographie menés sur les composés auxquels nous nous sommes intéressés. Par conséquent, à défaut de comparer tous les clichés des produits synthétisés à des clichés de carboxylates métalliques de référence, cette présentation s'attachera à comparer systématiquement les clichés obtenus avec ceux des hydroxydes métalliques correspondants, mais aussi avec les clichés des quelques carboxylates métalliques dont nous disposons. Le but est de confirmer les résultats présentés dans la troisième partie de ce chapitre.

### ***2) Carboxylates de zinc***

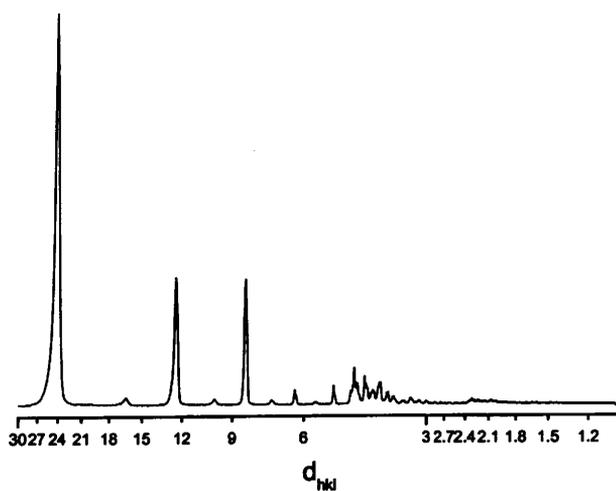
Les diffractogrammes des heptanoate, nonanoate et décanoate de zinc sont présentés sur les Figures 51, 52 et 53. Ils révèlent que les produits synthétisés sont très bien cristallisés.



**Figure 51 : diffractogramme de l'heptanoate de zinc.**



**Figure 52 : diffractogramme du nonanoate de zinc.**



**Figure 53 : diffractogramme du décanoate de zinc.**

La comparaison de l'intensité des raies de  $Zn(C_7)_2$ ,  $Zn(C_9)_2$  et  $Zn(C_{10})_2$  à celles de  $Zn(OH)_2$ , présentée dans le Tableau XXIII, révèle qu'aucune raie n'est commune à ces deux produits. Le produit synthétisé n'est donc pas de l'hydroxyde de zinc.

Zn(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>		Zn(C <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>		Zn(C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>		Zn(OH) <sub>2</sub>	
I	d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>
100	17,952	7,6	21,893	100	24,017	100	5,79
46,0	9,108	94,7	11,314	46,7	12,397	100	5,60
41,7	6,112	100	7,611	51,2	8,336	100	3,42
12,5	4,445	12,6	5,744	14,3	4,515	100	3,40
11,1	4,008	24,0	4,613	8,2	4,465	100	3,29
		27,7	4,508	10,5	3,929	80	3,20
		30,0	4,205	10,2	2,027	80	2,901
		11,7	3,880			80	2,883
		11,2	3,302			80	2,824
						80	2,803
						80	2,608

**Tableau XXIII : valeurs des distances réticulaires des raies de Zn(C<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Zn(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub> et Zn(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, comparées à celles de Zn(OH)<sub>2</sub>.**

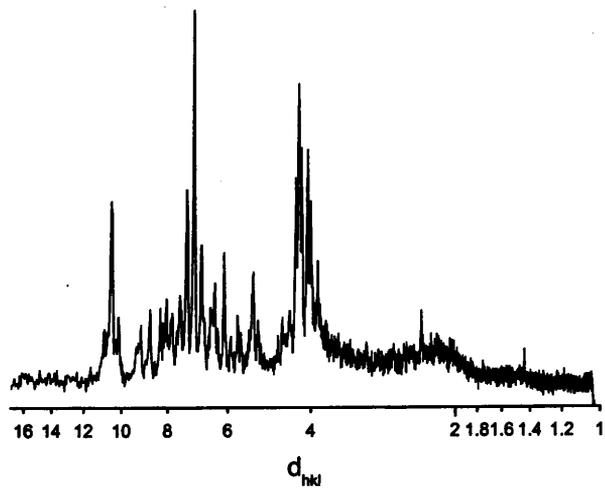
Notons que l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée entraîne un décalage des raies vers les valeurs élevées de  $d_{hkl}$ . Cela s'explique par une augmentation du paramètre de maille.

### 3) Carboxylates de nickel

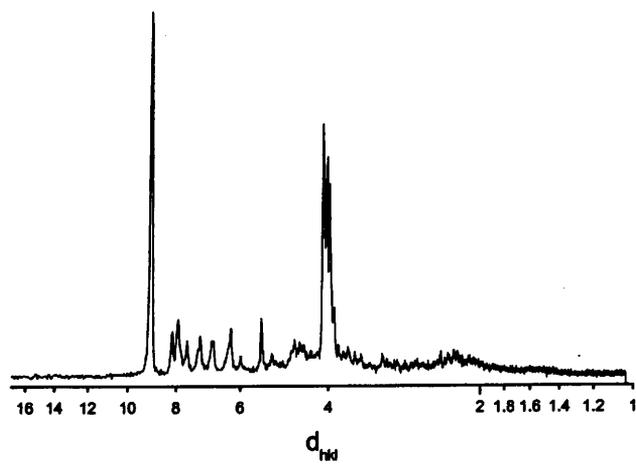
L'analyse par diffraction des rayons X des différents carboxylates de nickel conduit à l'obtention de diffractogrammes inexploitable, en raison du caractère amorphe des précipités. Il n'est donc pas possible dans ce cas d'identifier les différents composés.

### 4) Carboxylates de fer(III)

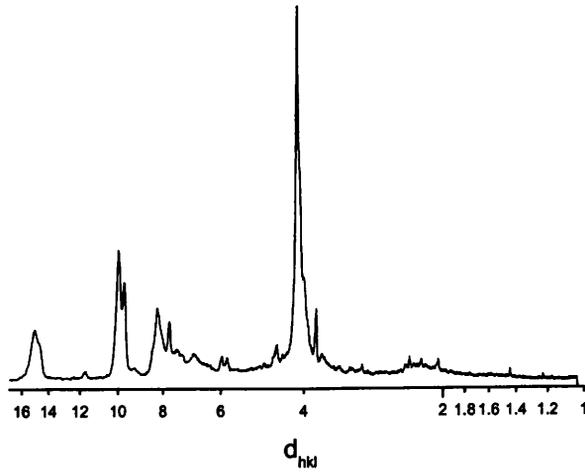
Les Figures 54, 55 et 56 révèlent que les différents carboxylates de fer(III) synthétisés ne sont pas bien cristallisés.



**Figure 54 : diffractogramme de l'heptanoate de fer(III).**



**Figure 55 : diffractogramme du nonanoate de fer(III).**



**Figure 56 : diffractogramme du décanoate de fer(III).**

<b>Fe(C<sub>7</sub>)<sub>3</sub></b>		<b>Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub></b>		<b>Fe(C<sub>10</sub>)<sub>3</sub></b>		<b>Fe(OH)<sub>3</sub></b>	
<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>	<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>	<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>	<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>
51,8	10,525	100	9,020	10	14,810	20	4,8
40,2	7,560	10,1	8,171	19,5	9,930	60	2,9
49,5	7,302	30,7	7,948	9,1	9,649	100	2,56
98,3	7,054	10,1	7,629	21,7	8,173	10	2,20
45,8	6,802	10,1	7,188	7	7,724	20	2,10
49,5	6,434	19,6	6,820	8,4	7,410	20	1,74
30,2	6,116	19	6,316	19,2	6,808	40	1,60
20,1	5,722	14,3	4,664	100	4,133	60	1,48
49,1	5,376	14,5	4,481	72,8	4,013		
68	4,440	74,4	4,098	8	3,637		
65	4,314	12,5	4,026	6,8	2,235		
93	4,250	44,9	3,978				
89	4,192	12,5	3,450				
100	4,075						
71,6	4,009						

**Tableau XXIV : valeurs des distances réticulaires des raies de Fe(C<sub>7</sub>)<sub>3</sub>, Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub> et Fe(C<sub>10</sub>)<sub>3</sub>, comparées à celles de Fe(OH)<sub>3</sub>.**

La comparaison de l'intensité des raies de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  aux raies des carboxylates de fer(III) obtenus, présentée dans le Tableau XXIV, démontre que les précipités analysés ne correspondent pas à  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

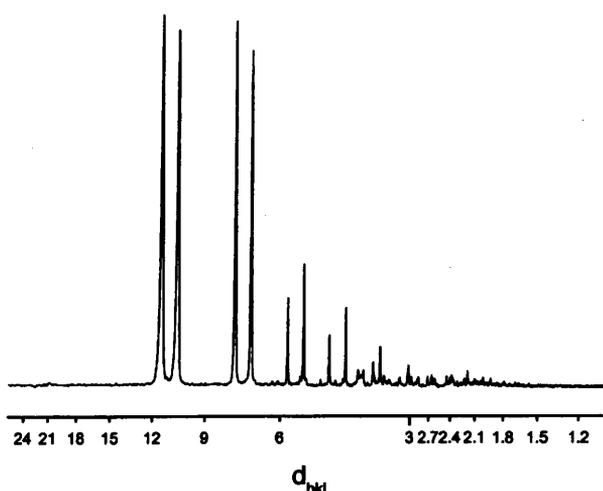
En ce qui concerne  $\text{Fe}(\text{C}_7)_3$ , la comparaison avec les travaux réalisés à Nancy par l'équipe du Professeur Jean Steinmetz [112], révèle que la raie la plus intense sortant à 21,00 en  $d_{hkl}$  n'est pas présente dans notre composé. Cela est très probablement dû à une mauvaise cristallisation de notre produit.

### 5) Carboxylates de chrome(III)

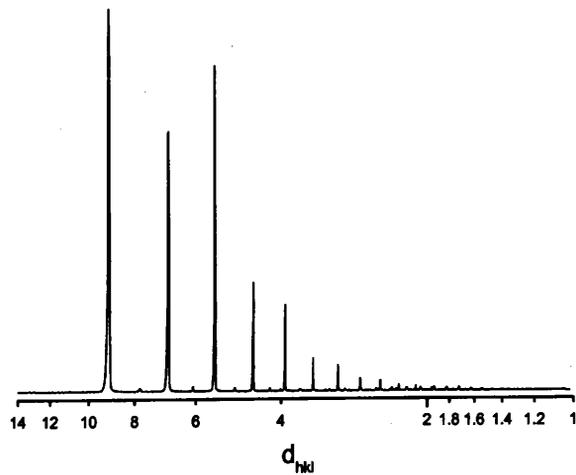
Les diffractogrammes obtenus pour les carboxylates de chrome(III) ne peuvent être exploités dans la mesure où les produits fluorescent.

### 6) Carboxylates de plomb

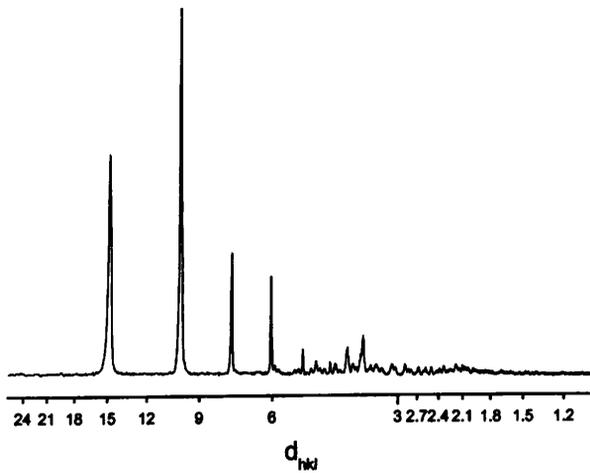
Les Figures 57, 58 et 59 présentent les diffractogrammes des heptanoate, nonanoate et décanoate de plomb. Les produits obtenus sont bien cristallisés.



**Figure 57 : diffractogramme de l'heptanoate de plomb.**



**Figure 58 : diffractogramme du nonanoate de plomb.**



**Figure 59 : diffractogramme du décanoate de plomb.**

Le Tableau XXV regroupe l'indexation de l'ensemble des raies de chacun des produits synthétisés, ainsi que les raies du cliché de référence de l'hydroxyde de plomb.

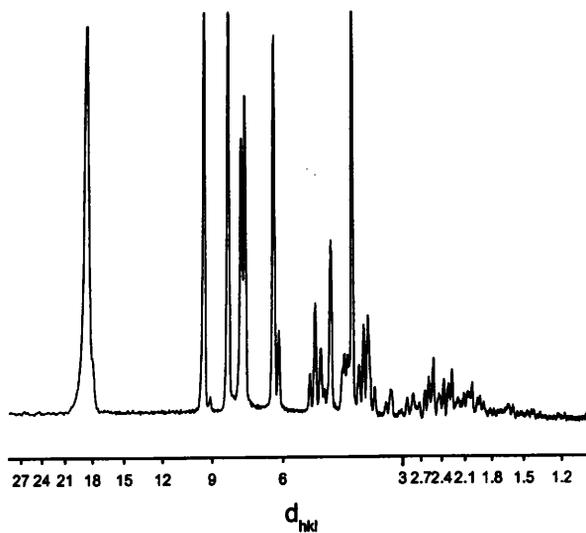
<b>Pb(C<sub>7</sub>)<sub>2</sub></b>		<b>Pb(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub></b>		<b>Pb(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub></b>		<b>Pb(OH)<sub>2</sub></b>	
<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>	<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>	<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>	<b>I</b>	<b>d<sub>hkl</sub></b>
2,6	21,968	100	9,083	58,1	14,761	40	9,1
83,3	11,131	62,6	6,822	100	9,953	40	3,6
100	7,460	68,9	5,469	32,2	7,510	40	3,4
23,8	5,628	22,2	4,559	25,3	6,035	100	3,23
18,3	4,512	18	3,912	8,3	4,695	100	3,05
9,4	3,775	7,3	3,422	16,5	3,954	60	2,76
8,8	2,403	6,7	3,041	8	3,676	80	2,70
9,7	2,147			24,1	3,625	40	2,36
				11,4	3,364	40	2,00
				13,3	3,099	60	1,93
				11	2,884		
				8,1	2,681		

**Tableau XXV : valeurs des distances réticulaires des raies de Pb(C<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, Pb(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub> et Pb(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>, comparées à celles de Pb(OH)<sub>2</sub>.**

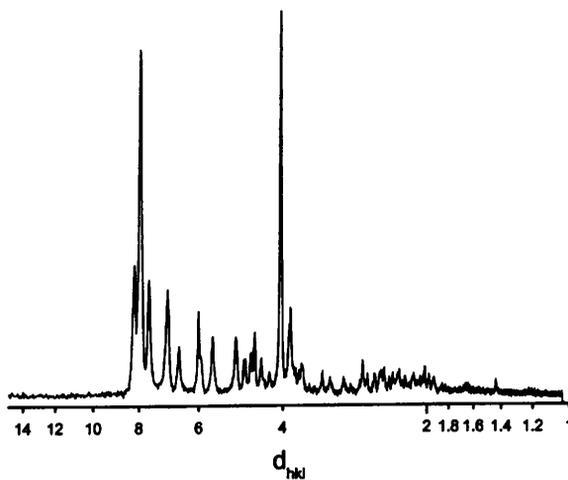
L'indexation des clichés démontre à nouveau que les composés synthétisés ne correspondent pas à la forme Pb(OH)<sub>2</sub>.

### *7) Carboxylates de cuivre*

Les diffractogrammes présentés sur les Figures 60 et 61 correspondent à l'heptanoate et au nonanoate de cuivre. Ils montrent que les produits ne sont pas bien cristallisés.



**Figure 60 : diffractogramme de l'heptanoate de cuivre.**



**Figure 61 : diffractogramme du nonanoate de cuivre.**

Le Tableau XXVI montre que les produits synthétisés ne présentent pas de raies communes à celles de l'hydroxyde cuivrique.

Cu(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>		Cu(C <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>		Cu(OH) <sub>2</sub>	
I	d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>	I	d <sub>hkl</sub>
60,9	18,393	22,6	8,218	80	5,29
58,5	9,426	68,1	7,979	90	3,73
60,5	8,163	25,9	7,638	100	2,63
53,6	7,589	27,4	6,990	60	2,50
46	7,428	17,3	6,004	50	2,361
73	6,325	16,9	5,588	70	2,266
23,1	4,970	17,5	4,992	20	2,077
45	4,544	100	4,034	30	1,931
100	4,023	44,1	3,853	70	1,718
23,6	3,760	14,6	3,647	20	1,631
29,4	3,667	13	2,452	30	1,440
21,8	2,269	19,7	2,288		

**Tableau XXVI : valeurs des distances réticulaires des raies de Cu(C<sub>7</sub>)<sub>2</sub> et Cu(C<sub>9</sub>)<sub>2</sub>, comparées à celles de Cu(OH)<sub>2</sub>.**

### 8) Conclusion

L'analyse par diffraction des rayons X des différents composés synthétisés révèle que les heptanoate, nonanoate et décanoate de zinc et de plomb sont parfaitement cristallisés. Les carboxylates de fer(III) et de cuivre ne présentent pas la même cristallinité. Quant aux carboxylates de nickel et de chrome(III), l'analyse radiocristallographique ne permet pas de confirmer la formation de carboxylates.

Par ailleurs, aucun des produits analysés dont les clichés sont exploitables (carboxylates de zinc, de fer(III), de plomb et de cuivre) ne présente de raies communes avec les hydroxydes métalliques correspondants. Cela renforce l'idée que les produits synthétisés sont des carboxylates métalliques de formule M(C<sub>x</sub>)<sub>n</sub>, et non pas un mélange M(C<sub>x</sub>)<sub>n</sub>-M(OH)<sub>n</sub>.

## *V – Solubilité des carboxylates métalliques*

### *1) Introduction*

La solubilité d'un solide correspond à la concentration en solution saturée des espèces qui le constituent lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. On distingue la solubilité absolue, notée  $S^{\text{abs}}$ , de la solubilité conditionnelle, notée  $S^{\text{cond}}$ . La solubilité absolue est la solubilité intrinsèque du composé, correspondant à la concentration d'une espèce chimique engagée dans un processus d'insolubilisation sous une seule forme. La solubilité conditionnelle est quant à elle la concentration totale de toutes les formes acido-basiques et/ou complexées de cette espèce en solution saturée.

La connaissance de ces valeurs de solubilité et des constantes d'acidité des cations métalliques nous permet d'établir des diagrammes de solubilité des espèces considérées, en fonction du pH. Le but est de disposer d'outils prévisionnels de la sélectivité des réactions de précipitation pour des mélanges donnés de cations métalliques.

La littérature ne fournit pas de données sur la solubilité des différents carboxylates métalliques étudiés. Il est donc nécessaire de les déterminer dans un premier temps, afin de pouvoir établir les diagrammes de solubilité conditionnelle.

### *2) Détermination de la solubilité de différents carboxylates métalliques*

#### A) Choix de la méthode

Il existe plusieurs méthodes permettant de déterminer la solubilité d'un composé. La première est la méthode dite synthétique [136]. Elle consiste à prendre une masse précise de ce composé à laquelle sont ajoutées, sous agitation et température contrôlées, des quantités connues de solvant jusqu'à ce que la dissolution totale soit atteinte.

Une méthode complémentaire repose sur des déterminations conductimétriques [137]. Son principe est basé sur le pilotage de mesures de conductivité in situ. En pratique, cela consiste à ajouter progressivement le solvant à une solution saturée en l'espèce chimique dont on souhaite déterminer la solubilité, à mesurer la conductivité de la solution et à représenter son

évolution en fonction de la quantité de solvant ajoutée. Les courbes obtenues sont caractérisées par des points anguleux dont l'exploitation permet la détermination de la solubilité du composé dans le solvant.

Le deuxième moyen d'accéder à ces valeurs de solubilité est la méthode dite analytique [136]. Elle consiste à préparer une solution saturée en l'espèce chimique désirée. Le tout est laissé sous agitation à une température contrôlée jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint. La solution est alors filtrée et la concentration en cation métallique solubilisé est dosée dans le filtrat. Nous avons adopté cette méthode, et ce pour plusieurs raisons :

- elle est très simple à mettre en œuvre ;
- elle est rapide d'exécution ;
- le filtrat peut être dosé par spectrométrie d'absorption atomique dans le cas des cations métalliques étudiés.

#### B) Protocole opératoire

Chaque carboxylate métallique fraîchement précipité est introduit dans un bécher contenant 50 mL d'eau permutée jusqu'à ce que soit atteinte la saturation. Puis la solution est laissée sous agitation magnétique pendant 2 heures. Après quoi chaque solution est filtrée sur filtre papier. Les filtrats sont récupérés et chaque cation est dosé par spectrométrie d'absorption atomique. Le pH et la température de la solution sont relevés. Le dosage du filtrat nous fournit une concentration en cation métallique qui permet la mesure de la solubilité conditionnelle pour un pH et une température donnés.

Cependant, dans le cas du dosage du filtrat issu de la solubilisation du nonanoate de fer(III), le signal obtenu par S.A.A. se situe en-dessous de la limite de quantification. Cela nous a amené à concentrer le filtrat. Le protocole opératoire est identique à celui présenté ci-dessus, à ceci près que le volume d'eau dans lequel est introduit le précipité est de 200 mL. Après l'équilibre atteint, la solution est filtrée. Le filtrat est alors acidifié par ajout de 10 mL d'HCl 6N et il est soumis à l'action d'un épiradiateur afin d'évaporer l'eau et ainsi de réduire le volume total d'eau, permettant de concentrer la solution en ions ferriques. Les dosages ont ensuite été réalisés par spectrophotométrie visible.

Les expériences de solubilisation ont été systématiquement répétées cinq fois pour chacun des carboxylates métalliques étudiés.

### C) Résultats expérimentaux

Le Tableau XXVII fournit l'ensemble des résultats, présentant les solubilités exprimées en mol/L et en g/L, le pH à l'équilibre et la température pour chacun des carboxylates métalliques.

Cations	Composés	Solubilité (mol/L)	Solubilité (g/L)	pH à l'équilibre	Température (°C)
Zn <sup>2+</sup>	Zn(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	$3,02 \times 10^{-3} \pm 0,00 \times 10^{-3}$	$1,97 \times 10^{-1}$	4,2	23
	Zn(C <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	$2,06 \times 10^{-4} \pm 0,07 \times 10^{-4}$	$1,35 \times 10^{-2}$	4,6	25
	Zn(C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	$4,87 \times 10^{-5} \pm 0,00 \times 10^{-5}$	$3,18 \times 10^{-3}$	4,9	23
Ni <sup>2+</sup>	Ni(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	$5,30 \times 10^{-3} \pm 1,21 \times 10^{-3}$	$3,11 \times 10^{-1}$	6,0	23
	Ni(C <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	$2,46 \times 10^{-3} \pm 0,16 \times 10^{-3}$	$1,45 \times 10^{-1}$	6,2	25
	Ni(C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	$9,09 \times 10^{-4} \pm 0,14 \times 10^{-4}$	$5,33 \times 10^{-3}$	6,4	22
Fe <sup>3+</sup>	Fe(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	$4,02 \times 10^{-7} \pm 0,39 \times 10^{-7}$	$2,25 \times 10^{-5}$	3,9	26
Cr <sup>3+</sup>	Cr(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	$6,50 \times 10^{-5} \pm 0,51 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-3}$	6,2	26
Ca <sup>2+</sup>	Ca(C <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	$1,23 \times 10^{-3} \pm 0,03 \times 10^{-3}$	$4,92 \times 10^{-2}$	5,6	25
	Ca(C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	$3,72 \times 10^{-4} \pm 0,05 \times 10^{-4}$	$1,49 \times 10^{-2}$	5,7	25
Pb <sup>2+</sup>	Pb(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	$9,39 \times 10^{-4} \pm 0,29 \times 10^{-4}$	$1,95 \times 10^{-1}$	5,8	24

**Tableau XXVII : détermination de la solubilité conditionnelle de différents carboxylates métalliques.**

Dès lors que ces solubilités conditionnelles sont déterminées et évaluées, il nous est possible de remonter à la solubilité absolue de chaque carboxylate métallique. De plus, nous sommes également en mesure de tracer les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH. Ces deux points sont abordés dans la partie suivante.

### 3) Solubilité conditionnelle des carboxylates métalliques en fonction du pH

La solubilité des carboxylates métalliques est une donnée thermodynamique qui dépend du pH, non seulement en raison des propriétés acides du cation métallique, mais également en raison des propriétés basiques de l'anion carboxylate.

#### A) Solubilité conditionnelle des hydroxydes métalliques

Le zinc, le nickel et les cations métalliques en général, ne présentent pas à proprement parlé de propriétés acido-basiques, en ce sens qu'ils ne sont ni accepteurs ni donneurs d'ions  $H^+$ . C'est leur aptitude à former des complexes avec l'eau et les ions hydroxydes et des composés moléculaires insolubles qui met en jeu l'échange de protons entre deux molécules d'eau, réactions caractérisées par :



avec p le nombre maximum de ligands hydroxydes qui peuvent complexer le cation métallique  $M^{n+}$ .

Les relations reliant les constantes d'acidité aux constantes de complexation sont données par :

$$K_1 = k_{a_p} / K_e$$

avec  $K_e = [OH^-] \times [H^+]$

Les réactions d'échange du proton et leurs  $pK_a$  associés, ainsi que les  $pK_s$  et les réactions associées, sont présentés dans le Tableau XXVIII [138].

Réactions	pk <sub>a</sub>	Réactions	pK <sub>s</sub>
$Zn^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)^+ + H^+$	pk <sub>a4</sub> = 9,60	$Zn(OH)_2 \Leftrightarrow Zn^{2+} + 2 OH^-$	17,15
$Zn(OH)^+ + H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_2 + H^+$	pk <sub>a3</sub> = 7,10		
$Zn(OH)_2 + H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_3^- + H^+$	pk <sub>a2</sub> = 12,16		
$Zn(OH)_3^- + H_2O \Leftrightarrow Zn(OH)_4^{2-} + H^+$	pk <sub>a1</sub> = 12,48		
$Ni^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Ni(OH)^+ + H^+$	pk <sub>a3</sub> = 9,03	$Ni(OH)_2 \Leftrightarrow Ni^{2+} + 2 OH^-$	14,70
$Ni(OH)^+ + H_2O \Leftrightarrow Ni(OH)_2 + H^+$	pk <sub>a2</sub> = 10,42		
$Ni(OH)_2 + H_2O \Leftrightarrow Ni(OH)_3^- + H^+$	pk <sub>a1</sub> = 11,22		
$Fe^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)^{2+} + H^+$	pk <sub>a3</sub> = 2,13	$Fe(OH)_3 \Leftrightarrow Fe^{3+} + 3 OH^-$	37
$Fe(OH)^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$	pk <sub>a2</sub> = 4,70		
$Fe(OH)_2^+ + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH)_3 + H^+$	pk <sub>a1</sub> = 4,50		
$Cr^{3+} + H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)^{2+} + H^+$	pk <sub>a3</sub> = 3,90	$Cr(OH)_3 \Leftrightarrow Cr^{3+} + 3 OH^-$	30
$Cr(OH)^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)_2^+ + H^+$	pk <sub>a2</sub> = 6,30		
$Cr(OH)_2^+ + 2 H_2O \Leftrightarrow Cr(OH)_4^{2+} + 2 H^+$	pk <sub>a1</sub> = 15,90		

**Tableau XXVIII : constantes thermodynamiques d'acidité et de solubilité pour les hydroxydes de zinc, de nickel, de fer(III) et de chrome(III).**

Les calculs de solubilité conditionnelle seront détaillés dans le cas de l'hydroxyde de nickel, mais seule l'équation globale sera donnée pour les autres hydroxydes métalliques, sans en fournir le détail pour des raisons de clarté et de simplicité. De plus, certains auteurs calculent la solubilité conditionnelle en considérant la forme moléculaire  $M(OH)_n$ . Mais cela peut être généralement considéré comme négligeable.

Il convient de calculer la solubilité conditionnelle en tenant compte de l'effet du milieu sur la répartition des différentes formes du nickel en l'absence de complexant autre que les ions hydroxydes. Soit  $[Ni^{II}]$  la concentration en nickel total dans la solution correspondant à la solubilité de  $Ni(OH)_2$ . L'expression de la conservation de la matière pour le nickel en solution est donnée par :

$$[Ni^{II}] = [Ni^{2+}] + [Ni(OH)^+] + [Ni(OH)_2] + [Ni(OH)_3^-]$$

La solubilité conditionnelle du nickel s'écrit alors :

$$S^{\text{cond}} = [\text{Ni}^{\text{II}}] = [\text{Ni}^{2+}] + [\text{Ni}(\text{OH})^+] + [\text{Ni}(\text{OH})_2] + [\text{Ni}(\text{OH})_3^-]$$

Il est alors possible d'exprimer les concentrations des différentes formes du nickel(II) en fonction de la concentration en  $\text{Ni}^{2+}$  à l'aide des constantes d'acidité.

$$k_{a1} = ([\text{Ni}(\text{OH})^+] \times [\text{H}^+]) / [\text{Ni}^{2+}]$$

d'où 
$$[\text{Ni}(\text{OH})^+] = ([\text{Ni}^{2+}] \times k_{a1}) / [\text{H}^+]$$

$$k_{a2} = ([\text{Ni}(\text{OH})_2] \times [\text{H}^+]) / [\text{Ni}(\text{OH})^+]$$

d'où 
$$[\text{Ni}(\text{OH})_2] = ([\text{Ni}(\text{OH})^+] \times k_{a2}) / [\text{H}^+]$$

or l'expression de  $[\text{Ni}(\text{OH})^+]$  étant connue, il suffit de la remplacer dans l'équation ci-dessus

d'où 
$$[\text{Ni}(\text{OH})_2] = ([\text{Ni}^{2+}] \times k_{a1} \times k_{a2}) / [\text{H}^+]^2$$

$$k_{a3} = ([\text{Ni}(\text{OH})_3^-] \times [\text{H}^+]) / [\text{Ni}(\text{OH})_2]$$

d'où 
$$[\text{Ni}(\text{OH})_3^-] = ([\text{Ni}(\text{OH})_2] \times k_{a3}) / [\text{H}^+]$$

or l'expression de  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$  ayant été déterminée, il suffit de la remplacer dans l'équation ci-dessus

d'où 
$$[\text{Ni}(\text{OH})_3^-] = ([\text{Ni}^{2+}] \times k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}) / [\text{H}^+]^3$$

Ainsi, en remplaçant dans l'expression de la solubilité conditionnelle les concentrations de chacune des espèces exprimées en fonction de  $[\text{Ni}^{2+}]$  et en mettant  $[\text{Ni}^{2+}]$  en facteur, la solubilité conditionnelle devient :

$$S^{\text{cond}} = [\text{Ni}^{2+}] + \{([\text{Ni}^{2+}] \times k_{a1}) / [\text{H}^+]\} + \{([\text{Ni}^{2+}] \times k_{a1} \times k_{a2}) / [\text{H}^+]^2\} + \{([\text{Ni}^{2+}] \times k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}) / [\text{H}^+]^3\}$$

soit

$$S^{\text{cond}} = [\text{Ni}^{2+}] \times \left\{ 1 + (k_{a1} / [\text{H}^+] + (k_{a1} \times k_{a2}) / [\text{H}^+]^2 + (k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}) / [\text{H}^+]^3) \right\}$$

avec  $\alpha_{\text{Ni}}$  le coefficient de complexation de  $\text{Ni}^{2+}$  par les ions hydroxydes, qui est une variable ne dépendant que du pH et dont l'expression mathématique est

$$\alpha_{\text{Ni}} = 1 + (k_{a1} / [\text{H}^+] + (k_{a1} \times k_{a2}) / [\text{H}^+]^2 + (k_{a1} \times k_{a2} \times k_{a3}) / [\text{H}^+]^3,$$

soit

$$\alpha_{\text{Ni}} = 1 + (10^{-9,03} / [\text{H}^+]) + (10^{-19,45} / [\text{H}^+]^2) + (10^{-30,67} / [\text{H}^+]^3)$$

Or  $[\text{Ni}^{2+}]$  est la solubilité absolue de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . La constante de solubilité peut s'écrire

$$K_s = [\text{Ni}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2$$

or  $[\text{Ni}^{2+}] = S^{\text{abs}}$  et  $[\text{OH}^-] = K_e / [\text{H}^+]$

d'où

$$K_s = S^{\text{abs}} \times (K_e^2 / [\text{H}^+]^2)$$

ce qui conduit à

$$[\text{Ni}^{2+}] = S^{\text{abs}} = K_s \times ([\text{H}^+]^2 / K_e^2)$$

L'expression de la solubilité conditionnelle devient

$$S_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\text{cond}} = S^{\text{abs}} \times \alpha_{\text{Ni}} = (K_s \times [\text{H}^+]^2 \times \alpha_{\text{Ni}}) / K_e^2$$

et l'expression globale peut être exprimée à partir du logarithme :

$$\log (S_{\text{Ni}(\text{OH})_2}^{\text{cond}}) = 2\text{p}K_e - \text{p}K_{s\text{Ni}(\text{OH})_2} - 2\text{pH} - \text{p}\alpha_{\text{Ni}}$$

De même, nous pouvons établir les expressions de la solubilité des hydroxydes de zinc, de fer(III) et de chrome(III) :

$$\log (S_{Zn(OH)_2}^{cond}) = 2pK_e - pK_{sZn(OH)_2} - 2pH - p\alpha_{Zn}$$

$$\text{avec } \alpha_{Zn} = 1 + (10^{-9,60} / [H^+]) + (10^{-16,70} / [H^+]^2) + (10^{-28,86} / [H^+]^3) + (10^{-41,34} / [H^+]^4),$$

$$\log (S_{Fe(OH)_3}^{cond}) = 3pK_e - pK_{sFe(OH)_3} - 3pH - p\alpha_{Fe}$$

$$\text{avec } \alpha_{Fe} = 1 + (10^{-2,13} / [H^+]) + (10^{-6,83} / [H^+]^2) + (10^{-11,33} / [H^+]^3),$$

$$\text{et } \log (S_{Cr(OH)_3}^{cond}) = 3pK_e - pK_{sCr(OH)_3} - 3pH - p\alpha_{Cr}$$

$$\text{avec } \alpha_{Cr} = 1 + (10^{-3,90} / [H^+]) + (10^{-10,20} / [H^+]^2) + (10^{-26,10} / [H^+]^3),$$

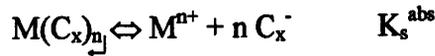
La solubilité conditionnelle des hydroxydes métalliques étant déterminée, nous allons maintenant aborder les calculs de solubilité des carboxylates métalliques.

### B) Solubilité conditionnelle des carboxylates métalliques

La solubilité des carboxylates métalliques dépend du pH, non seulement en raison des propriétés acides du cation métallique, mais également en raison des propriétés basiques de l'anion carboxylate. Celui-ci possède effectivement des propriétés acido-basiques caractérisées par :



En considérant la réaction suivante :



le produit de solubilité des carboxylates métalliques peut donc être décrit par l'expression suivante :

$$K_s^{cond} = [M_t] \times [C_{xt}]^n$$

avec  $[M_t]$  la concentration en cation totale dans la solution  
et  $[C_{xt}]$  la concentration en carboxylate totale.

$$K_s^{cond} = (n)^n \times (S^{cond})^{(n+1)}$$

$$K_s^{cond} = 27 \times (S^{cond})^4 \text{ pour les composés du type } M(C_x)_3$$

$$\text{et } K_s^{cond} = 4 \times (S^{cond})^3 \text{ pour les composés du type } M(C_x)_2$$

$$\text{or } K_s^{app} = [M_t] \times [C_{xt}]^n = [M^{n+}] \times [C_x^-]^n \times \alpha_M \times (\alpha_{C_x})^n$$

$$\text{avec } \alpha_{C_x} = 1 + ([H^+] / k_a)$$

$$\text{d'où } (n)^n \times (S^{cond})^{(n+1)} = (n)^n \times (S^{abs})^{(n+1)} \times \alpha_M \times (\alpha_{C_x})^n$$

$$(S^{cond})^{(n+1)} = (S^{abs})^{(n+1)} \times \alpha_M \times (\alpha_{C_x})^n$$

$$S^{cond} = S^{abs} \times (\alpha_M)^{(1/n+1)} \times (\alpha_{C_x})^{(n/n+1)}$$

Par conséquent,

$$S^{cond} = S^{abs} \times (\alpha_M)^{(1/3)} \times (\alpha_{C_x})^{(2/3)} \text{ dans le cas de cations divalents}$$

$$\text{et } S^{cond} = S^{abs} \times (\alpha_M)^{(1/4)} \times (\alpha_{C_x})^{(3/4)} \text{ dans le cas de cations trivalents.}$$

A partir de ces données, il nous est possible de recalculer la valeur des solubilités absolues des carboxylates métalliques selon l'équation suivante :

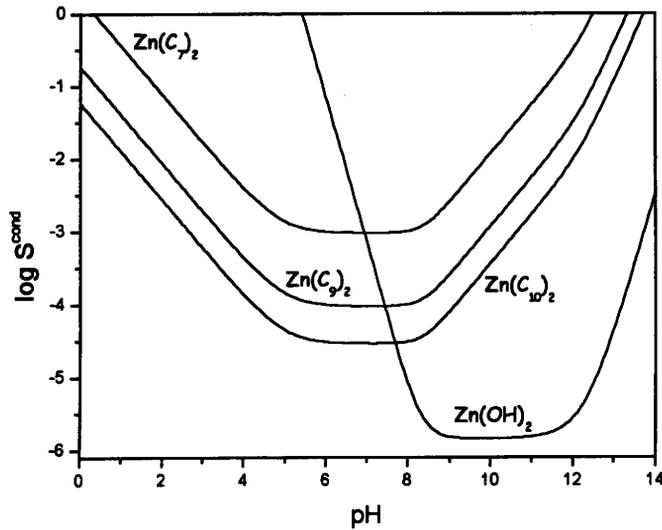
$S^{abs} = S^{cond} / [(\alpha_M)^{(1/n+1)} \times (\alpha_{C_x})^{(n/n+1)}]$  avec  $\alpha_M$  et  $\alpha_{C_x}$  prenant une valeur précise pour un pH donné.

Ces solubilités sont répertoriées dans le Tableau XXIX.

Cations	Composés	pH	Solubilité conditionnelle (mol/L)	$\alpha (M^{n+})$	$\alpha (C_x)$	Solubilité absolue (mol/L)	pK <sub>s</sub>
Zn <sup>2+</sup>	Zn(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	4,2	3,02×10 <sup>-3</sup>	1	5.89779	9,25×10 <sup>-4</sup>	8,50
	Zn(C <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	2,06×10 <sup>-4</sup>	1,00001	3,29087	9,31×10 <sup>-5</sup>	11,49
	Zn(C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	4,9	4,87×10 <sup>-5</sup>	1,00002	2.1749	2,90×10 <sup>-5</sup>	13,01
Ni <sup>2+</sup>	Ni(C <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	6,0	5,30×10 <sup>-3</sup>	1.00093	1.07762	5,04×10 <sup>-3</sup>	6,29
	Ni(C <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	6,2	2,46×10 <sup>-3</sup>	1,00148	1,05754	2,37×10 <sup>-3</sup>	7,27
	Ni(C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub>	6,4	9,08×10 <sup>-4</sup>	1.00234	1.03715	8,85×10 <sup>-4</sup>	8,56
Fe <sup>3+</sup>	Fe(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	3,9	4,02×10 <sup>-7</sup>	71,56114	12,48154	2,08×10 <sup>-8</sup>	29,30
Cr <sup>3+</sup>	Cr(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	6,2	6,50×10 <sup>-5</sup>	359,06567	1,05754	1,43×10 <sup>-5</sup>	17,95

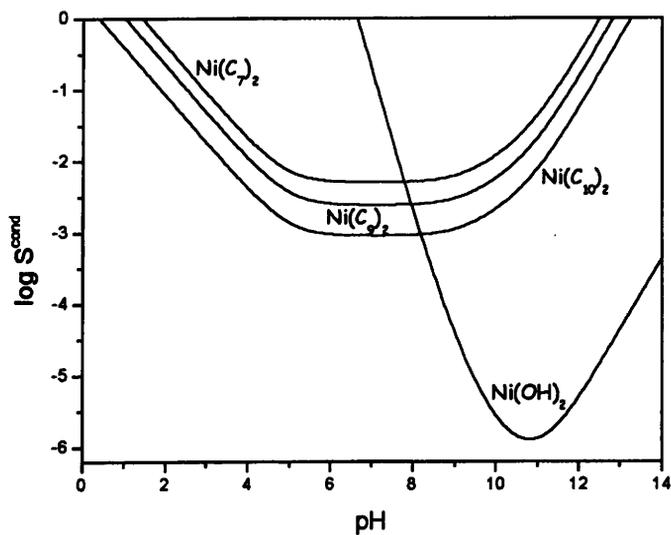
**Tableau XXIX : solubilités absolues de différents carboxylates métalliques.**

Par ailleurs, ces solubilités absolues nous permettent de tracer les diagrammes de solubilité comparée des hydroxydes et carboxylates métalliques. Les Figures 62 à 65 représentent ces solubilités comparées.



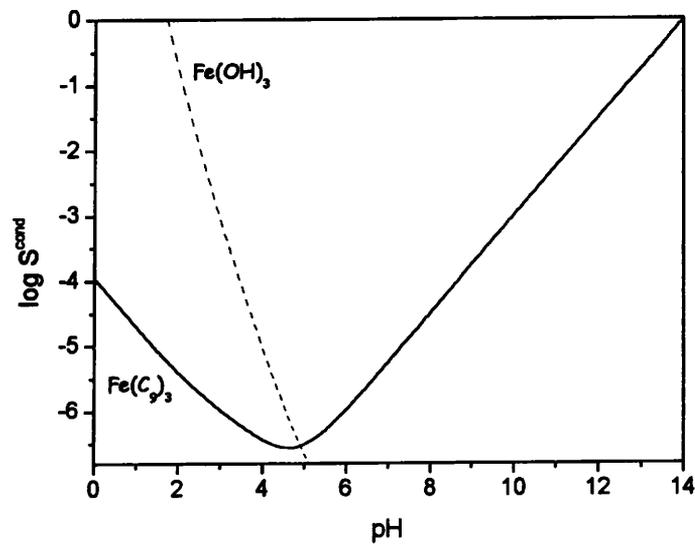
**Figure 62 : solubilité conditionnelle comparée des carboxylates et hydroxyde de zinc en fonction du pH.**

L'examen du diagramme de la Figure 62 montre que les carboxylates de zinc sont moins solubles pour des valeurs de pH inférieures à 6. Par contre, pour des pH supérieurs à 9, l'hydroxyde de zinc est moins soluble que les carboxylates correspondants. En s'assurant que le pH de précipitation du carboxylate de zinc ne dépasse pas 6, l'hydroxyde de zinc ne devrait pas se former.



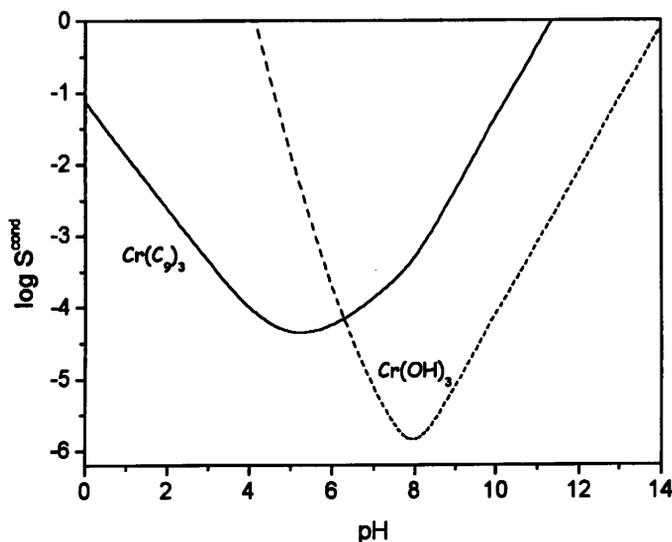
**Figure 63 : solubilité conditionnelle comparée des carboxylates et hydroxyde de nickel en fonction du pH.**

La Figure 63 montre que l'hydroxyde de nickel est nettement moins soluble que les carboxylates pour des pH supérieurs ou égaux à 8. Pour des pH inférieurs, tous les carboxylates de nickel présentent une solubilité plus faible que l'hydroxyde correspondant. En travaillant à un pH inférieur ou égal à 8, les carboxylates de nickel devraient précipiter préférentiellement.



**Figure 64 : solubilité conditionnelle comparée des nonanoate et hydroxyde de fer(III) en fonction du pH.**

Le diagramme de la Figure 64 révèle que le nonanoate de fer(III) est moins soluble que l'hydroxyde ferrique pour tout pH inférieur ou égal à 4. Ainsi, si ces conditions de pH sont respectées, il nous assure la précipitation exclusive de  $\text{Fe(C}_9)_3$ . Notons cependant que l'hydroxyde ferrique précipite préférentiellement au nonanoate pour tout pH supérieur à 5, conduisant à un domaine de sélectivité plus restreint que dans les deux cas précédents.



**Figure 65 : solubilité conditionnelle comparée des nonanoate et hydroxyde de chrome(III) en fonction du pH.**

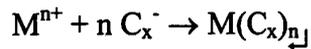
En se référant au diagramme de la Figure 65, nous constatons que le nonanoate de chrome(III) est moins soluble que l'hydroxyde correspondant, pour tout pH inférieur ou égal à 6. Par contre, pour des pH supérieurs, c'est l'hydroxyde de chrome(III) qui précipite préférentiellement.

## **Conclusion**

Cette étude a montré que les anions carboxylates  $C_7^-$ ,  $C_9^-$  et  $C_{10}^-$  forment avec les cations  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  des carboxylates métalliques peu solubles. Pour utiliser ces réactifs de précipitation en vue de la récupération de ces métaux, il était nécessaire de vérifier la nature de ces sels et leur solubilité conditionnelle en fonction du pH.

Les expériences menées démontrent que pour les cations  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  pour des valeurs de pH comprises entre 1,5 et 5, il y a formation exclusive de carboxylates métalliques de type  $M(C_x)_n$ , sans apparition de forme hydroxy-carboxylate de la forme  $M(OH)(C_x)_{n-1}$ . Par contre, les études réalisées sur les ions  $Cr^{3+}$  n'ont pas permis de mettre en évidence la formation exclusive de carboxylates de chrome(III).

A l'exception de  $\text{Ni}(\text{C}_7)_2$ , les réactions de précipitation des carboxylates métalliques sont quantitatives et permettent d'opérer dans des proportions stœchiométriques, conformément à :



Les réactions de précipitation peuvent être dans la plupart des cas suivies par pHmétrie.

La solubilité des carboxylates métalliques a été déterminée par une méthode simple et rapide. Les valeurs mesurées confirment des possibilités d'application dans le domaine du traitement des effluents industriels, plus particulièrement dans l'optique de précipiter et de récupérer sélectivement différents cations métalliques présents en solution. Néanmoins, les solubilités relativement élevées des heptanoates métalliques nous obligent à abandonner l'utilisation éventuelle de l'heptanoate de sodium en vue de la précipitation sélective de cations métalliques. De plus, la connaissance de ces valeurs de solubilité nous permet d'ores et déjà d'affirmer que les carboxylates ne peuvent pas être employés à des fins de détoxification parfaite des effluents, du fait des solubilités trop élevées des nonanoates et décanoates de zinc et de nickel. En effet, ces solubilités sont supérieures aux normes de rejet imposées par la loi.

Les courbes de solubilité conditionnelle tracées dans ce chapitre ne sont que des outils prévisionnels et les données quantitatives qui en découlent ne peuvent en aucun cas se substituer à l'expérience.

## *CHAPITRE 5*

# *ÉTUDE DE LA SÉPARATION Fe<sup>III</sup>-Zn<sup>II</sup> PAR PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DU NONANOATE DE FER(III)*



## ***Introduction***

Nous proposons de mettre en pratique les travaux développés précédemment. L'objectif est de réaliser une précipitation sélective de métaux présents en solution en vue de leur récupération. Cette étude est appliquée à des mélanges représentatifs des effluents issus des lignes de décapage, d'électrozingage, de galvanisation...

Le choix du mélange étudié s'est porté sur le mélange fer-zinc. La première raison provient du fait que ces cations métalliques sont les deux espèces majoritairement présentes dans les effluents industriels. De plus, l'industrie du traitement de surface est l'industrie la plus importante dans la région lorraine, en matière de tonnage de déchets industriels liquides générés. Enfin, du fait de l'épuisement des ressources minières, en particulier pour le zinc, il nous a semblé judicieux de s'intéresser à la valorisation de ces métaux.

Les effluents issus de l'industrie du traitement de surface sont essentiellement composés de zinc(II), mais surtout de fer(II). Or, comme nous l'avons signalé dans le chapitre précédent, il n'est pas possible de précipiter du fer(II) sous forme de carboxylate métallique, sans quelques contraintes (sur-consommation de réactif, aspect collant du précipité,...). Par conséquent, nous nous sommes intéressés au mélange fer(III)-zinc(II) car il est envisageable d'oxyder le fer(II) en fer(III). Il existe également des mélanges contenant les cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , notamment les lixiviats des calcines dans l'industrie du zinc.

Il nous a semblé judicieux d'employer dans cette étude le nonanoate de sodium car le nonanoate de fer(III) présente une solubilité très faible ( $2,08 \times 10^{-8}$  mol/L) comparée à celle du nonanoate de zinc ( $9,31 \times 10^{-5}$  mol/L).

Dans un premier temps, l'étude porte sur la prévision de la séparation en s'appuyant d'une part sur le diagramme de solubilité conditionnelle des nonanoates et hydroxydes de fer(III) et de zinc(II), d'autre part sur le suivi pHmétrique des réactions de précipitation des cations de ce mélange par le nonanoate de sodium.

La deuxième partie s'intéresse à l'étude expérimentale de la séparation. L'influence de plusieurs paramètres est ainsi abordée et étudiée : il s'agit de la concentration en protons dans la solution contenant les cations métalliques, de la vitesse d'addition du réactif et du rapport molaire Fe/Zn.

Par la suite, un protocole de traitement du nonanoate de fer(III) récupéré sera proposé afin de faciliter sa valorisation. Deux voies sont envisagées : un traitement hydrométallurgique et un traitement pyrométallurgique.

Enfin, cette étude sera extrapolée à un autre type de mélange, provenant du décapage des aciers inoxydables et correspondant au mélange des cations  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Cr^{3+}$ .

## ***I – Prévission de la séparation $Fe^{III}$ - $Zn^{II}$***

### ***1) Introduction***

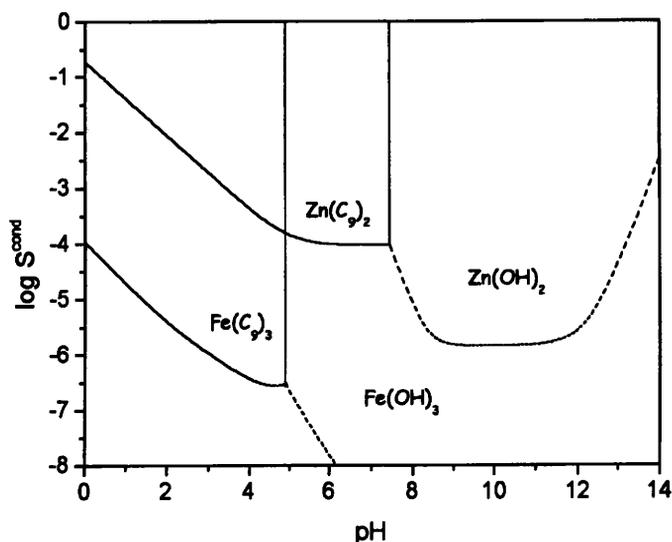
Avant d'envisager le moindre développement expérimental, il est indispensable de prévoir le comportement des cations métalliques vis-à-vis du nonanoate de sodium. Pour se faire, nous disposons de deux outils prévisionnels, complémentaires l'un de l'autre, et ce pour des mélanges donnés de cations métalliques.

Le premier consiste à établir le diagramme de solubilité conditionnelle comparée des nonanoates et hydroxydes de fer(III) et de zinc(II). Il permet de prévoir la sélectivité de la réaction de précipitation.

Le deuxième est la réalisation de suivis pHmétriques des réactions de précipitation du mélange de cations. Il confirme les prévisions du diagramme de solubilité conditionnelle et indique l'ordre dans lequel les métaux pourront être récupérés.

### ***2) Approche théorique***

Dans le chapitre précédent, nous avons déterminé la solubilité des nonanoates de fer(III) et de zinc(II), et établi les diagrammes de solubilité de ces deux composés avec leurs hydroxydes respectifs. La superposition de toutes ces courbes nous donne le diagramme de solubilité conditionnelle des nonanoates et hydroxydes de fer(III) et zinc(II), représenté sur la Figure 66.



**Figure 66 : diagramme de solubilité conditionnelle en fonction du pH des nonanoates et hydroxydes de fer(III) et de zinc(II).**

Les traits verticaux symbolisent les limites de solubilité. En effet, pour une gamme de pH allant de 0 jusqu'au trait vertical, la solubilité des carboxylates métalliques est plus faible que celle des hydroxydes correspondants. Pour tout pH se situant au-delà de ce trait, c'est la solubilité des hydroxydes métalliques qui est plus faible que celle des carboxylates correspondants.

L'analyse de ce diagramme de solubilité montre la possibilité de séparer les deux cations. En effet, le nonanoate de fer(III)  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  précipite préférentiellement au nonanoate de zinc(II)  $\text{Zn}(\text{C}_9)_2$ . Ainsi, pour un pH compris entre 0 et 4, la différence des solubilités est d'un facteur d'environ 1000. A titre d'exemple, pour un pH de précipitation de 4, les solubilités théoriques des nonanoates de fer et de zinc sont respectivement de  $3,70 \times 10^{-7}$  et  $4,37 \times 10^{-4}$  mol/L.

### 3) *Suivi des réactions de précipitation*

#### A) Conditions expérimentales

La solution d'étude correspond à un mélange synthétique fer(III)-zinc(II) dont le rapport molaire Fe/Zn est de 3,3. Le choix de ce rapport se justifie par le fait que les effluents

liquides industriels présentent des concentrations en ces deux cations dans des rapports Fe/Zn variant de 3 à 3,5.

Cette opération de suivi a été menée sous agitation magnétique dans un bécher contenant 30 mL du mélange fer-zinc. Avant l'addition du réactif  $C_9^-$ , le milieu est pré-neutralisé à un pH de 1,5 par ajout de soude  $\approx 1$  M. Le nonanoate est ensuite ajouté à raison de 100  $\mu$ L toutes les 45 secondes.

### B) Allure et exploitation de la courbe

Une variation de pH peut être exploitée pour le suivi lors de la réaction de précipitation des carboxylates métalliques. En effet, les réactions qui se développent peuvent être assimilées au couplage de réactions acido-basiques et de réactions de précipitation, avec les cations  $Fe^{3+}$  et  $Zn^{2+}$  présentant des propriétés acides et le nonanoate  $C_9^-$  des propriétés basiques.



Tant que l'espèce  $Fe^{3+}$  est présente en solution, c'est le caractère acide du cation qui impose le pH. Ce pH est donné par la relation :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log [Fe^{3+}]$$

Lorsque la totalité du cation métallique  $Fe^{3+}$  est précipitée sous forme de  $Fe(C_9)_3$ , le pH est imposé par le caractère acide du cation  $Zn^{2+}$ , selon la relation :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log [Zn^{2+}]$$

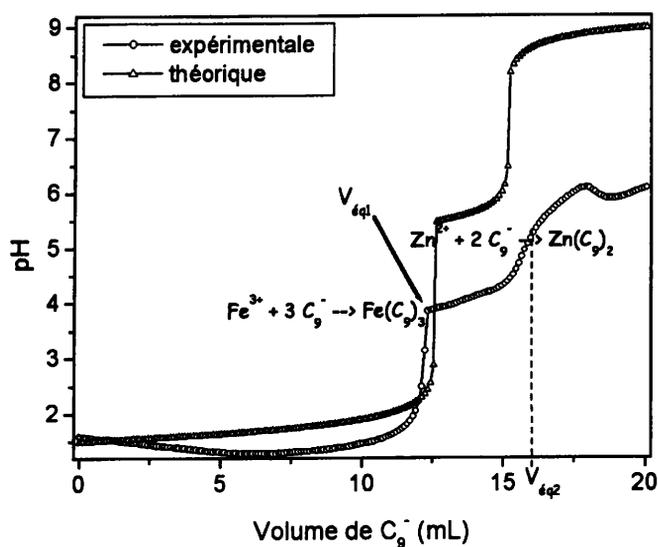
A partir du moment où la totalité du cation métallique  $Zn^{2+}$  est précipitée sous forme de  $Zn(C_9)_2$ , le pH est imposé par l'excès de réactif précipitant, à savoir le nonanoate, par l'équilibre dû à



Le pH est alors donné par la relation :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log [\text{C}_9^-]$$

Ce développement permet de tracer la courbe théorique du suivi pHmétrique de la précipitation des cations métalliques du mélange étudié, par une solution de nonanoate de sodium. Afin de confirmer les prévisions théoriques, les courbes expérimentale et théorique sont superposées sur la Figure 67.



**Figure 67 : suivi pHmétrique de la précipitation des cations contenus dans un mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Zn}^{\text{II}}$  par le nonanoate de sodium.**

Il apparaît deux sauts de pH distincts. Dès les premiers ajouts de réactif, il se forme un précipité de couleur orangée qui est caractéristique de la formation de nonanoate de fer(III). Le premier saut de pH observé correspond donc à la fin de la précipitation du fer(III) sous forme de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ . Le deuxième saut est attribué à la précipitation de  $\text{Zn}(\text{C}_9)_2$ .

Par ailleurs, nous pouvons définir, pour la précipitation de chacun des cations métalliques présents en solution, un volume équivalent auquel correspond un saut de pH, noté  $V_{\text{éq1}}$  ou  $V_{\text{éq2}}$  pour chacun des deux cations. Le Tableau XXX regroupe les résultats théoriques et expérimentaux du suivi des réactions de précipitation.

Réaction engagée	Nombre de moles de $C_9^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $C_9^-$ obtenues à l'équivalence
$Fe^{3+} + 3 C_9^- \rightarrow Fe(C_9)_3$	$1,29 \times 10^{-2}$	$1,26 \times 10^{-2}$
$Zn^{2+} + 2 C_9^- \rightarrow Zn(C_9)_2$	$2,64 \times 10^{-3}$	$3,38 \times 10^{-3}$

**Tableau XXX : bilans du suivi des réactions de précipitation des cations du mélange  $Fe^{III}$ - $Zn^{II}$  par  $NaC_9$ .**

Les résultats expérimentaux dans le cas du fer sont en bon accord avec les valeurs calculées. En ce qui concerne le zinc, la quantité de précipité à l'intérieur du bécher est telle que nous pouvons émettre un doute sur le signal qui est mesuré par l'électrode. Cela peut expliquer l'important écart entre la valeur expérimentale et la valeur calculée.

La réponse de l'électrode de verre définit clairement la fin de la réaction de précipitation du nonanoate de fer(III), caractérisée par un saut de pH bien distinct. La fin de la précipitation de  $Zn(C_9)_2$  est par contre moins bien définie. De plus, la détermination de la stœchiométrie des réactions de précipitation vient confirmer la possibilité de suivre in situ la précipitation de chacun des deux métaux.

#### 4) Conclusion

L'établissement du diagramme de solubilité conditionnelle des nonanoates et hydroxydes de fer(III) et de zinc(II) nous montre que la précipitation sélective, et par conséquent la séparation, de ces deux métaux est envisageable. De plus, il nous indique que le nonanoate de fer(III) devrait précipiter préférentiellement à l'hydroxyde ferrique pour des pH de précipitation inférieurs à 4.

Par ailleurs, la réalisation du suivi pHmétrique des réactions de précipitation du mélange de ces deux métaux confirme la possibilité de précipitation sélective et l'ordre dans lequel les métaux précipitent. En l'occurrence, le nonanoate de fer(III) précipite préférentiellement au nonanoate de zinc(II). En outre, le suivi pHmétrique est un moyen de mettre au point le protocole de traitement sur site industriel, spécifique à la composition de chaque bain à traiter.

## ***II – Etude de la sélectivité de la séparation***

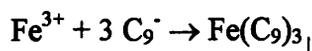
### ***1) Introduction***

L'objectif de ce travail est de précipiter sélectivement le fer, comme le prévoit le diagramme de solubilité et comme le confirme le suivi pHmétrique, tout en laissant le zinc en solution. Pour se faire, nous avons étudié l'influence de trois paramètres :

- l'acidité libre du milieu (que l'on exprimera par le pH initial de la solution avant l'ajout du réactif, noté  $\text{pH}^\circ$ ) ;
- la vitesse d'addition du réactif, notée  $v$  ;
- le rapport molaire Fe/Zn, noté R.

### ***2) Protocole opératoire***

Le procédé de traitement proposé pour le mélange fer-zinc repose sur la précipitation des ions ferriques, selon la réaction :



Les expériences sont réalisées dans ces conditions stœchiométriques.

Trois types de solution contenant les cations  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  ont été préparés pour cette étude :

- une solution de concentrations  $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,143 \text{ M}$  et  $[\text{Zn}^{\text{II}}] = 0,044 \text{ M}$ , soit un rapport Fe/Zn de 3,3 ;
- une solution de concentrations  $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,144 \text{ M}$  et  $[\text{Zn}^{\text{II}}] = 0,130 \text{ M}$ , soit un rapport Fe/Zn de 1,1 ;
- une solution de concentrations  $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,065 \text{ M}$  et  $[\text{Zn}^{\text{II}}] = 0,090 \text{ M}$ , soit un rapport Fe/Zn de 0,7.

Dans un premier temps, des suivis pHmétriques ont été réalisés sur 30 mL du mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Zn}^{\text{II}}$  (dont le rapport molaire Fe/Zn est de 3,3) en ajoutant du nonanoate de sodium, et ce pour différents pH de départ. Le but est de définir un pH pour lequel il n'y aura aucune surconsommation significative de réactif.

Ensuite, des expériences sont réalisées afin de confirmer de manière quantitative les résultats obtenus lors des suivis. Un volume de 35 mL du mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Zn}^{\text{II}}$  (quel que soit le rapport  $\text{Fe}/\text{Zn}$ ) est placé dans un bécher sous agitation magnétique. Le pH de cette solution est ajusté à l'aide d'une solution de soude environ 1 M afin de fixer le pH initial de la solution au pH désiré, en fonction du paramètre étudié. Puis est ajouté le volume de nonanoate de sodium, de concentration environ 1 mol/L, nécessaire à la précipitation de la totalité du fer présent en solution.

Le temps de réaction est fixé à 2 heures. Il correspond au temps écoulé entre la première goutte de réactif ajoutée et le moment où la solution est filtrée.

Notons que le précipité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  flotte dans sa quasi totalité en absence d'agitation.

A l'issue de ces 2 heures, chaque solution est filtrée sur büchner sur filtre papier Whatman medium-fast n°1 d'un diamètre de 55 mm. Cette filtration est aisée et rapide.

Chaque précipité de nonanoate de fer(III) est récupéré et lavé avec 100 mL d'eau. Le filtrat est acidifié par ajout d'acide nitrique, puis il est mis en fiole jaugée de 200 mL avec l'eau ayant servi au lavage du gâteau de nonanoate ferrique.

Chaque gâteau de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  est récupéré et attaqué à chaud à l'aide d'acide nitrique sur bec bunsen, puis la solution est mise en fiole jaugée de 100 mL.

Les résultats des dosages nous permettent de déterminer le taux de récupération du fer, noté  $R(\text{Fe})$ , et le taux de zinc entraîné lors de la précipitation de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ , noté  $E(\text{Zn})$ . Ces taux sont calculés à partir des expressions suivantes :

$$R(\text{Fe}) = \left(1 - \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Fe}}^*}\right) \times 100$$

$$E(\text{Zn}) = \left(1 - \frac{n_{\text{Zn}}}{n_{\text{Zn}}^*}\right) \times 100$$

avec  $n_{\text{Fe}}^*$  et  $n_{\text{Zn}}^*$  les nombres de moles initialement présentes dans le volume traité de mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Zn}^{\text{II}}$ ,

$n_{\text{Fe}}$  et  $n_{\text{Zn}}$  représentant les nombres de moles qui restent en solution après précipitation.

La vitesse d'agitation est maintenue constante durant toutes les expériences de précipitation de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ . Par ailleurs, chaque expérience, menée à température ambiante, est répétée trois fois pour chacun des paramètres étudiés.

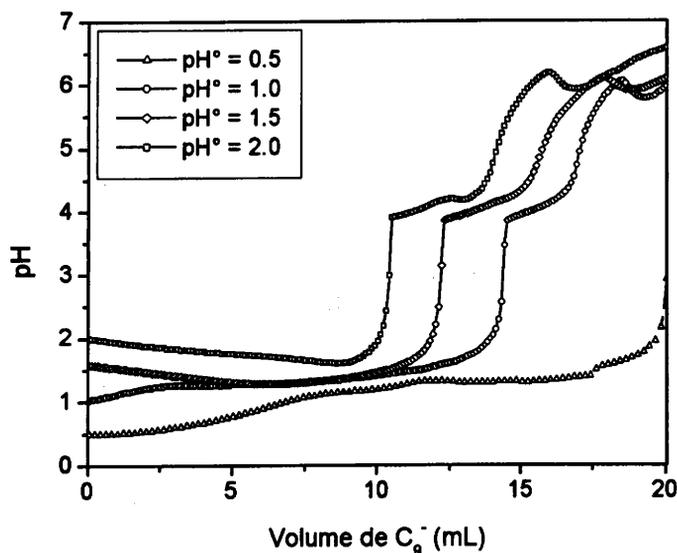
### 3) Résultats et discussion

#### A) Influence de l'acidité libre du mélange

Ce paramètre a été étudié afin de déterminer le pH pour lequel un maximum de fer est précipité, sans entraîner une sur-consommation de nonanoate de sodium. De plus, il faut éviter la formation d'acide nonanoïque car la présence d' $\text{HC}_9$  dans le gâteau de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  confère un aspect collant au précipité, ce qui engendre des problèmes de filtration lors de la récupération de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ .

##### a) *Suivis pHmétriques*

La Figure 68 présente les différents suivis pHmétriques obtenus pour différentes valeurs de  $\text{pH}^\circ$  et le Tableau XXXI regroupe les bilans expérimentaux de ces suivis.



**Figure 68 : suivis pHmétriques de la précipitation des cations du mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Zn}^{\text{II}}$  par  $\text{C}_9^-$  pour différentes valeurs de  $\text{pH}^\circ$ .**

pH°	[H <sup>+</sup> ] (mol/L)	n(C <sub>9</sub> <sup>-</sup> ) théor. pour Fe(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	n(C <sub>9</sub> <sup>-</sup> ) exp. pour Fe(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>	pH <sub>éq</sub> pour Fe(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub>
0,50	3,16×10 <sup>-1</sup>	1,29×10 <sup>-2</sup>	Indéterminé	Indéterminé
1,02	9,55×10 <sup>-2</sup>		1,49×10 <sup>-2</sup>	3,84
1,53	2,57×10 <sup>-2</sup>		1,26×10 <sup>-2</sup>	3,85
2,01	9,77×10 <sup>-3</sup>		1,08×10 <sup>-2</sup>	3,90

**Tableau XXXI : bilans expérimentaux des suivis pHmétriques de Fe<sup>3+</sup>-Zn<sup>2+</sup> par C<sub>9</sub><sup>-</sup> pour différentes valeurs de pH°.**

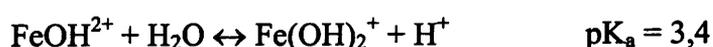
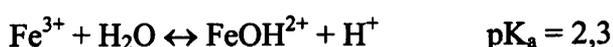
L'analyse du tableau montre que, pour un pH initial de 1,5, le nombre de moles de C<sub>9</sub><sup>-</sup> expérimental (1,26×10<sup>-2</sup>) relatif à la précipitation de Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub> est très proche du nombre de moles de C<sub>9</sub><sup>-</sup> théorique (1,29×10<sup>-2</sup>). Cela signifie que la réaction de précipitation du fer sous forme de nonanoate ferrique est privilégiée par rapport à la protonation du nonanoate pour former l'acide nonanoïque. Ainsi, un pH optimal de 1,5 permet d'éviter une sur-consommation de réactif.

Pour des pH inférieurs à 1,5, l'ajout du nonanoate de sodium provoque l'apparition de « tâches d'huile », relatives à la formation d'acide nonanoïque. Puis la formation d'un précipité de couleur orangée indique que le nonanoate de fer(III) précipite.

Les résultats des suivis pHmétriques révèlent que l'ajout de nonanoate à une solution acide contenant les cations Fe<sup>3+</sup> et Zn<sup>2+</sup>, entraîne la formation de la forme insoluble de l'acide nonanoïque et provoque par conséquent une sur-consommation de réactif. Signalons que, dans le cas où le pH est de 1, la sur-consommation de nonanoate ne correspond pas tout à fait à la neutralisation de la totalité des protons présents dans la solution.

Lorsque le pH est supérieur à 1,5, on observe une diminution de la quantité de C<sub>9</sub><sup>-</sup> nécessaire à la précipitation totale du fer. Pour expliquer cette observation, on peut émettre l'hypothèse de la formation d'hydroxy-carboxylate de fer(III).

Considérons les réactions suivantes :



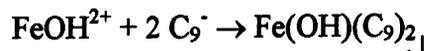
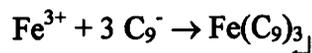
Pour des valeurs de pH égales à 2, une partie du fer(III) se trouve sous la forme  $\text{FeOH}^{2+}$ . D'un point de vue théorique, il est possible d'estimer la part de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  qui se trouve sous cette forme.

$$\text{pH} = \text{pK}_a + \log \left( \frac{|\text{FeOH}^{2+}|}{|\text{Fe}^{3+}|} \right)$$

$$\frac{|\text{FeOH}^{2+}|}{|\text{Fe}^{3+}|} = 10^{\text{pH} - \text{pK}_a} = 10^{2 - 2,3} = 10^{-0,3} = 0,5$$

soit 1/3 du fer(III) est sous forme de  $\text{FeOH}^{2+}$ .

Cela signifie qu'il faut considérer deux réactions de précipitation :



Le fait qu'une partie du fer(III) se trouve sous la forme  $\text{FeOH}^{2+}$  a pour conséquence que la quantité de nonanoate nécessaire à la précipitation du fer est moins importante que celle attendue. Cela explique le décalage observé sur la courbe du suivi pHmétrique réalisé à  $\text{pH}^\circ = 2$ .

### **b) Contrôle de la sélectivité de la précipitation**

L'influence de l'acidité libre du milieu (exprimée par le pH initial de la solution) a été étudiée sur une gamme de pH allant de 0,5 à 2,5 pour cinq valeurs de  $\text{pH}^\circ$ : 0,5 – 1,0 – 1,5 – 2,0 et 2,5.

Le mélange fer-zinc présente des concentrations en fer et en zinc de 0,143 M et 0,044 M, respectivement. Le rapport molaire Fe/Zn est donc maintenu constant à 3,3 pour toutes les expériences.

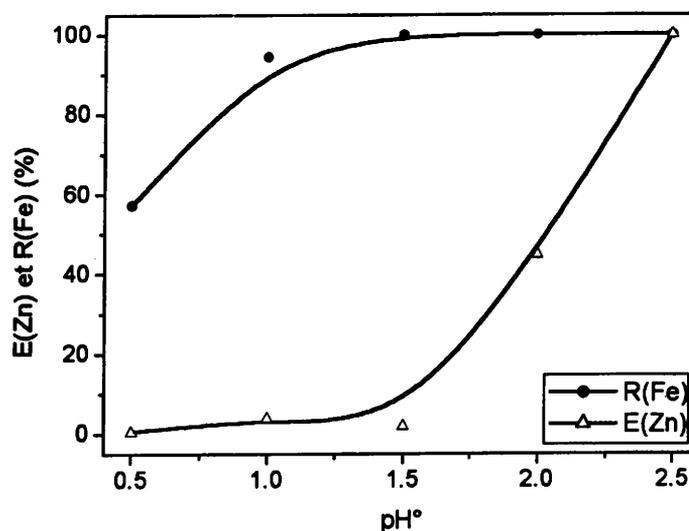
Les essais de séparation sont réalisés sur 35 mL du mélange fer-zinc, auxquels sont ajoutés 14,65 mL de  $\text{C}_9^-$  à 1,024M (soit  $1,50 \times 10^{-2}$  moles de  $\text{C}_9^-$ ).

Le réactif est ajouté rapidement, avec une vitesse d'addition maintenue constante à une valeur de 15,00 mL/min, valeur imposée par l'appareillage utilisé pour l'ajout du nonanoate de sodium.

Les résultats, exprimés en taux de récupération du fer et en taux de zinc entraîné lors de la précipitation de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ , sont présentés dans le Tableau XXXII et illustrés sur la Figure 69.

pH initial de la solution avant l'ajout de $\text{NaC}_9$	Taux de récupération du fer (%)	Taux de zinc entraîné lors de la précipitation de $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ (%)	pH final de la solution avant filtration
0,5	$57,2 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,1$	1,2
1,0	$94,4 \pm 0,3$	$3,8 \pm 0,4$	1,5
1,5	$99,9 \pm 0,0$	$1,9 \pm 0,1$	3,7
2,0	$99,9 \pm 0,0$	$44,8 \pm 3,4$	4,0
2,5	$99,9 \pm 0,0$	$99,9 \pm 0,0$	7,7

**Tableau XXXII : résultats de l'influence du pH initial de la solution sur R(Fe) et E(Zn).**

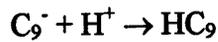


**Figure 69 : étude de l'influence du pH initial de la solution sur R(Fe) et E(Zn).**

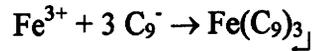
Les résultats montrent que l'augmentation de  $\text{pH}^\circ$  entraîne une augmentation du taux de récupération du fer, dont le rendement maximum est de 99,9 %. Parallèlement, elle s'accompagne d'une augmentation de la part de zinc retrouvée dans le précipité de nonanoate de fer(III).

Pour d'importantes concentrations en protons, deux réactions successives sont à considérer :

- la neutralisation acido-basique de l'anion carboxylate par les protons selon

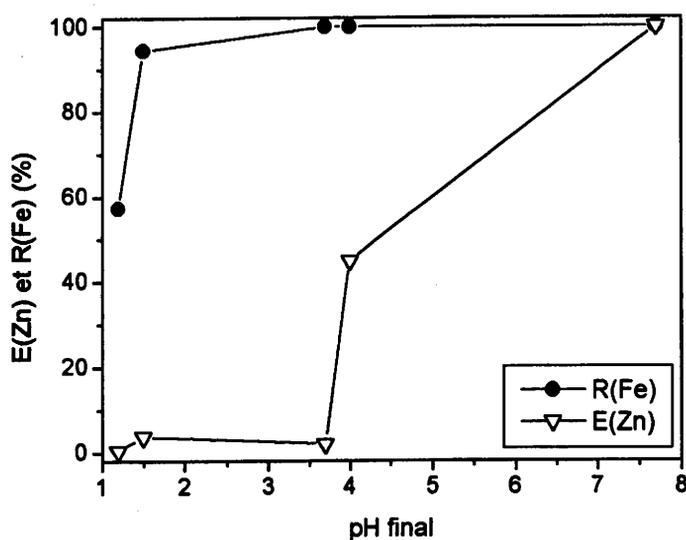


- la précipitation du nonanoate de fer(III) selon



La première réaction affecte le rendement de récupération du fer (57,2 et 94,4 % pour des pH° respectifs de 0,5 et 1,0) et conduit donc à une sur-consommation de réactif par protonation du carboxylate.

Si le pH initial de la solution permet de définir les conditions permettant de minimiser l'effet de protonation de l'anion carboxylate, seul le pH final est le paramètre à prendre en compte pour optimiser la sélectivité de la précipitation. La Figure 70 représente le taux de récupération du fer et le taux de zinc retrouvé dans  $Fe(C_9)_3$  en fonction du pH final de la solution, avant filtration.



**Figure 70 : taux de récupération du fer et taux de zinc dans le précipité de  $Fe(C_9)_3$  en fonction du pH final de la solution.**

La Figure 70 montre que le taux de récupération du fer et la part de zinc retrouvée dans le gâteau de nonanoate de fer(III) sont fortement dépendants du pH final de la solution. En effet, un maximum de fer est récupéré (99,9 %) et un minimum de zinc entraîné (1,9 %) pour un pH final de 3,7. Par contre, dès que le pH final est légèrement supérieur (4,0), une augmentation brutale du taux de zinc retrouvé dans le gâteau est constatée (44,8 %).

Le Tableau XXXII montre des taux de récupération du fer identiques (99,9 %), mais des taux de zinc dans le précipité différents en fonction du pH final de la solution (1,9, 44,8 et 99,9 % pour des pH finaux respectivement de 3,7, de 4,0 et de 7,7). Le pH optimal est compris entre 3,7 et 4 pour que la totalité du fer soit précipitée et un minimum de zinc retrouvé dans le gâteau.

Par ailleurs, le pourcentage de zinc entraîné pendant la précipitation augmente fortement pour tout pH initial supérieur ou égal à 2, jusqu'à atteindre près de 100 % pour une valeur de pH° de 2,5. Ces taux très importants de zinc sont d'autant plus surprenants que, pour un pH de 4,0, la solubilité conditionnelle de  $Zn(C_9)_2$  est de  $4,36 \times 10^{-4}$  mol/L. Ces taux élevés de zinc retrouvés dans le précipité sont le fait de la présence du fer sous la forme  $FeOH^{2+}$  pour tout pH° supérieur ou égal à 2. Une partie du fer(III) étant engagée dans une forme complexée, l'ajout de la quantité stœchiométrique de réactif entraîne la précipitation d'une partie du zinc sous forme de  $Zn(C_9)_2$ .

La sélectivité de la précipitation du fer par rapport au zinc, par ajout de nonanoate de sodium, est donc vérifiée par l'expérience. Il est nécessaire de pré-neutraliser le milieu à un pH supérieur ou égal à 1,5 avant ajout du réactif, afin que la protonation de l'anion nonanoate ne se produise pas, évitant ainsi une sur-consommation de réactif. Dans ces conditions, la récupération du fer, réalisée dans les conditions stœchiométriques, est optimale, permettant d'atteindre un rendement de récupération de 99,9 %. De plus, le précipité de  $Fe(C_9)_3$  ne présentant pas le moindre aspect collant du fait de la non formation d' $HC_9$ , il est facilement récupérable par filtration.

Cependant, pour tout pH initial supérieur ou égal à 2, la forme complexée du fer  $FeOH^{2+}$  entraîne la précipitation d'une partie du zinc.

Afin d'améliorer l'efficacité de la séparation, et par conséquent de minimiser la part de zinc entraînée lors de la précipitation de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ , nous nous sommes intéressés à l'influence de la vitesse d'addition du réactif.

### B) Influence de la vitesse d'addition du réactif

Les expériences ont été menées sur 35 mL d'un mélange dont les concentrations en  $\text{Fe}^{3+}$  et en  $\text{Zn}^{2+}$  sont respectivement de 0,137 M et 0,041 M. Cela correspond à un rapport molaire Fe/Zn de 3,3.

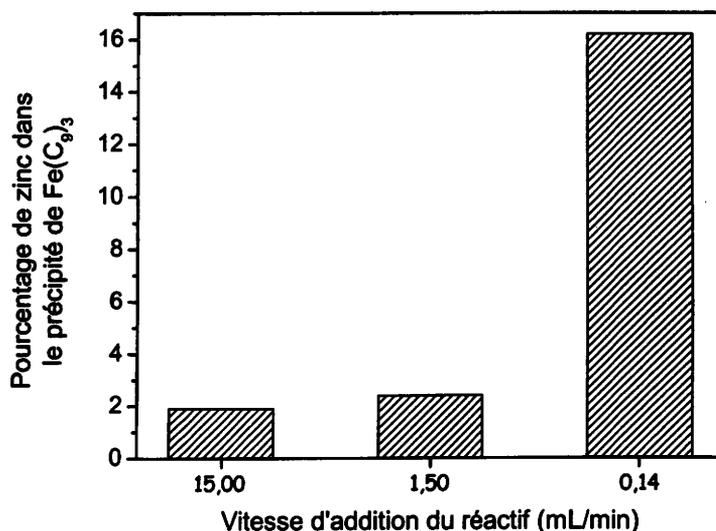
Ce paramètre a été étudié pour un pH initial de la solution de 1,5 correspondant dans chaque cas à un pH final de 3,7.

Les vitesses d'addition du réactif, de concentration 0,99 mol/L, ont été étudiées pour trois valeurs : 15,00 – 1,50 et 0,14 mL/min.

Les résultats sont donnés dans le Tableau XXXIII. Le taux de récupération du fer étant identique (99,8-99,9 %) quelle que soit la vitesse d'addition du réactif, la Figure 71 ne présente que le taux de zinc entraîné dans le gâteau de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  en fonction des trois vitesses étudiées.

Taux de zinc entraîné lors de la précipitation de $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ (%)		
Vitesse de 15,00 mL/min	Vitesse de 1,50 mL/min	Vitesse de 0,14 mL/min
1,9 ± 0,1	2,4 ± 0,3	16,2 ± 0,1

**Tableau XXXIII : résultats de l'influence de la vitesse d'addition du réactif sur E(Zn).**



**Figure 71 : étude de l'influence de la vitesse d'addition du réactif sur E(Zn).**

La part de zinc retrouvée dans le précipité de Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub> augmente lorsque la vitesse d'addition du réactif diminue. Pour des vitesses d'addition faibles, le temps de mise en contact entre le précipité Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub> et les ions Zn<sup>2+</sup> est important. Cela semble favoriser le « piégeage » du zinc.

Ces résultats montrent que la récupération du fer dans des conditions stœchiométriques est dépendante du pH initial de la solution contenant les cations métalliques. La minimisation de la part de zinc entraînée lors de la précipitation de Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub> doit tenir compte d'une part du pH final de la solution avant filtration, d'autre part de la vitesse d'addition du nonanoate et du temps de mise en équilibre. Ainsi, seulement 1,9 % du zinc se retrouve dans le gâteau. Ce résultat est obtenu pour une vitesse d'addition du réactif de 15,00 mL/min, et donc un temps de mise en équilibre de près de 2 heures.

### C) Influence du rapport molaire Fe/Zn

Cette partie de l'étude s'intéresse à l'influence du rapport Fe/Zn afin de tenir compte des teneurs des différents cations contenus dans des bains susceptibles d'être traités par le nonanoate de sodium.

Les valeurs étudiées sont 0,7, 1,1 et 3,3. Les concentrations en cations métalliques de chacun des mélanges fer-zinc sont données dans le Tableau XXXIV.

Type de mélange	[Fe <sup>3+</sup> ] en mol/L	[Zn <sup>2+</sup> ] en mol/L	Rapport Fe/Zn
[Fe <sup>3+</sup> ] > [Zn <sup>2+</sup> ]	0,143	0,044	3,3
[Fe <sup>3+</sup> ] ≈ [Zn <sup>2+</sup> ]	0,144	0,130	1,1
[Fe <sup>3+</sup> ] < [Zn <sup>2+</sup> ]	0,065	0,090	0,7

**Tableau XXXIV : concentrations en métaux de chacun des mélanges fer-zinc.**

Le pH initial de la solution est fixé à 1,5 et la vitesse d'addition du réactif est maintenue constante à 15,00 mL/min dans chacune des expériences. De plus, le pH final est fixé à 3,6. Les valeurs de ces trois paramètres correspondent aux conditions optimales pour lesquelles le maximum de fer est récupéré et un minimum de zinc est entraîné dans la précipitation de Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub>.

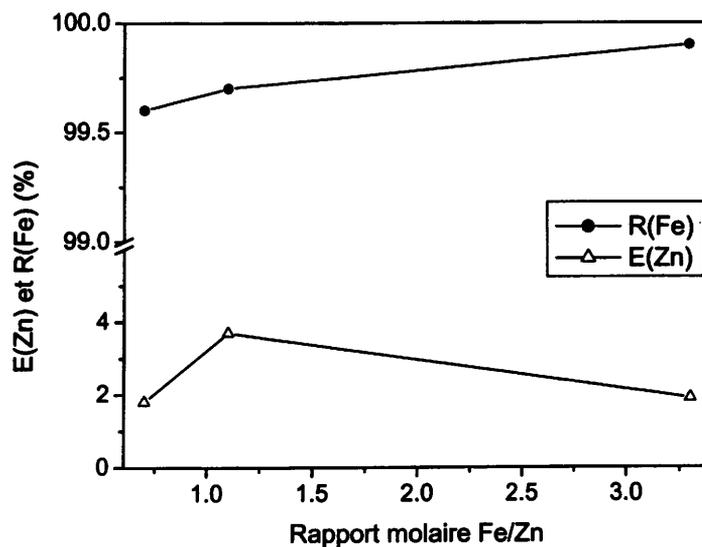
La vitesse d'agitation est maintenue constante durant toutes les expériences et le temps de réaction est fixé à 2 heures.

Chaque expérience a été répétée quatre fois pour chacun des trois rapports.

Les résultats, exprimés en taux de récupération du fer et en taux de zinc entraîné lors de la précipitation, sont présentés dans le Tableau XXXV et la Figure 72 illustre ces résultats.

Rapport Fe/Zn	Taux de récupération du fer (%)	Taux de zinc entraîné lors de la précipitation de Fe(C <sub>9</sub> ) <sub>3</sub> (%)	pH final de la solution avant filtration
0,7	99,6 ± 0,0	2,1 ± 0,3	3,5
1,1	99,7 ± 0,0	3,7 ± 0,8	3,6
3,3	99,9 ± 0,0	1,9 ± 0,1	3,7

**Tableau XXXV : résultats de l'influence du rapport molaire Fe/Zn sur R(Fe) et E(Zn).**



**Figure 72 : étude de l'influence du rapport molaire Fe/Zn sur R(Fe) et E(Zn).**

Il ressort de cette figure que le rapport Fe/Zn n'a quasiment pas d'influence sur le taux de récupération du fer et une influence relative sur la part de zinc présente dans le précipité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ . Notons que le taux de récupération du fer varie peu en fonction de R. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un rapport Fe/Zn de 3,3 et de 0,7 avec des taux de 99,6 à 99,9 % de fer récupéré et de 1,9 à 2,1 % de zinc entraîné.

De plus, ces résultats confirment l'importance du pH final sur le pourcentage de zinc retrouvé dans le gâteau de nonanoate ferrique.

#### 4) Conclusion

Le traitement proposé permet de précipiter sélectivement le fer(III) du zinc(II), conduisant d'une part à une solution de zinc, d'autre part au composé solide  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ .

Le meilleur taux de récupération du fer (99,6 % à 99,9 %) est obtenu pour un pH initial de la solution de 1,5. Cela permet d'éviter la formation de l'acide nonanoïque par protonation de l'anion carboxylate, n'engendrant ainsi aucune sur-consommation de réactif. De plus, ce pH de 1,5 ne favorise pas la formation de complexe du fer sous forme  $\text{FeOH}^{2+}$ , permettant ainsi la précipitation de la totalité du fer sous forme de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ . Ces résultats sont obtenus quels que soient la vitesse d'addition du réactif et le rapport molaire Fe/Zn.

Concernant la sélectivité, elle ne dépend que du pH final de la solution. En effet, la quantité de zinc entraînée lors de la formation du nonanoate de fer(III) peut être minimisée en travaillant à un pH final voisin de 3,6-3,8. Ainsi, le pourcentage de zinc dans le gâteau est d'environ 2 %.

Bien que la séparation du fer et du zinc semble maîtrisée, il reste à envisager le devenir du gâteau de nonanoate de fer(III). Il est intéressant de trouver une voie de gestion de ce composé.

### ***III – Protocole de gestion et de valorisation du nonanoate de fer(III)***

#### ***1) Introduction***

Le but de ce travail est non seulement de séparer les deux métaux contenus dans le mélange, mais également de proposer un moyen de valoriser les produits issus de ce procédé de séparation.

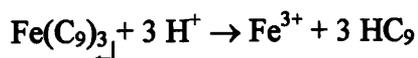
Le nonanoate de fer(III) peut subir deux types de traitement. Le premier est un traitement hydrométallurgique qui devrait permettre de régénérer le réactif et de récupérer le fer sous forme d'hydroxyde. Le deuxième traitement est de type pyrométallurgique, en mettant à profit les propriétés thermiques des carboxylates métalliques décrites dans le deuxième chapitre de ce mémoire.

Cette partie s'attache à étudier la possibilité de traitement hydro et pyrométallurgique en vue de la gestion du gâteau contenant le fer.

#### ***2) Traitement hydrométallurgique***

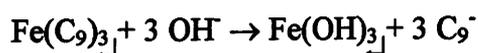
##### **A) Introduction**

Le traitement hydrométallurgique peut être envisagé sous deux aspects. Le premier consiste à réaliser la reprotonation de l'acide nonanoïque avec sa récupération, selon la réaction :



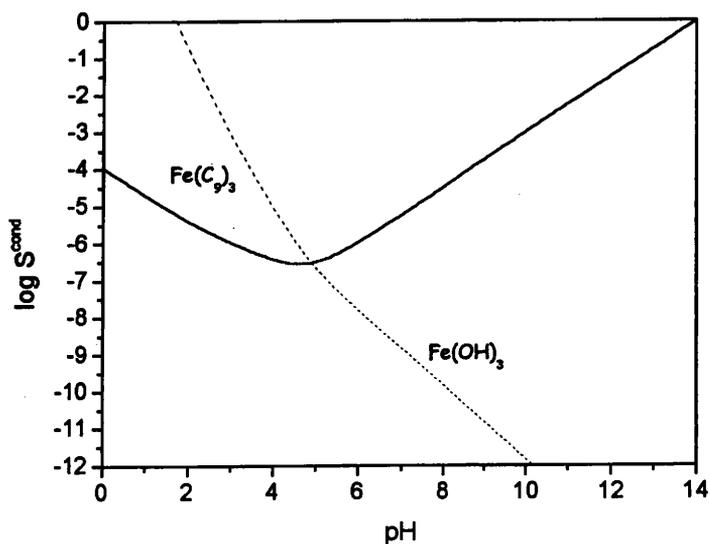
Malheureusement, comme cela a été présenté dans le chapitre 3 de ce mémoire, la très faible solubilité du nonanoate de fer(III) rend ce composé très stable, même en milieu très acide. La destruction de sa structure nécessite une attaque acide à chaud qui ne peut pas être mise en œuvre à une échelle industrielle. C'est la raison pour laquelle cette possibilité n'est pas envisageable.

La deuxième voie envisagée met à profit le caractère acide du cation  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Elle repose sur la lixiviation basique du nonanoate de fer(III) par action de la soude, afin de reformer d'une part le nonanoate de sodium, d'autre part un hydroxyde ferrique, selon la réaction :



La Figure 73 montre que si l'on se place à un pH supérieur ou égal à 6, l'hydroxyde ferrique est plus stable que le nonanoate de fer(III). L'action de la soude sur  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  doit donc permettre de transformer le carboxylate métallique en hydroxyde.

De plus, la précipitation du fer sous forme d'hydroxyde permettrait de le séparer aisément de la solution de nonanoate de sodium par filtration.



**Figure 73 : solubilité conditionnelle des nonanoate et hydroxyde de fer(III) en fonction du pH.**

## B) Protocole opératoire

Du nonanoate de fer(III) est précipité par ajout de nonanoate de sodium à une solution de chlorure ferrique. Le tout est filtré sur büchner et le gâteau est réintroduit dans 50 mL d'eau permutée afin d'être lavé. La solution est à nouveau filtrée sur büchner et le solide est récupéré pour les essais de lixiviation basique.

L'expérience est réalisée dans un bécher dans lequel sont versés 35 mL d'hydroxyde de sodium contenant  $5,7 \times 10^{-3}$  moles d'ions hydroxydes. Cette quantité de soude correspond à un léger excès d'hydroxydes par rapport au nombre de moles nécessaires à la neutralisation de la quantité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ . Puis 1,00 g de nonanoate de fer(III) est introduit dans ce bécher. Le tout est laissé sous agitation magnétique jusqu'à disparition du précipité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  de couleur orangée au profit de l'apparition d'un précipité de couleur brune. La solution est ensuite filtrée sur entonnoir sur filtre papier. Le filtrat et les eaux de lavage sont mis en fiole jaugée de 100 mL. Le solide est placé dans une étuve à 110°C pendant une journée.

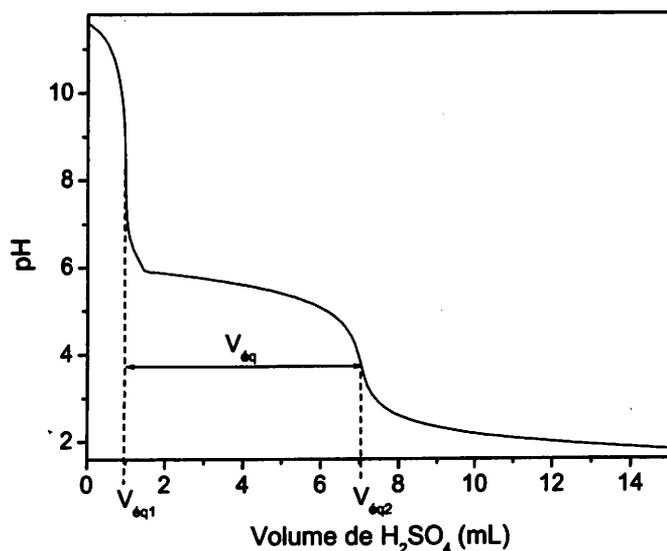
Le filtrat est sensé contenir uniquement le nonanoate de sodium avec un léger excès d'hydroxydes. Pour son contrôle, le dosage acido-basique du filtrat est réalisé à l'aide d'une solution d'acide sulfurique de concentration 0,173 N. La prise d'essai du filtrat est de 20 mL. Le dosage est répété trois fois pour vérifier sa reproductibilité. Le précipité séché, de couleur brun foncé, est analysé par diffraction des rayons X.

## C) Résultats et discussion

Il est intéressant de signaler que le nonanoate de fer(III) réagit rapidement au contact de la solution de soude. En effet, en moins de 10 minutes, la formation de l'hydroxyde ferrique est constatée visuellement.

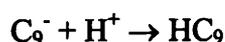
### *a) Analyse de la solution de nonanoate de sodium*

Le dosage acido-basique du filtrat permet de déterminer la quantité de nonanoate qui a été récupérée. La Figure 74 représente l'un des dosages du filtrat par l'acide sulfurique.



**Figure 74 : dosage acido-basique par  $H_2SO_4$  de la solution de  $NaC_9$  régénérée.**

La courbe de la Figure 74 présente deux sauts de pH parfaitement exploitables. Le premier correspond à la neutralisation de l'excès de soude. Le deuxième décrit la neutralisation du nonanoate de sodium par les protons selon la réaction :



La différence des volumes équivalents nous donne le volume équivalent de la réaction de formation de l'acide nonanoïque, qui nous permet de déterminer le nombre de moles de  $C_9^-$  présent dans le filtrat. Il nous est alors possible de calculer le taux de régénération de nonanoate après l'action de la soude sur le nonanoate de fer(III), à partir de la relation suivante :

$$R(C_9) = \frac{n(C_9)}{n(C_9)^o} \times 100$$

avec  $n(C_9)^o$  le nombre de moles de  $C_9^-$  initialement présentes dans 1 g de  $Fe(C_9)_3$  et  $n(C_9)$  le nombre de moles de  $C_9^-$  récupérées après action de la soude sur  $Fe(C_9)_3$ .

Le Tableau XXXVI regroupe les résultats issus de chacun des trois dosages.

Dosages	Nombre de moles de $C_9^-$ théorique	Nombre de moles de $C_9^-$ expérimental	Taux de régénération de $C_9^-$ (%)
1	$5,48 \times 10^{-3}$	$5,25 \times 10^{-3}$	95,8
2		$5,22 \times 10^{-3}$	95,3
3		$5,23 \times 10^{-3}$	95,4

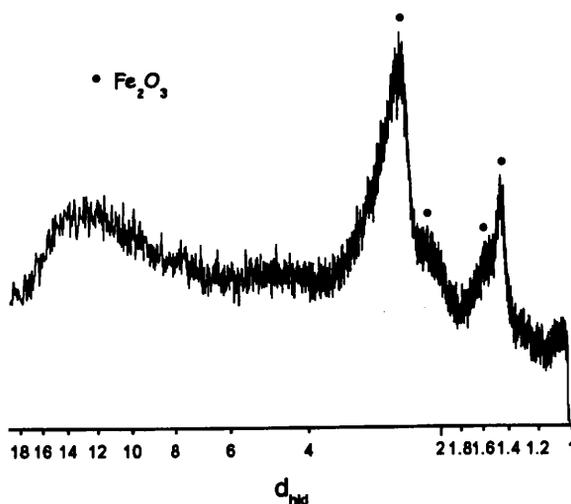
**Tableau XXXVI : résultats des dosages acido-basiques du filtrat par  $H_2SO_4$ .**

Le calcul nous donne un taux de régénération de  $C_9^-$  de  $95,5 \pm 0,2 \%$ .

Signalons qu'aucune amélioration du taux de régénération n'est constatée, même pour des durées de lixiviation de 2 heures.

### *b) Analyse du solide formé*

Le solide récupéré a été analysé par diffraction des rayons X. Le cliché est représenté sur la Figure 75.



**Figure 75 : diffractogramme du produit obtenu après passage à l'étuve lors de l'action de  $NaOH$  sur  $Fe(C_9)_3$ .**

Le cliché de diffraction de rayons X révèle que le produit n'est pas bien cristallisé. Néanmoins, l'indexation du peu de raies identifiables permet d'affirmer qu'il s'agit d'un oxyde de fer. L'analyse de ce cliché montre qu'il n'existe aucune raie commune avec le nonanoate de fer(III), ni avec l'hydroxyde ferrique. Il s'agit en fait de maghémite  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ . Notons que cet oxyde est certainement issu de la transformation d'un hydroxyde de fer en oxyde lors de son passage à l'étuve.

#### D) Conclusion

Le traitement hydrométallurgique du gâteau de nonanoate de fer(III) par une solution d'hydroxyde de sodium, est une voie envisageable pour la valorisation du précipité. En effet, l'action de la soude sur le gâteau permet la formation de nonanoate de sodium et la précipitation d'(hydr)oxyde de fer.

La solution de nonanoate de sodium ainsi régénérée pourra être recyclée dans le procédé, à condition de minimiser l'excès d'hydroxydes.

Par ailleurs, le précipité contenant le fer correspond à un (hydr)oxyde pour lequel des analyses complémentaires sont nécessaires pour envisager sa valorisation, conformément aux cahiers des charges de repreneurs potentiels tels que la sidérurgie ou les cimenteries.

### 3) *Traitement pyrométallurgique*

#### A) Introduction

La valorisation du gâteau de nonanoate de fer(III) peut être envisagée du point de vue pyrométallurgique. En effet, les propriétés thermiques des carboxylates métalliques, et plus particulièrement celles des carboxylates de fer, ont été présentées dans le deuxième chapitre de ce mémoire. Il en ressort que la dégradation thermique de ces composés (butanoate, pentanoate, hexanoate, heptanoate et octadécanoate ferrique), réalisée à des températures proches de 430 °C, conduit à un oxyde de fer (généralement magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et/ou hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ ) et à des composés gazeux tels que  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et cétones.

En mettant à profit ces propriétés thermiques, il est possible de récupérer un mélange d'oxydes de fer après calcination du carboxylate de fer(III).

## B) Protocole opératoire

Les essais de dégradation thermique ont été menés en deux étapes.

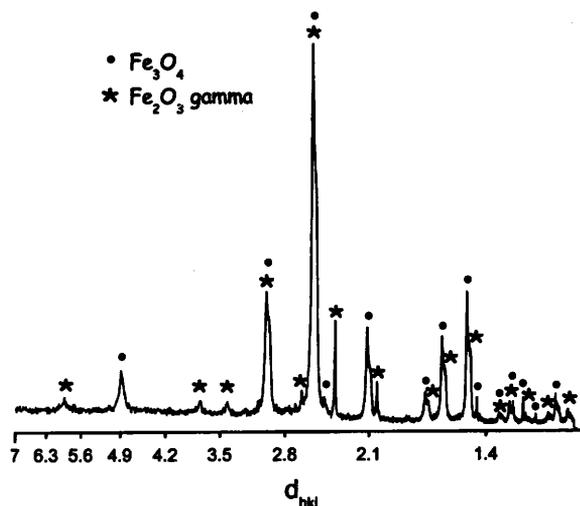
Dans un premier temps, une étude très simple a été menée pour vérifier la possibilité de dégradation thermique du nonanoate de fer(III). Un demi gramme de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  est placé dans un creuset en porcelaine. Le tout est chauffé en plaçant le creuset au-dessus d'un bec bunsen pendant 25 minutes, jusqu'à dégradation complète du produit.

Dans un deuxième temps, des analyses plus complexes ont été réalisées afin d'identifier les différentes étapes de décomposition ainsi que les produits de décomposition. Une étude de stabilité thermique a ainsi été entreprise par analyse thermogravimétrique (A.T.G.). Celle-ci a d'abord été réalisée sous atmosphère non contrôlée puis sous balayage d'argon. Ensuite, afin de caractériser les différents produits intermédiaires formés, une pyrolyse de type Py-G.C.-M.S. a été réalisée pour chaque température à laquelle a été attribuée une perte de masse lors de l'A.T.G.

## C) Résultats et discussion

### *a) Dégradation sur bec bunsen*

Le produit fond très rapidement, après une vingtaine de secondes d'exposition à la flamme. Le produit récupéré est un solide d'aspect brun et présentant des propriétés magnétiques puisqu'il est notamment attirable à l'aide d'un aimant. Ce produit est analysé par diffraction des rayons X. Le cliché est présenté sur la Figure 76.

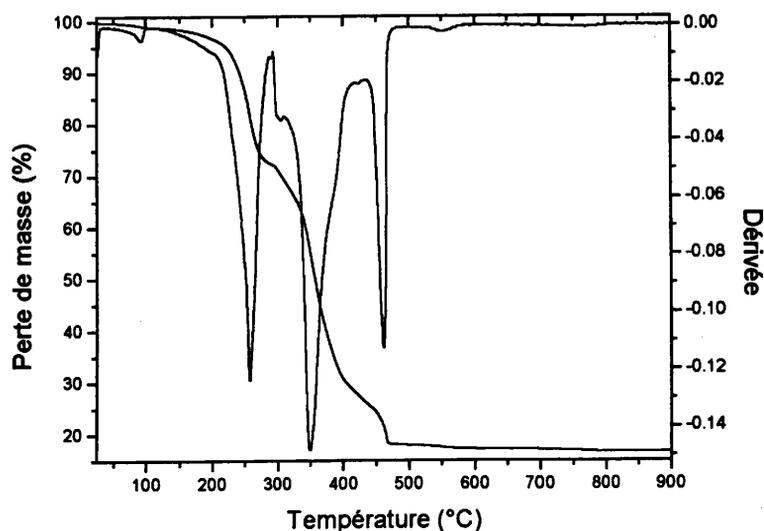


**Figure 76 : diffractogramme du produit issu de la calcination de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ .**

La comparaison du diffractogramme avec les clichés de référence de différents oxydes de fer indique que les raies les plus intenses correspondent soit à  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , soit à  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ . La quasi totalité des raies peut être attribuée soit à l'un, soit à l'autre de ces deux composés. Seulement deux raies ne sont pas identifiées. L'analyse radiocristallographique révèle qu'il s'agit en fait d'un mélange de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et de maghémite  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gamma$ . La présence de la forme réduite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est certainement due à la formation de CO lors de la dégradation thermique, monoxyde de carbone qui a réduit une part du fer(III) en fer(II). De plus, la présence de magnétite et de maghémite justifie le caractère magnétique constaté du résidu final de décomposition. Cette étude vient confirmer les résultats issus de l'étude bibliographique présentée dans le deuxième chapitre.

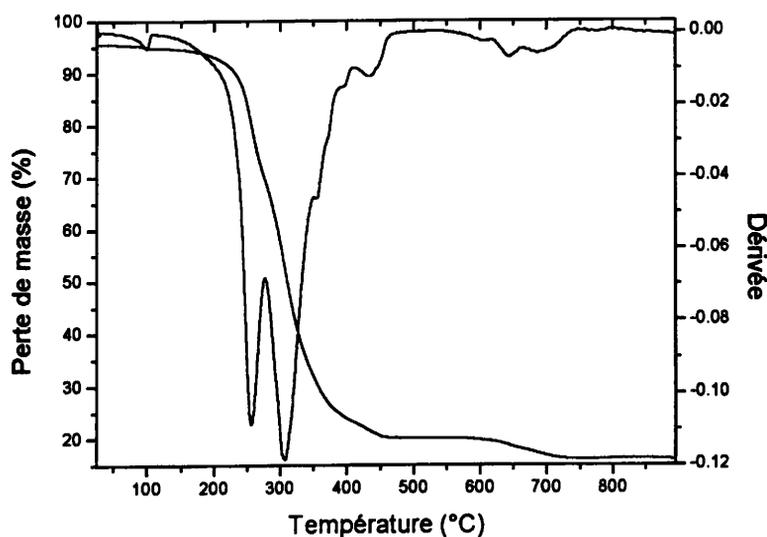
### ***b) Analyse thermogravimétrique***

Les transformations affectant le nonanoate de fer(III) soumis à une élévation de température ont été mises en évidence grâce à cette méthode. Les Figures 77 et 78 représentent les deux courbes de thermogravimétrie obtenues respectivement sous atmosphère non contrôlée et sous atmosphère inerte (sous balayage d'argon).



**Figure 77 : courbe d'ATG de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  obtenue sous atmosphère inerte (argon).**

A l'abri de l'air, la décomposition du nonanoate de fer(III) se déroule en trois étapes qui ont lieu respectivement vers 260, 350 et 460°C. Cette décomposition se caractérise par la formation de composés intermédiaires. En fin de réaction, aux environs de 480°C, l'échantillon accuse une perte de masse correspondant à 82 % de sa masse initiale. La perte en masse théorique d'environ 85 % conduit à l'obtention de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Une étude par diffraction des rayons X du résidu récupéré en fin de réaction, confirme la présence majoritaire d'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$ .



**Figure 78 : courbe d'ATG de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  obtenue sous atmosphère non contrôlée.**

La décomposition thermique de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  sous atmosphère non contrôlée est plus complexe qu'en atmosphère inerte, comme le prouve la courbe d'A.T.G. de la Figure 72, puisqu'elle passe par un nombre plus important de composés intermédiaires. Cela peut être attribué à l'oxydation de certaines phases par l'oxygène de l'air.

### *c) Analyse par Py-G.C.-M.S.*

En se basant sur la courbe d'A.T.G., des analyses des gaz de décomposition ont été réalisées pour trois températures différentes (260, 350 et 460°C), chacune d'elle correspondant à l'une des trois étapes de décomposition observées sur la courbe de thermogravimétrie de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  obtenue sous atmosphère inerte. Les spectres correspondants sont donnés en Annexe 7.

L'analyse des spectres révèle qu'à 260°C, le nonanoate de fer(III) se décompose en formant de l'acide nonanoïque  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$ . A 350°C, la dégradation conduit à la formation de trois produits majoritairement présents : de l'acide hexanoïque  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ , de l'acide nonanoïque et de l'octanal  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COH}$ . Enfin, la décomposition thermique s'achève à 460°C par le dégagement des mêmes produits cités lors des deux premières étapes (acides hexanoïque et nonanoïque, octanal), auxquels s'ajoutent la 2-décanone  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CO}-\text{CH}_3$  et du dioxyde de carbone  $\text{CO}_2$ .

Il est intéressant de constater le dégagement d'acide nonanoïque car cela signifie qu'il peut être éventuellement récupéré afin de régénérer le réactif précipitant. Cela constituerait une troisième voie de régénération.

### D) Conclusion

Le traitement pyrométallurgique du nonanoate de fer(III) montre que la dégradation thermique de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  à l'air conduit à l'obtention d'un mélange d'oxydes de fer, la magnétite et la maghémite.

Le carboxylate métallique se décompose thermiquement en passant par plusieurs étapes de dégradation. La caractérisation des gaz de décomposition, par Py-G.C.-M.S., révèle la formation de composés organiques tels que les acides hexanoïque et nonanoïque, l'octanal et la 2-décanone.

Cette étude démontre la possibilité de traiter le gâteau de nonanoate de fer(III) en vue de sa valorisation sous forme d'oxydes de fer. Cependant, il se pose le problème du devenir des différents composés organiques volatils qui sont libérés lors de la dégradation thermique du nonanoate de fer(III).

#### ***IV – Extrapolation à la séparation des cations d'un mélange $Fe^{III}$ - $Ni^{II}$ - $Cr^{III}$***

##### *1) Introduction*

Nous venons de présenter le cas du mélange fer-zinc qui s'inspire des mélanges de cations issus des lignes de décapage. Mais il existe également les ateliers de traitement de surface d'acier inoxydable qui génèrent des effluents contenant du fer(III), du nickel(II) et du chrome(III). Il peut s'agir de bains de décapage usagés contenant de fortes concentrations en métaux en milieu acide fluoro-nitrique, ou de bains de rinçage plus dilués. Il est intéressant de récupérer certains des métaux contenus dans ce type de bain du fait de leur forte valeur marchande, notamment dans le cas du nickel et du chrome. En effet, la valeur de ces deux métaux est d'environ 7250 et 2800 euros la tonne, respectivement.

Nous nous proposons d'appliquer à ce type de mélange  $Fe^{3+}$ - $Ni^{2+}$ - $Cr^{3+}$  le protocole de traitement développé précédemment dans le cas du mélange  $Fe^{3+}$ - $Zn^{2+}$ . Le développement est basé sur les mêmes considérations expérimentales.

Il est ainsi possible de prévoir la séparation en établissant le diagramme de solubilité conditionnelle comparée des nonanoates et hydroxydes de fer(III), de nickel(II) et de chrome(III), et en réalisant le suivi pHmétrique des réactions de précipitation des cations du mélange.

Le mélange utilisé pour ces expériences de séparation a été préparé en milieu sulfate et présente les concentrations suivantes en cations :

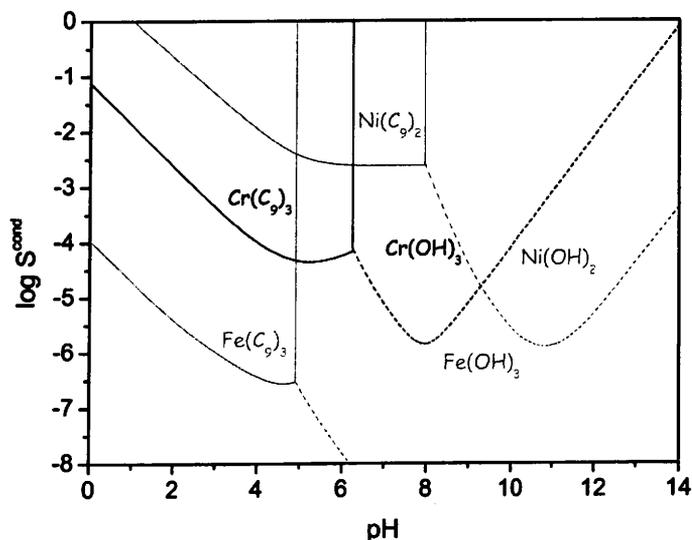
$$[Fe^{3+}] = 0,089 \text{ mol/L}$$

$$[Ni^{2+}] = 0,102 \text{ mol/L}$$

$$[Cr^{3+}] = 0,075 \text{ mol/L}$$

## 2) Etablissement du diagramme de solubilité conditionnelle

Les courbes de solubilité conditionnelle des nonanoates de fer(III), de nickel(II) et de chrome(III), établies dans le chapitre 4 de ce mémoire avec leurs hydroxydes respectifs, sont superposées sur un seul et même diagramme. La solubilité conditionnelle de ces composés est exprimée en fonction du pH et est représentée sur la Figure 79.



**Figure 79 : diagramme de solubilité conditionnelle en fonction du pH des nonanoates et hydroxydes de fer(III), de nickel(II) et de chrome(III).**

L'étude de ce diagramme de solubilité laisse entrevoir la possibilité de séparation des trois cations. En effet, les courbes montrent que le nonanoate de fer(III)  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  précipite le premier, puis le nonanoate de chrome(III)  $\text{Cr}(\text{C}_9)_3$  précipite préférentiellement au nonanoate de nickel(II)  $\text{Ni}(\text{C}_9)_2$ . De plus, ces courbes nous assurent que l'hydroxyde de fer(III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ne se forme pas si la précipitation est réalisée à des pH inférieurs ou égaux à 4.

La séparation des cations métalliques par précipitation sélective des nonanoates métalliques est donc envisageable.

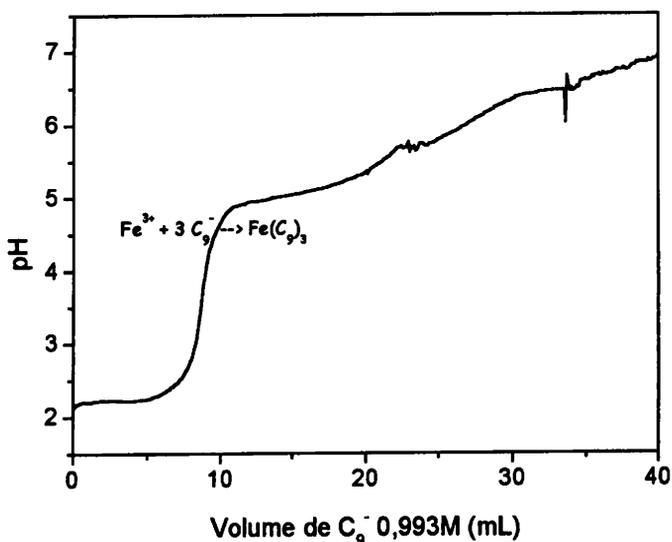
### 3) Suivi des réactions de précipitation

#### A) Conditions expérimentales

Le suivi pHmétrique a été réalisé dans un bécher contenant 40 mL du mélange fer-nickel-chrome, sous agitation magnétique. Le milieu est préalablement pré-neutralisé par ajout d'hydroxyde de sodium jusqu'à atteindre un pH de 2,0.

#### B) Allure et exploitation de la courbe

La courbe de suivi pHmétrique de la précipitation des cations du mélange par  $C_9^-$  est représentée sur la Figure 80.



**Figure 80 : suivi pHmétrique de la précipitation des cations contenus dans un mélange  $Fe^{III}$ - $Ni^{II}$ - $Cr^{III}$  par le nonanoate de sodium.**

Il apparaît très distinctement un saut de pH qui est dû à la précipitation du nonanoate de fer(III) car il se forme un précipité de couleur orangée dès les premiers ajouts de réactif. Par contre, concernant les deux autres cations métalliques  $Cr^{3+}$  et  $Ni^{2+}$ , la réponse de l'électrode n'est pas exploitable et on ne peut que deviner la présence de deux autres inflexions.

On peut donc définir, pour la précipitation du fer, un volume équivalent auquel correspond un saut de pH. Les nombres de moles de  $C_9^-$  théorique et expérimental relatifs à la précipitation du fer sont respectivement de  $1,07 \times 10^{-2}$  et  $1,03 \times 10^{-2}$ . Le bilan expérimental du fer est en bon accord avec la valeur calculée. De plus, la réponse de l'électrode de verre définit clairement la fin de la réaction de précipitation caractérisée par un saut de pH bien distinct pour le fer. La détermination de la stœchiométrie des réactions de précipitation vient confirmer la possibilité de suivre in situ la précipitation de  $Fe(C_9)_3$ .

### C) Conclusion

La réalisation du suivi pHmétrique des réactions de précipitation du mélange de ces trois métaux confirme la possibilité de précipitation sélective du fer(III). En effet, le nonanoate de fer(III) précipite préférentiellement aux nonanoates de chrome(III) et de nickel(II).

## 4) *Etude de la séparation des cations du mélange*

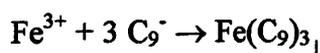
### A) Introduction

L'objectif de ce travail est de séparer le fer des deux autres cations. En effet, lors de contacts pris auprès d'UGINE Gueugnon, premier producteur mondial d'acier inoxydable, la priorité était pour eux à la récupération d'une solution contenant le chrome et le nickel, débarrassée du fer.

Le diagramme de solubilité conditionnelle et le suivi pHmétrique de précipitation ont mis en évidence la possibilité de déferriser le mélange. Cela doit conduire à la récupération d'une solution de chrome et de nickel.

### B) Protocole opératoire

Le protocole de traitement repose sur la précipitation des ions  $Fe^{3+}$ , selon la réaction :



Les expériences sont réalisées dans les conditions stœchiométriques. Elles sont menées dans un bécher contenant 40 mL du mélange  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Cr}^{3+}$ , sous agitation magnétique. La vitesse d'agitation est maintenue constante durant toutes les expériences. Le pH de la solution est ajusté à des valeurs de 2,0 et de 2,5 par ajout d'hydroxyde de sodium. Une fois le pH stable, le volume de nonanoate de sodium, nécessaire à la précipitation de la totalité du fer présent en solution, est ajouté à raison de 0,17 mL/min.

Le temps de réaction est de 2 heures, correspondant au temps écoulé entre l'ajout de la première goutte de réactif et le moment où la solution est filtrée.

A l'issue de ces 2 heures, la solution est filtrée sous vide sur büchner sur filtre papier Whatman medium-fast n°1 d'un diamètre de 55 mm. Cette filtration est aisée et rapide.

Le filtrat récupéré est acidifié à l'aide d'acide sulfurique, puis il est mis en fiole jaugée de 100 mL avec l'eau ayant servi au lavage du gâteau de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ .

Chaque précipité de nonanoate de fer(III) est récupéré après lavage et est soumis à une attaque acide à chaud à l'aide d'acide nitrique sur bec bunsen. Puis cette solution est mise en fiole jaugée de 200 mL.

Chacun des filtrats (issus de la filtration ou de l'attaque acide) est analysé par spectrométrie d'absorption atomique afin de déterminer les teneurs en fer, nickel et chrome.

Les résultats de ces dosages nous permettent de déterminer le taux de récupération du fer, noté  $R(\text{Fe})$ , et les taux de chrome et de nickel entraînés lors de la précipitation de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ , notés respectivement  $E(\text{Cr})$  et  $E(\text{Ni})$ . Ces taux sont calculés à partir des expressions suivantes :

$$R(\text{Fe}) = \left(1 - \frac{n_{\text{Fe}}}{n_{\text{Fe}}^*}\right) \times 100$$

$$E(\text{Ni}) = \left(1 - \frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{Ni}}^*}\right) \times 100$$

$$E(\text{Cr}) = \left(1 - \frac{n_{\text{Cr}}}{n_{\text{Cr}}^*}\right) \times 100$$

avec  $n_{Fe}^*$ ,  $n_{Ni}^*$  et  $n_{Cr}^*$  les nombres de moles initialement présentes dans le volume traité de mélange  $Fe^{III}-Ni^{II}-Cr^{III}$ ,

$n_{Fe}$ ,  $n_{Ni}$  et  $n_{Cr}$  représentant les nombres de moles qui restent en solution après précipitation.

Chaque expérience, menée à température ambiante, est répétée deux fois.

### C) Résultats et discussion

Les résultats sont présentés dans le Tableau XXXVII.

pH initial de la solution contenant $Fe^{3+}-Ni^{2+}-Cr^{3+}$	Taux de récupération du fer (%)	Taux de nickel entraîné lors de la précipitation de $Fe(OH)_3$ (%)	Taux de chrome entraîné lors de la précipitation de $Fe(OH)_3$ (%)	pH final de la solution avant filtration
2,0	99,9 ± 0,0	1,3 ± 0,0	1,1 ± 0,0	3,8
2,5	99,9 ± 0,0	21,0 ± 0,7	13,9 ± 0,7	4,3

**Tableau XXXVII : résultats de la séparation du mélange  $Fe^{III}-Ni^{II}-Cr^{III}$ .**

Les résultats des analyses montrent que l'augmentation du pH final de la solution n'a aucune influence sur le taux de récupération du fer. Par contre, nous constatons une augmentation du taux de nickel et de chrome retrouvés dans le gâteau de  $Fe(OH)_3$ . Si nous faisons une analogie de ces résultats avec ceux obtenus dans le cas du mélange fer-zinc, la formation de complexes hydroxo du fer peut être à l'origine de la part de nickel et de chrome entraînés dans le précipité de nonanoate de fer(III). Des études seront à mener pour minimiser ces quantités de  $Ni^{2+}$  et  $Cr^{3+}$  retrouvés dans le gâteau et déterminer les formes sous lesquelles sont entraînés le chrome et le nickel.

### D) Conclusion

L'utilisation du nonanoate de sodium peut également être appliquée au mélange fer-nickel-chrome en vue de la récupération et de la valorisation des trois cations métalliques. En

effet, le traitement conduit à l'obtention d'un gâteau de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  qui peut être traité de manière hydrométallurgique ou pyrométallurgique. De plus, une solution contenant du nickel et du chrome peut ainsi être récupérée.

## *Conclusion*

Dans un premier temps a été établi le diagramme de solubilité conditionnelle comparée des nonanoates et hydroxydes de fer(III) et de zinc(II). C'est un outil prévisionnel d'une part de la sélectivité de la réaction de précipitation, d'autre part de l'ordre de récupération des métaux, et ce pour des mélanges donnés de cations métalliques. Il assure que l'hydroxyde de fer(III) ne se forme pas pour des pH légèrement acides. De plus, la réalisation du suivi pHmétrique de la précipitation des cations du mélange nous confirme l'ordre dans lequel précipitent les cations métalliques.

Dans un second temps, l'étude expérimentale de la séparation des ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  par le nonanoate de sodium, a permis de mettre en évidence la possibilité de précipiter sélectivement le nonanoate de fer(III), en laissant le zinc en solution.

Il a également été établi que certains paramètres avaient une influence sur le taux de récupération du fer et sur le taux de zinc entraîné dans le précipité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ . La présence de protons dans la solution à traiter peut engendrer non seulement une sur-consommation de réactif, mais également des problèmes de filtrabilité du nonanoate de fer(III). C'est pourquoi un pH initial de la solution de 1,5 est un pH optimal pour la récupération de la totalité du fer. De plus, une vitesse d'addition du réactif élevée limite la part de zinc retrouvée dans le gâteau. De ce fait, 99,9 % du fer peut être récupéré et seulement 1,9 % du zinc est entraîné, pour une vitesse d'addition du réactif de 15,00 mL/min, un pH initial de la solution de 1,5 et un rapport molaire Fe/Zn de 3,3. Notons cependant que le rapport molaire Fe/Zn ne semble pas avoir de grande influence ni sur le taux de récupération du fer, ni sur le taux de zinc entraîné dans le précipité de nonanoate de fer(III).

Cette étude a montré que la part de zinc retrouvée dans le précipité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  est due à la formation de complexe  $\text{FeOH}^{2+}$  qui provoque une diminution de la quantité de nonanoate nécessaire à la précipitation totale du zinc. L'ajout de la quantité stœchiométrique de  $\text{C}_9^-$  par rapport à la teneur initiale en fer, entraîne la précipitation d'une partie du zinc sous forme de  $\text{Zn}(\text{C}_9)_2$ . Le fer(III) se trouve sous la forme  $\text{FeOH}^{2+}$  pour un pH initial de la solution supérieur

ou égal à 2. Seul le pH final de la solution permet de limiter la quantité de zinc dans le gâteau de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ .

En outre, il est possible d'envisager la valorisation du zinc par précipitation de l'hydroxyde de zinc ou par électrolyse. Quant au gâteau de nonanoate de fer(III), une autre partie de l'étude s'est intéressée à deux voies de traitement de ce solide afin de faciliter sa valorisation. Il peut subir un traitement hydrométallurgique par action de la soude, conduisant à la formation d'une part d'(hydr)oxyde de fer, d'autre part à une solution de nonanoate de sodium. Par ailleurs, le précipité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  peut subir un traitement thermique (ou pyrométallurgique). Dans ce cas, le carboxylate de fer est sacrifié au profit d'un mélange d'oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) parfaitement cristallisé. Sa valorisation en sidérurgie est envisageable, sous réserve du respect du cahier des charges des repreneurs potentiels ( $\text{Cl}^- \leq 1\%$ ,  $\text{Zn} \leq 0,02\%$  et  $\text{Fe} \geq 50\%$ ).

La Figure 81 présente le protocole de traitement complet appliqué à la séparation des cations du mélange fer-zinc par le nonanoate de sodium.

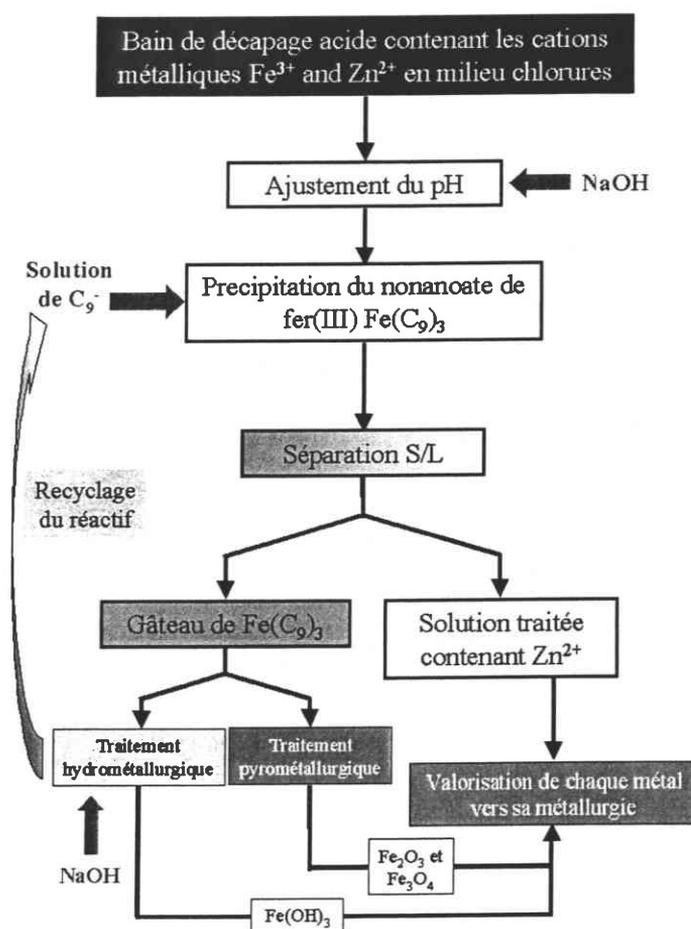


Figure 81 : procédé de traitement appliqué à la séparation du mélange fer-zinc.

L'extrapolation de ce procédé à 1 m<sup>3</sup> d'effluent ([HCl] = 5 mol/L, [Fe<sup>3+</sup>] = 2,0 mol/L, [Zn<sup>2+</sup>] = 0,5 mol/L) conduit aux résultats suivants :

- neutralisation de l'acidité libre de l'effluent : consommation de 200 kg de soude, soit 500 L de lessive de titre 10 M ;
- précipitation sélective des ions Fe<sup>3+</sup> par une solution de NaC<sub>9</sub> à 2 mol/L : consommation de 943 kg de C<sub>9</sub><sup>-</sup>, soit 3000 L de C<sub>9</sub><sup>-</sup> de titre 2 M. Cela engendre une consommation supplémentaire de soude de 240 kg pour la préparation du réactif.

Le traitement d'1 m<sup>3</sup> d'effluent nécessite 3 m<sup>3</sup> de nonanoate à 2 mol/L et conduit à l'obtention de 1055 kg de Fe(C<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, soit 897 kg de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> si le gâteau de nonanoate ferrique est calciné.

Enfin, le protocole développé dans le cas du mélange fer-zinc a été extrapolé au cas du mélange fer-nickel-chrome. Il en ressort que le nonanoate de sodium est également capable de précipiter sélectivement le fer(III) des cations Ni<sup>2+</sup> et Cr<sup>3+</sup>. Cela ouvre de grandes perspectives du fait de la forte valeur marchande de ces deux métaux.

## CHAPITRE 6

# ÉTUDE DE LA SÉPARATION $Zn^{II}$ - $Ni^{II}$ PAR PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DU DÉCANOATE DE ZINC

## ***Introduction***

L'objectif de ce travail concerne la mise au point d'un protocole de séparation des cations  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  afin de valoriser chacun de ces deux métaux.

Le zinc et le nickel sont parmi les métaux les plus utilisés dans l'industrie, notamment l'industrie du traitement de surface. Ils sont engagés dans la production de dépôts Zn/Ni (SOLLAC), de laitons, d'aciers inoxydables et dans des procédés de protection contre la corrosion des aciers. De plus, le nickel constitue un élément de base dans de nombreux matériaux à effet catalytique dans l'industrie des produits et matériaux organiques dans lesquels il peut être combiné au zinc. Le mélange choisi est représentatif des bains générés dans ces différentes filières d'exploitation. Les deux cations métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  y sont présents à des teneurs relativement élevées (environ 1,8 et 1,2 mol/L respectivement).

L'intérêt de réaliser cette séparation repose sur la récupération du nickel en solution car ce cation a une forte valeur marchande, d'autant plus que le nickel est présent en quantité importante dans ce type d'effluent. Néanmoins, la solution de nickel doit répondre à un cahier des charges, imposé par la société ERAMET, en vue de sa reprise. Ce repreneur potentiel impose notamment des teneurs en zinc et en calcium inférieures à 1 % en masse.

Des travaux récents réalisés au Laboratoire [139] ont montré que la séparation des cations  $Zn^{2+}$ - $Ni^{2+}$  par précipitation sélective était difficile à réaliser en raison des propriétés chimiques relativement proches de ces deux cations. Ainsi, l'emploi de sulfure de sodium ne permet pas de séparer efficacement les deux métaux. Seule l'utilisation d'hydroxyde de sodium permet de précipiter sélectivement  $Ni(OH)_2$  en milieu très basique, en jouant sur le caractère amphotère de  $Zn(OH)_2$ . Cependant, l'étude réalisée au LEM a montré que ce protocole n'était pas envisageable au stade industriel.

Une alternative consiste à utiliser les carboxylates de sodium comme réactifs de précipitation sélective, et plus particulièrement le décanoate de sodium.

Dans un premier temps, l'étude porte sur la prévision de la séparation en s'appuyant d'une part sur le diagramme de solubilité conditionnelle comparée des décanoates et hydroxydes de zinc(II) et de nickel(II), d'autre part sur le suivi pHmétrique des réactions de précipitation des cations de ce mélange par le décanoate de sodium.

La deuxième partie s'attache à l'étude expérimentale de la séparation. Elle porte sur deux types de mélanges synthétiques dont la différence réside dans les teneurs en métaux. Le premier présente des concentrations relativement faibles en cations. Le deuxième mélange possède les mêmes concentrations qu'un effluent réel mis à notre disposition par CEDILOR. L'influence de plusieurs paramètres est ainsi présentée : il s'agit du pH initial de la solution contenant les cations métalliques permettant un taux maximum de récupération du zinc, et du temps de réaction pour lequel un minimum de nickel est retrouvé dans le gâteau de  $Zn(C_{10})_2$ .

Par la suite, nous proposerons un protocole de traitement hydrométallurgique pour la gestion et la valorisation du décanoate métallique récupéré.

### *I – Choix du réactif de précipitation*

Parmi les carboxylates que nous avons étudiés, notre choix s'est porté préférentiellement vers le décanoate de sodium plutôt que le nonanoate de sodium, et ce pour deux raisons.

La première est liée à la réactivité de ce réactif vis-à-vis des deux cations métalliques  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . De plus, la solubilité des décanoates métalliques est plus faible que celle des nonanoates métalliques, comme le montre le Tableau XXXVIII.

Cations	Composés	Solubilité absolue (mol/L)	pK <sub>s</sub>
$Zn^{2+}$	$Zn(C_9)_2$	$9,31 \times 10^{-5}$	11,49
	$Zn(C_{10})_2$	$2,90 \times 10^{-5}$	13,01
$Ni^{2+}$	$Ni(C_9)_2$	$2,37 \times 10^{-3}$	7,27
	$Ni(C_{10})_2$	$8,85 \times 10^{-4}$	8,56

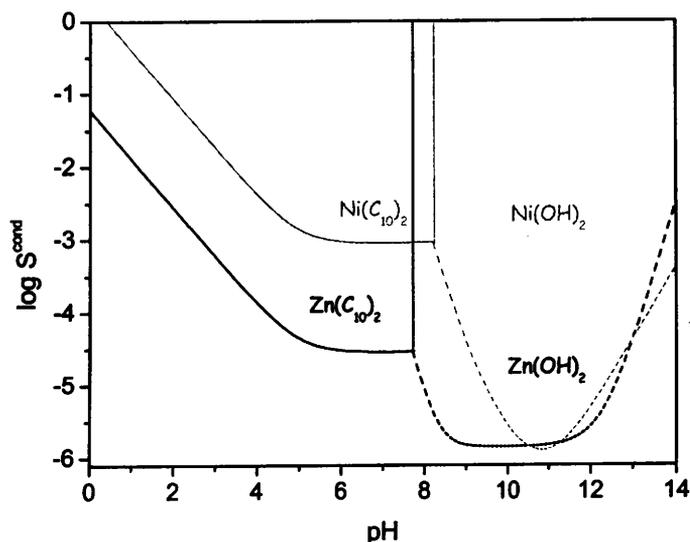
**Tableau XXXVIII : solubilités des nonanoates et décanoates de zinc et de nickel.**

La différence de solubilité entre le décanoate de zinc et le décanoate de nickel laisse présager que cette propriété peut être mise à profit à des fins de précipitation sélective de ces deux métaux. Par ailleurs, l'un des objectifs de cette étude étant de récupérer une solution de nickel la plus pure possible, la différence de solubilité peut permettre de minimiser la part de zinc présente dans la solution de nickel.

La deuxième raison est liée aux propriétés chimiques des acides carboxyliques. Nous avons vu précédemment que les carboxylates de sodium peuvent être reprotonnés et que les acides carboxyliques à longue chaîne hydrocarbonée présentent une très faible solubilité dans l'eau. Cette propriété peut être mise à profit pour la gestion du carboxylate métallique précipité qui, soumis à l'action d'un acide, doit conduire à la reformation de l'acide carboxylique et à la mise en solution du cation métallique. Le nonanoate de sodium ne peut pas être envisagé car, l'acide correspondant étant liquide à température ambiante, il se posera le problème de la séparation de l'acide et de la solution contenant le cation. Par contre, l'emploi de  $\text{NaC}_{10}$  se justifie par le fait que l'acide décanoïque est le premier de la série des acides monocarboxyliques linéaires saturés à être solide à température ambiante. L'action d'un acide sur le décanoate métallique précipité doit permettre la reformation de l'acide décanoïque solide, qui peut alors être aisément récupéré et séparé de la solution par simple filtration afin d'être réemployé pour régénérer le réactif précipitant.

## ***II - Approche théorique de la séparation***

La détermination de la solubilité des décanoates de zinc et de nickel, présentée dans le chapitre 4, nous a permis de tracer les courbes de solubilité conditionnelle de chacun de ces deux composés par rapport à leurs hydroxydes respectifs. Le diagramme de solubilité conditionnelle des décanoates et hydroxydes de zinc et de nickel peut alors être facilement établi, par superposition de chacune des courbes sur un seul et même diagramme. Le résultat est présenté sur la Figure 82.



**Figure 82 : diagramme de solubilité conditionnelle en fonction du pH des décanoates et hydroxydes de zinc(II) et de nickel(II).**

L'étude de ce diagramme révèle que le décanoate de zinc est plus insoluble que le décanoate de nickel, et ce sur une gamme de pH qui s'étend de 0 à 7,7. Sur cette gamme de pH, la différence de solubilité est d'un facteur d'environ 30. Ainsi, pour un pH de précipitation de 5, les solubilités théoriques des décanoates de zinc et de nickel sont respectivement de  $4,47 \times 10^{-5}$  et  $1,38 \times 10^{-3}$  mol/L. Cela signifie que  $Zn(C_{10})_2$  précipite préférentiellement à  $Ni(C_{10})_2$ , ce qui permet d'envisager la possibilité de précipiter sélectivement le zinc sous forme de  $Zn(C_{10})_2$  par ajout de décanoate de sodium.

De plus, non seulement le décanoate de zinc(II)  $Zn(C_{10})_2$  se forme sélectivement et sans précipitation du décanoate de nickel(II)  $Ni(C_{10})_2$ , mais le diagramme indique également que  $Zn(C_{10})_2$  est moins soluble que l'hydroxyde de zinc(II)  $Zn(OH)_2$  pour tout pH inférieur ou égal à 7,7.

### ***III – Suivi des réactions de précipitation***

#### ***1) Conditions expérimentales***

Le suivi pHmétrique de la précipitation des cations  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  a été réalisé sur un mélange zinc-nickel dont les concentrations sont respectivement de 0,177 M et 0,123 M. Un volume de 40 mL de ce mélange est placé dans un bécher sous agitation magnétique. Le décanoate de sodium est ajouté à raison de 100  $\mu$ L toutes les 45 secondes.

#### ***2) Allure et exploitation de la courbe***

Comme dans le cas du mélange fer-zinc, une variation de pH peut être exploitée pour le suivi des réactions de précipitation des décanoates métalliques. Les réactions qui se développent peuvent être assimilées au couplage de réactions acido-basiques et de réactions de précipitation, avec les cations  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  présentant des propriétés acides et le décanoate  $C_{10}^-$  des propriétés basiques.



Tant que l'espèce  $Zn^{2+}$  est présente en solution, le caractère acide du cation impose le pH. Ce pH est donné par la relation :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log [Zn^{2+}]$$

Lorsque la totalité du cation métallique  $Zn^{2+}$  est précipitée sous forme de  $Zn(C_{10})_2$ , le pH est imposé par le caractère acide du cation  $Ni^{2+}$ , selon la relation :

$$pH = \frac{1}{2} pK_a - \frac{1}{2} \log [Ni^{2+}]$$

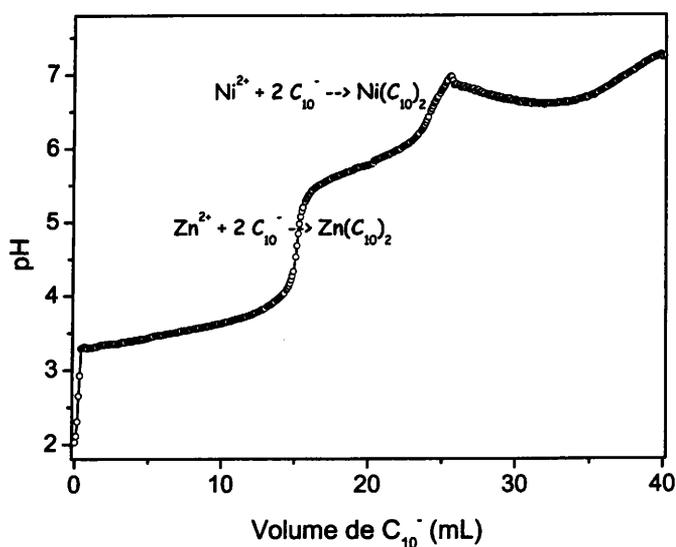
Dès que la totalité du cation métallique  $\text{Ni}^{2+}$  est précipitée sous forme de  $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ , le pH est imposé par l'excès de réactif précipitant, à savoir le décanoate, par l'équilibre dû à



Le pH est alors donné par la relation :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_a + \frac{1}{2} \log [\text{C}_{10}^-]$$

La Figure 83 représente la courbe expérimentale correspondant au suivi de la précipitation des cations du mélange  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ . Le développement présenté précédemment n'offre pas la possibilité de tracer la courbe théorique du suivi pHmétrique de la précipitation de ces deux cations métalliques, par une solution de décanoate de sodium. De plus, les  $\text{pK}_a$  respectifs des cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ , très proches l'un de l'autre, ne permettent pas d'expliquer l'allure de la courbe expérimentale. En effet, si les signaux observés entre chaque inflexion sont réellement dus aux propriétés acides des deux cations, on ne devrait pas pouvoir matérialiser la fin de précipitation du décanoate de zinc.



**Figure 83 : suivi pHmétrique de la précipitation des cations contenus dans un mélange  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$  par le décanoate de sodium.**

La Figure 83 montre l'existence de deux sauts de pH distincts. Dès les premiers ajouts de réactif, il se forme un précipité de couleur blanche caractéristique du décanoate de zinc(II). Le

premier saut de pH observé correspond à la fin de la précipitation du zinc. Juste après ce saut de pH, il apparaît très distinctement dans la solution un précipité de couleur verte qui correspond à la formation de décanoate de nickel  $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ . La fin de la précipitation se manifeste par l'apparition d'un deuxième saut de pH.

Pour chacun de ces sauts de pH peut être défini un volume équivalent qui permet de déterminer la quantité de moles de décanoate engagée dans chacune des réactions de précipitation. Le Tableau XXXIX présente les résultats théoriques et expérimentaux du suivi des réactions de précipitation.

Réaction engagée	Nombre de moles de $\text{C}_9^-$ attendues à l'équivalence	Nombre de moles de $\text{C}_9^-$ obtenues à l'équivalence
$\text{Zn}^{2+} + 2 \text{C}_{10}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{C}_{10})_2$	$1,42 \times 10^{-2}$	$1,48 \times 10^{-2}$
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{C}_{10}^- \rightarrow \text{Ni}(\text{C}_{10})_2$	$9,84 \times 10^{-3}$	$9,30 \times 10^{-3}$

**Tableau XXXIX : bilan du suivi des réactions de précipitation des cations du mélange  $\text{Zn}^{\text{II}}$ - $\text{Ni}^{\text{II}}$  par  $\text{NaC}_{10}$ .**

Les résultats expérimentaux de la réaction de précipitation de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$  sont en bon accord avec la valeur calculée. En ce qui concerne le nickel, la quantité de  $\text{C}_{10}^-$  ajoutée ne correspond pas tout à fait à la quantité théorique de  $\text{C}_{10}^-$  attendue à l'équivalence. Cela peut être dû au fait que la quantité de précipité à l'intérieur du bécher est telle que le signal mesuré par l'électrode n'est pas tout à fait représentatif de ce qui se produit dans la solution. De plus, la réponse de l'électrode de verre définit parfaitement la fin de la précipitation des ions  $\text{Zn}^{2+}$  sous forme de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ .

### 3) Conclusion

Le suivi pHmétrique des réactions de précipitation des cations du mélange confirme la prédiction du diagramme de solubilité. En effet, la réponse de l'électrode définit un saut de pH qui est caractéristique de la fin de chaque réaction de précipitation. Le suivi nous indique ainsi l'ordre de récupération des cations, attestant de la précipitation préférentielle du décanoate de zinc  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$  à celle du décanoate de nickel  $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ .

## ***IV – Etude de la sélectivité de la séparation***

### ***1) Introduction***

Le but de ce protocole est de séparer le zinc du nickel en précipitant le décanoate de zinc, afin de récupérer une solution de nickel.

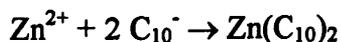
Dans un premier temps, il nous a semblé utile de réaliser cette étude de séparation sur un mélange faiblement concentré en cations, afin de vérifier expérimentalement la possibilité de précipitation sélective, avant d'envisager son extrapolation à un mélange fortement concentré en  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$ . Pour se faire, l'influence du pH initial de la solution, noté  $pH^o$ , a été étudiée. L'étude de ce paramètre découle de l'étude menée sur le mélange fer-zinc. Lors de l'étude de la séparation des cations  $Fe^{3+}$ - $Zn^{2+}$ , il a été démontré que le pH initial de la solution avait une influence sur le taux de récupération du fer et sur la part de zinc entraînée dans le précipité de  $Fe(C_9)_3$ . En effet, des pH trop acides provoquent la formation de l'acide nonanoïque et par conséquent une sur-consommation de réactif.

Nous avons donc voulu déterminer l'influence de ce paramètre sur le taux de récupération du zinc, en n'occultant pas pour autant la part de nickel retrouvée dans le gâteau.

Par la suite, l'étude sera élargie au mélange synthétique concentré dont les teneurs en métaux sont très proches de celles d'un effluent réel.

### ***2) Protocole opératoire***

Le procédé de traitement est basé sur la précipitation des ions  $Zn^{2+}$ , selon la réaction :



Les expériences sont réalisées dans les conditions stœchiométriques.

Deux solutions sont principalement utilisées au cours de ce travail. Leur composition est la suivante :

- solution 1 faiblement concentrée en  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  :  $[Zn^{2+}] = 0,166 \text{ mol/L}$ ,  $[Ni^{2+}] = 0,113 \text{ mol/L}$  ;

- solution 2 concentrée en  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  :  $[Zn^{2+}] = 1,665 \text{ mol/L}$ ,  $[Ni^{2+}] = 1,208 \text{ mol/L}$ .

Un volume de 40 mL ou de 50 mL du mélange  $Zn^{II}$ - $Ni^{II}$  (selon qu'il s'agit de la solution 1 ou de la solution 2, respectivement) est placé dans un bécher sous agitation. Le pH de cette solution est ajusté à l'aide d'une solution de soude ou d'acide sulfurique pour chaque pH° étudié (1,0-2,0-3,0 et 4,0). Puis est ajoutée la quantité de décanoate de sodium nécessaire à la précipitation de la totalité du zinc présent en solution. Cet ajout de réactif est réalisé à des vitesses de 14,00 et 6,30 mL/min (vitesse rapide imposée par le programme utilisé à cet effet).

Le précipité de  $Zn(C_{10})_2$  flotte en absence d'agitation dans le cas de mélanges zinc-nickel faiblement concentrés.

Le temps de réaction, qui est un des paramètres étudiés, correspond au temps écoulé entre la première goutte de décanoate de sodium additionnée et le moment où a lieu la filtration.

A l'issue de ce temps de réaction, chaque solution est filtrée sur büchner sur filtre papier Whatman medium-fast n°1 d'un diamètre de 55 mm. La filtration est facile et rapide.

Chaque précipité de décanoate de zinc est récupéré et lavé avec de l'eau permutée (100 mL dans le cas de la solution 1, 500 mL dans le cas de la solution 2). Le filtrat est acidifié par ajout d'acide sulfurique, puis il est mis en fiole jaugée avec l'eau ayant servi au lavage du gâteau de  $Zn(C_{10})_2$  (fioles de 200 et de 1000 mL pour les expériences menées respectivement sur les solutions 1 et 2).

Chaque précipité de décanoate de zinc(II) est récupéré. Il est remis dans le bécher dans lequel a été réalisée la précipitation et attaqué à froid à l'aide d'acide sulfurique. Puis l'ensemble est filtré sur büchner et le précipité de  $HC_{10}$  est lavé à l'eau permutée. La filtration conduit d'une part au filtrat contenant les ions  $Zn^{2+}$  et d'autre part à l'acide décanoïque solide reformé. Le solide est récupéré et le filtrat est mis en fiole jaugée de 250 et de 1000 mL pour les expériences menées respectivement sur les solutions 1 et 2.

Les résultats des dosages nous permettent de déterminer le taux de récupération du zinc, noté  $R(Zn)$  et le taux de nickel entraîné lors de la précipitation du décanoate de zinc, noté  $E(Ni)$ . Ces taux sont calculés à partir des expressions suivantes :

$$R(Zn) = \left(1 - \frac{n_{Zn}}{n_{Zn}^0}\right) \times 100$$

$$E(\text{Ni}) = \left(1 - \frac{n_{\text{Ni}}}{n_{\text{Ni}}^*}\right) \times 100$$

avec  $n_{\text{Zn}}^*$  et  $n_{\text{Ni}}^*$  les nombres de moles initialement présentes dans le volume traité de mélange  $\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}$ ,

$n_{\text{Zn}}$  et  $n_{\text{Ni}}$  représentant les nombres de moles qui restent en solution après précipitation.

La vitesse d'agitation est maintenue constante durant toutes les expériences de précipitation de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ . Signalons que dans le cas du mélange concentré en cations, l'agitation est réalisée, non pas avec un agitateur magnétique, mais à l'aide d'un agitateur à pale IKA LABORTECHNIK RW 20 DZM-n, auquel est fixé une pale en téflon. Sa vitesse de rotation est maintenue constante à 360 trs/min durant toutes les expériences.

Chaque expérience, menée à température ambiante, est répétée trois fois pour chacun des paramètres étudiés.

### 3) *Résultats et discussion*

#### A) Mélange à faibles teneurs en zinc et en nickel

L'influence du pH initial de la solution avant ajout du réactif, a été étudiée sur une gamme de pH allant de 1 à 4 pour quatre valeurs de  $\text{pH}^{\circ}$  : 1,0 – 2,0 – 3,0 et 4,0.

Les conditions opératoires sont celles décrites précédemment, à ceci près que le temps de réaction est fixé à 15 minutes.

Le taux de récupération du zinc et le taux de nickel entraîné dans la précipitation de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$  sont présentés dans le Tableau XXXX et représentés sur la Figure 84.

pH initial de la solution contenant Zn <sup>2+</sup> et Ni <sup>2+</sup>	Taux de récupération du zinc (%)	Taux de nickel entraîné lors de la précipitation de Zn(C <sub>10</sub> ) <sub>2</sub> (%)	pH final de la solution avant filtration
1,0	88,5 ± 1,1	0,4 ± 0,1	3,9
2,0	99,9 ± 0,0	1,7 ± 0,0	5,3
3,0	99,9 ± 0,0	1,6 ± 0,0	5,7
4,0	99,9 ± 0,0	1,7 ± 0,0	5,8

Tableau XXXX : résultats de l'influence du pH initial de la solution sur R(Zn) et E(Ni).

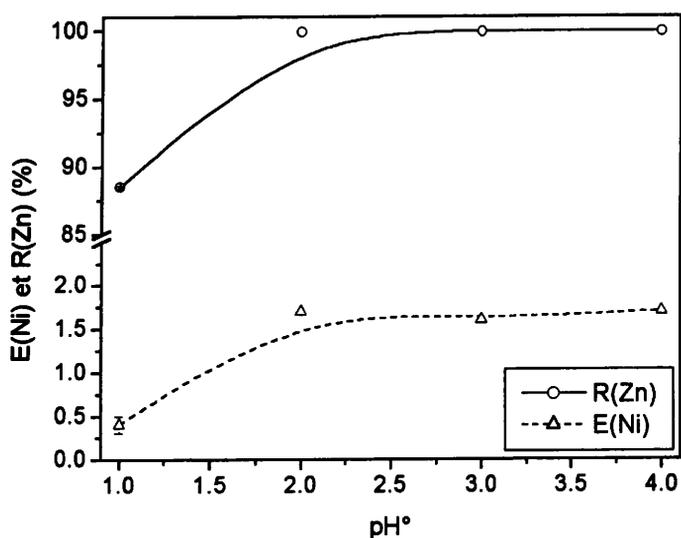
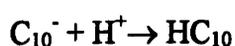


Figure 84 : étude de l'influence du pH initial sur R(Zn) et E(Ni).

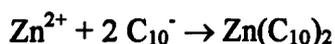
Les résultats démontrent que le taux de récupération du zinc augmente avec l'augmentation de pH°, alors que ce pH° ne semble pas avoir de grande influence sur le taux de nickel retrouvé dans le gâteau de Zn(C<sub>10</sub>)<sub>2</sub>. Le rendement maximum de récupération du zinc est de 99,9 %.

Pour une valeur de pH de 1, deux réactions sont à considérer :

- la neutralisation acido-basique de l'anion décanoate par les protons selon :



- la précipitation du décanoate de zinc(II) selon :



La réaction de protonation de l'anion décanoate affecte quelque peu le rendement de récupération du zinc, ce qui conduit à une légère sur-consommation du réactif. Cependant, cela n'est pas problématique car la filtrabilité du précipité n'est pas altérée par la présence d'acide décanoïque, contrairement à ce qui a été constaté dans le cas du mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Zn}^{\text{II}}$ . De plus, la suite du protocole consiste en une lixiviation acide du gâteau de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ , conduisant à la formation de l'acide décanoïque. Il n'est donc pas gênant d'entraîner une part d' $\text{HC}_{10}$ , liée à la protonation de l'anion décanoate, dans la précipitation du décanoate de zinc.

En ce qui concerne la part de nickel retrouvée dans le précipité, ce pourcentage reste très faible (1,6-1,7 %) pour tout pH initial supérieur ou égal à 2. Il semble donc que le pH initial de la solution n'ait aucune influence sur le taux de nickel dans le gâteau de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ . Contrairement au cas du mélange fer-zinc pour lequel a été émise l'hypothèse de la formation de complexe  $\text{FeOH}^{2+}$ , il n'est pas possible dans le cas du mélange  $\text{Zn}^{2+}-\text{Ni}^{2+}$ , de former des hydroxy-carboxylates de zinc. En effet, le  $\text{pK}_a$  du couple  $\text{Zn}^{2+}/\text{ZnOH}^{+}$  étant de 9,6 et la précipitation de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$  étant réalisée à un pH de 2, il ne peut se former de complexe  $\text{ZnOH}^{+}$  qui est à l'origine de la précipitation d'hydroxy-carboxylates.

Le pH final, quant à lui, n'a pas le moindre effet sur la part de nickel entraînée dans le gâteau de décanoate de zinc.

Ces travaux démontrent la possibilité de séparer sélectivement le zinc du nickel. Le protocole de traitement mis au point permet de précipiter les ions  $\text{Zn}^{2+}$  sous forme de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$  et de récupérer 99,9 % du zinc initialement présent. Ce résultat est obtenu en travaillant à un pH initial de la solution compris entre 2 et 4, afin d'éviter la formation d'acide décanoïque par protonation de l'anion  $\text{C}_{10}^{-}$ . De plus, le temps de réaction est court et l'ajout du réactif peut se faire de manière rapide.

Par ailleurs, le taux de nickel retrouvé dans le précipité de décanoate de zinc ne varie pas au-delà de 1,7 % pour tout pH initial supérieur ou égal à 2.

Cependant, l'objectif est d'appliquer ce procédé à un effluent plus concentré en métaux. Nous nous proposons donc d'effectuer le même type d'étude sur un bain synthétique dont les teneurs en métaux sont plus élevées.

## B) Mélange à fortes teneurs en cations $Zn^{2+}$ et $Ni^{2+}$

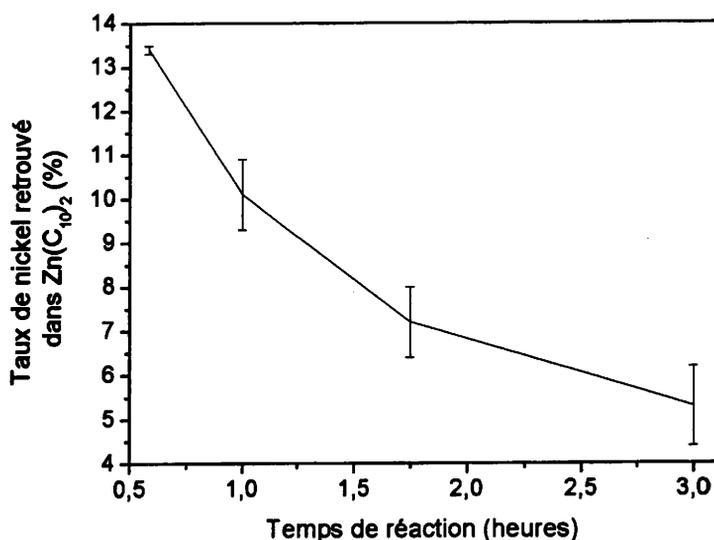
Compte tenu des concentrations élevées en cations du mélange (1,665 M en zinc et 1,208 M en nickel), il nous semble important d'étudier l'influence du temps de réaction car la quantité de précipité formée risque d'être très grande pour un volume de solution relativement faible.

Les expériences sont réalisées pour un pH initial de la solution de 2.

Les résultats obtenus concernant l'influence du temps de réaction sur la séparation des cations  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  sont donnés dans le Tableau XXXXI et la Figure 85 ne présente que le taux de nickel retrouvé dans le gâteau de décanoate de zinc.

Temps de réaction	Taux de récupération du zinc (%)	Taux de nickel dans le précipité de $Zn(C_{10})_2$ (%)
0h35	99,9 ± 0,0	13,4 ± 0,1
1h00	99,9 ± 0,0	10,1 ± 0,8
1h45	99,9 ± 0,0	7,2 ± 0,8
3h00	99,9 ± 0,0	5,3 ± 0,9

**Tableau XXXXI : résultats de l'influence du temps de réaction sur R(Zn) et E(Ni).**



**Figure 85 : étude de l'influence du temps de réaction sur R(Zn) et E(Ni).**

Il ressort de ces résultats que le taux de récupération du zinc est de 99,9 % quel que soit le temps de réaction imposé. Cela signifie que ce paramètre n'a pas la moindre influence sur la récupération du zinc.

Par contre, il apparaît clairement que la part de nickel entraînée lors de la précipitation du décanoate de zinc est très fortement liée à ce paramètre. En effet, plus le temps de réaction est long, moins il y a de nickel présent dans le précipité. Cela peut s'expliquer par le fait que la précipitation du zinc à de telles concentrations par  $\text{NaC}_{10}$ , génère une quantité de précipité de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$  telle qu'il est nécessaire de maintenir un temps plus long pour que l'équilibre chimique soit atteint. De ce fait, un temps de réaction de 3 heures permet la récupération de près de 95 % du nickel initialement présent dans le mélange zinc-nickel.

#### 4) Conclusion

Le traitement proposé et utilisant le décanoate de sodium permet de précipiter sélectivement le zinc(II) du nickel(II) conduisant d'une part à une solution de chlorure de nickel, d'autre part à un précipité de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ , et ce quelles que soient les concentrations en métaux dans le bain de départ. La solution de chlorure de nickel est valorisable puisqu'elle présente une teneur en zinc très nettement inférieure au 1 % requis par le repreneur potentiel.

Dans le cas du mélange concentré en zinc et en nickel, le meilleur taux de récupération du zinc de 99,9 % est obtenu pour un pH initial de la solution de 2, un temps de réaction de 3 heures, une vitesse d'agitation de 360 trs/min et une vitesse d'addition du réactif de 6,3 mL/min. Ce pH de 2 est optimal car il n'engendre pas de formation d'acide décanoïque. Cependant, 5,3 % du nickel est néanmoins entraîné dans le précipité.

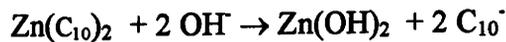
Bien que l'efficacité de la séparation ne soit pas totale, il est intéressant de proposer un protocole de gestion du gâteau de décanoate de zinc, en vue de la valorisation du zinc.

## V – Protocole de gestion et de valorisation du décanoate de zinc(II)

### 1) Introduction

Le protocole de traitement repose non seulement sur la séparation des deux cations, mais également sur la gestion du précipité de  $Zn(C_{10})_2$ . Le décanoate de zinc peut subir un traitement par voie hydrométallurgique. Deux types de traitement peuvent alors être envisagés.

Un premier consisterait à réaliser, comme décrit pour  $Fe(C_9)_3$ , une lixiviation basique afin de reformer le réactif et de précipiter le zinc sous forme d'hydroxyde, selon la réaction :



Cependant, cette étude ne peut être menée du fait du caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc, comme l'illustre la Figure 86. Par conséquent, la lixiviation basique du décanoate de zinc ne peut pas être envisagée, contrairement au cas du nonanoate de fer(III).

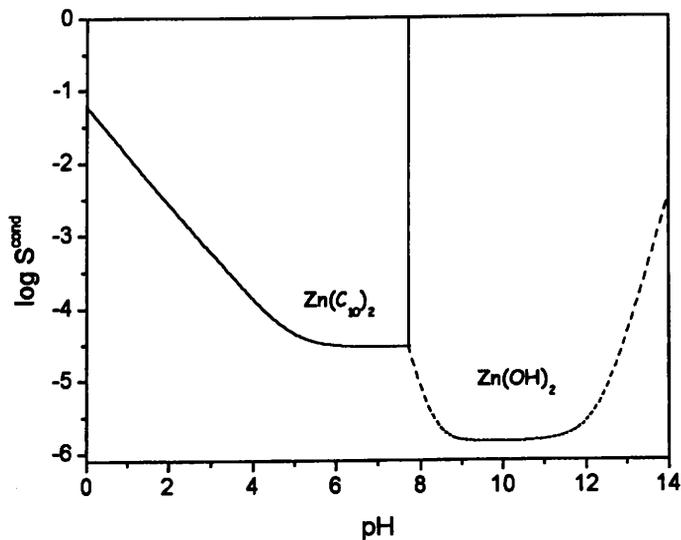
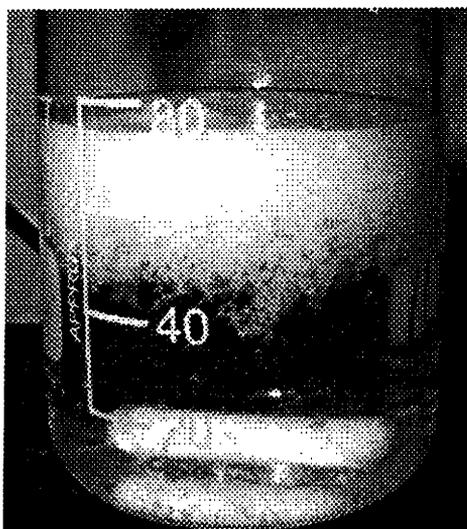


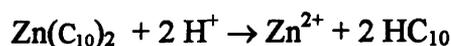
Figure 86 : solubilité conditionnelle en fonction du pH de  $Zn(C_{10})_2$  et  $Zn(OH)_2$ .

La deuxième voie de traitement est la lixiviation acide du décanoate de zinc. L'intérêt d'utiliser le décanoate de sodium repose sur le fait que son acide conjugué présente la propriété d'être solide à température ambiante. Par ailleurs, l'acide décanoïque présentant la propriété de flotter (illustration de la Figure 87), il est facilement récupérable par filtration ou par flottation.



**Figure 87 : flottation de l'acide décanoïque.**

La lixiviation acide de  $Zn(C_{10})_2$  doit permettre de solubiliser le zinc et de précipiter l'acide décanoïque par protonation de l'anion décanoate. La réaction de lixiviation de  $Zn(C_{10})_2$  par un acide est la suivante :



Notre choix s'est porté sur l'utilisation de l'acide sulfurique pour réaliser la lixiviation acide de  $Zn(C_{10})_2$ , et ce pour deux raisons. La première est liée à son coût, puisque c'est un acide bon marché. De plus, dans la mesure où nous envisageons d'achever le protocole de traitement par une électrolyse de la solution de zinc, l'acide sulfurique semble le mieux indiqué. En effet, l'électrolyse d'une solution de sulfate de zinc est un procédé qui est utilisé industriellement dans le procédé d'élaboration du zinc par voie électrolytique ( $[ZnSO_4] = 125$  à  $170$  g/L ;  $[H_2SO_4] = 150$  à  $190$  g/L). De plus, ce procédé d'électrolyse est largement décrit dans la littérature [140].

Cette étude a donc pour but de vérifier si l'acide décanoïque peut être reformé quantitativement.

## 2) *Protocole opératoire*

L'ajout de décanoate de sodium à une solution de  $Zn^{2+}$  provoque la précipitation de  $Zn(C_{10})_2$ . La solution est filtrée sur büchner et le précipité est réintroduit dans 50 mL d'eau permutée afin d'être lavé. La solution est à nouveau filtrée sur büchner et le solide est récupéré pour l'essai de lixiviation acide.

$10^{-2}$  moles d'acide sulfurique environ 0,5 M sont introduites dans un bécher contenant 2,00 g de  $Zn(C_{10})_2$ . Le tout est laissé sous agitation magnétique pendant 1 heure. La solution est ensuite filtrée sur büchner. Le filtrat est mis en fiole jaugée de 50 mL pour être analysé par spectrométrie d'absorption atomique. Le précipité est lavé à l'aide de 50 mL d'eau permutée et cette solution est à nouveau filtrée sur büchner. Le solide récupéré est analysé par diffraction des rayons X.

## 3) *Résultats et discussion*

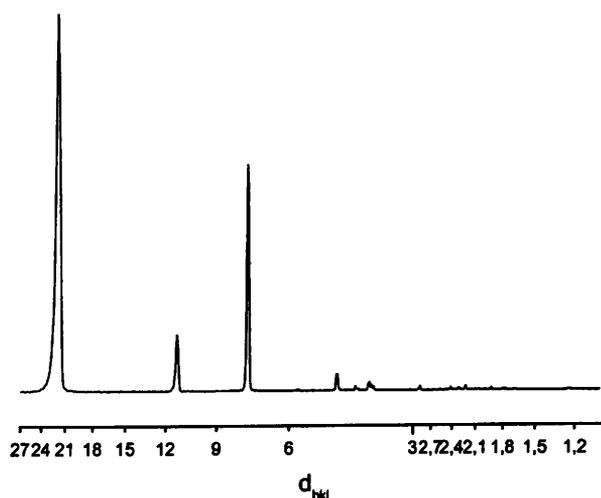
### A) Analyse du filtrat

L'analyse par S.A.A. révèle que plus de 99,9 % du zinc initialement présent se retrouve dans le filtrat. La lixiviation du décanoate de zinc est donc totale.

### B) Analyse du solide formé

L'analyse du produit par diffraction des rayons X doit nous permettre d'une part de vérifier si il s'agit de l'acide décanoïque, d'autre part d'identifier la présence éventuelle d'impuretés dans le composé.

Le cliché de l'acide décanoïque reformé, obtenu par diffraction des rayons X, est représenté sur la Figure 88.



**Figure 88 : diffractogramme de l'acide décanoïque reformé.**

Le cliché montre que le produit est parfaitement cristallisé. L'indexation des pics permet d'identifier l'acide décanoïque.

### C) Conclusion

Cette étude a montré qu'il est possible de reformer l'acide décanoïque à partir du précipité de  $Zn(C_{10})_2$  par action d'acide sulfurique. De plus, la séparation de la solution de zinc et de l'acide reformé est des plus aisées puisqu'une filtration sur büchner permet de récupérer d'une part le zinc en solution, d'autre part l'acide  $HC_{10}$  solide.

## **Conclusion**

Dans un premier temps a été établi le diagramme de solubilité conditionnelle comparée des décanoates et hydroxydes de zinc(II) et de nickel(II). Il nous permet de déterminer lequel des deux métaux précipite le premier. De plus, la réalisation du suivi pHmétrique de la précipitation des cations du mélange nous confirme l'ordre dans lequel précipitent les cations métalliques. Le décanoate de zinc(II) précipite ainsi préférentiellement au décanoate de nickel(II).

Le diagramme de solubilité conditionnelle des décanoates et hydroxydes métalliques est donc un outil prévisionnel d'une part de la sélectivité de la réaction de précipitation, d'autre part de l'ordre de récupération des métaux, et ce pour des mélanges donnés de cations métalliques. Les réactions de précipitation peuvent être suivies par pHmétrie, la fin de précipitation de  $Zn(C_{10})_2$  étant matérialisée par un saut de pH exploitable.

Dans un second temps, l'étude expérimentale de la séparation des ions  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  par le décanoate de sodium, a permis de mettre en évidence la possibilité de précipiter sélectivement le décanoate de zinc(II), en laissant le nickel en solution.

Il a également été établi que certains paramètres avaient une influence sur le taux de récupération du zinc et sur le taux de nickel entraîné dans le précipité de  $Zn(C_{10})_2$ . Ainsi, un pH initial de la solution de 2,0 est le pH optimal pour la récupération de la totalité du zinc. Dans le cas de solutions concentrées, un temps de réaction élevé limite la part de nickel retrouvée dans le gâteau. De ce fait, 99,9 % du zinc peut être récupéré et seulement 5,3% du nickel entraîné pour des concentrations en  $Zn^{2+}$  et  $Ni^{2+}$  de 1,665 et 1,208 mol/L, respectivement.

Par ailleurs, il est possible d'envisager la valorisation de chacun des produits issus du traitement. En effet, la solution de chlorure de nickel peut être valorisée en l'état puisqu'elle répond aux exigences du repreneur potentiel, la société ERAMET (moins de 1 % en masse de zinc).

Quant au gâteau de décanoate de zinc(II), une autre partie de l'étude s'est intéressée à une voie de traitement de ce solide afin de faciliter sa valorisation. En effet, il peut subir une lixiviation acide par action de l'acide sulfurique, conduisant d'une part à la formation de l'acide décanoïque, d'autre part à une solution de sulfate de zinc. L'acide décanoïque étant solide à température ambiante, il est facile de le séparer du zinc et de le récupérer par une simple filtration. Il suffit ensuite de le réintroduire dans une solution de soude pour régénérer le réactif de départ. La possibilité de régénération du réactif est un atout du procédé proposé. La solution de sulfate de zinc peut quant à elle subir au préalable une étape de cémentation à la poudre de zinc afin d'éliminer les traces de nickel qu'elle contient. La solution de zinc épurée de nickel, en milieu sulfates, devant répondre à certaines conditions (rapport Zn/Ni supérieur à 300 et  $[Ni^{2+}] \leq 0,5$  mg/L), peut alors faire l'objet d'une électrolyse afin d'obtenir des dépôts de zinc métal ou de la poudre de zinc.

Le procédé de traitement proposé pour la séparation des cations d'un mélange zinc-nickel par le décanoate de sodium, est présenté sur la Figure 89.

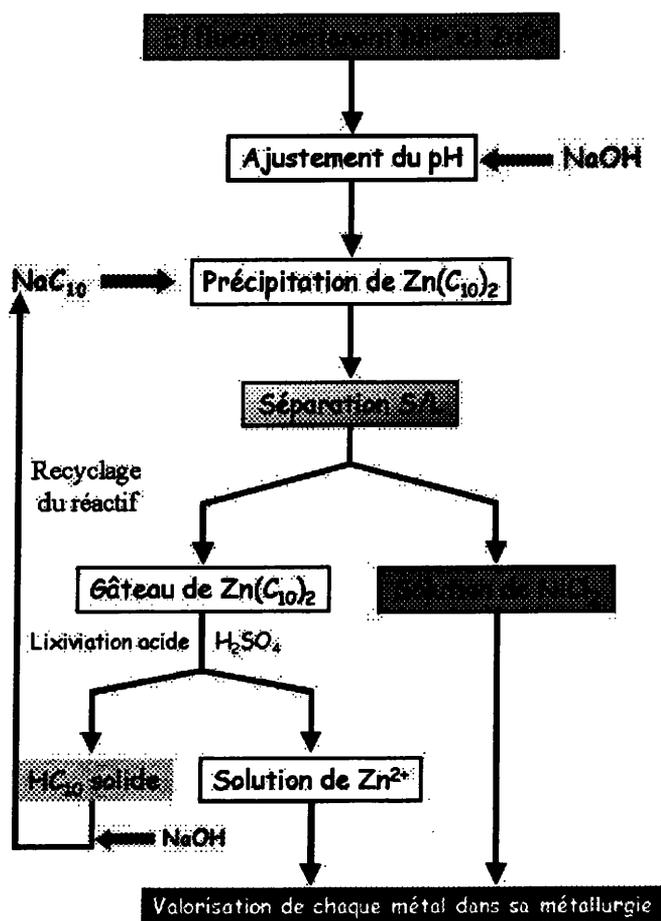


Figure 89 : procédé de traitement appliqué à la séparation du mélange zinc-nickel.

L'extrapolation de ce procédé à  $1\text{ m}^3$  d'effluent ( $[Zn^{2+}] = 1,8\text{ mol/L}$ ,  $[Ni^{2+}] = 1,2\text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 2$ ) conduit aux résultats suivants :

- aucune pré-neutralisation puisque le pH de l'effluent permet l'ajout du décanoate de sodium : consommation de soude nulle
- précipitation sélective des ions  $Zn^{2+}$  par une solution de  $NaC_{10}$  à  $1,5\text{ mol/L}$  : consommation de  $411\text{ kg}$  de  $C_{10}^-$ , soit  $2400\text{ L}$  de  $C_{10}^-$  de titre  $1,5\text{ M}$ . Cela engendre une consommation de soude de  $144\text{ kg}$  pour la préparation du réactif.

Le traitement d' $1\text{ m}^3$  d'effluent nécessite  $2,4\text{ m}^3$  de décanoate de sodium à  $1,5\text{ mol/L}$  et conduit à l'obtention d'une solution de chlorure de nickel ( $[Ni^{2+}] = 0,35\text{ mol/L}$ ). Le procédé ne nécessite qu'une consommation de soude puisque le réactif peut être régénéré.

# *CONCLUSION GÉNÉRALE*

La valorisation des effluents industriels liquides devient un enjeu majeur dans la gestion des déchets du fait du développement croissant des contraintes tant législatives qu'économiques.

Les procédés de traitement actuels, essentiellement basés sur l'utilisation des hydroxydes et de composés soufrés, ne permettent pas de coupler une séparation efficace des métaux et un faible coût économique du procédé. L'objectif du travail a été de substituer ces réactifs minéraux par les carboxylates de sodium pour insolubilisation des cations métalliques. Nos travaux ont donc porté sur la mise au point de protocoles de traitement, permettant la précipitation sélective et la séparation effective de chacun des métaux contenus dans des mélanges de cations métalliques.

Les carboxylates de sodium sont des réactifs non corrosifs, biodégradables et non toxiques. Les acides employés pour préparer le réactif précipitant, les acides nonanoïque et décanoïque, sont par conséquent facilement manipulables et non dangereux. De plus, les carboxylates présentent la propriété de former des composés peu solubles avec les cations métalliques. Cette propriété est mise à profit pour envisager la séparation des cations d'un mélange. Enfin, certaines de leurs propriétés (physico-chimiques et/ou thermiques) sont utilisées pour proposer des protocoles de traitement des gâteaux de carboxylates métalliques, en vue de la valorisation des métaux précipités.

La préparation et la caractérisation des carboxylates métalliques ont permis de mettre en évidence que les composés synthétisés correspondent à des carboxylates métalliques. Il est possible de suivre l'avancement des réactions de précipitation par pHmétrie. De plus, le tracé des diagrammes de solubilité de ces différents composés nous indique qu'ils sont moins solubles que leurs hydroxydes correspondants en milieu légèrement acide, ce qui représente un avantage par rapport à l'emploi des hydroxydes. Ces diagrammes de solubilité nous assurent également que la récupération des cations d'un mélange peut être envisagée par précipitation sélective.

La précipitation sélective par le nonanoate de sodium, appliquée au cas du mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Zn}^{\text{II}}$ , a montré qu'un traitement à température ambiante, durant 2 heures, pour un pH initial de la solution de 1,5 et une vitesse d'addition du réactif rapide, conduit d'une part à la récupération de 99,9 % du fer initialement présent, sous forme de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ , d'autre part à une solution de zinc.

En outre, il est possible d'envisager la valorisation de la solution de zinc. Quant au gâteau de nonanoate de fer(III), il peut subir deux types de traitement afin de faciliter sa valorisation. En effet, il peut subir un traitement hydrométallurgique par action de la soude, conduisant à la formation d'une part d'(hydr)oxyde de fer, d'autre part à une solution de nonanoate de sodium qui peut être recyclée dans le procédé. Par ailleurs, le précipité de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  peut subir un traitement thermique (ou pyrométallurgique). Dans ce cas, le carboxylate est sacrifié au profit d'un mélange d'oxydes de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) parfaitement cristallisé et éventuellement valorisable en sidérurgie.

Enfin, le protocole développé dans le cas du mélange fer-zinc a été étendu au cas du mélange fer-nickel-chrome. Il en ressort que le nonanoate de sodium est également capable de précipiter sélectivement le fer(III) des cations  $\text{Ni}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$ . Cela ouvre de grandes perspectives du fait de la forte valeur marchande de ces deux métaux.

Le procédé de séparation par précipitation sélective par le décanoate de sodium a été appliqué au cas du mélange  $\text{Zn}^{\text{II}}\text{-Ni}^{\text{II}}$ . Le traitement à température ambiante, durant 35 minutes, pour un pH initial de la solution de 2 et un mélange à fortes teneurs en zinc et nickel, conduit d'une part à la récupération de 99,9 % du zinc initialement présent, sous forme de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ , d'autre part à une solution de nickel. Le taux de nickel entraîné lors de la précipitation de  $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$  peut être minimisé en augmentant le temps de réaction.

Par ailleurs, il est possible d'envisager la valorisation de chacun des produits issus du traitement. En effet, la solution de chlorure de nickel peut être valorisée en l'état puisqu'elle répond aux exigences du repreneur potentiel. Le gâteau de décanoate de zinc(II) peut quant à lui subir une lixiviation acide par action de l'acide sulfurique, conduisant d'une part à une solution de sulfate de zinc qui peut faire l'objet d'une électrolyse, d'autre part à la formation de l'acide décanoïque qui, réintroduit dans une solution de soude, conduit à la régénération du décanoate de sodium qui peut être réemployé au début du procédé.

L'objectif de cette étude est atteint puisqu'il est possible de précipiter sélectivement des cations métalliques en utilisant les carboxylates de sodium. En réalisant une pré-neutralisation du milieu, l'ajout de carboxylate de sodium provoque la précipitation des métaux et permet d'atteindre des taux de récupération des métaux de 99,9 %. De plus, les produits formés peuvent être valorisés ou reconduits vers leur métallurgie d'origine. Pour cela, il est nécessaire d'adapter le procédé en fonction de la composition et de l'acidité du déchet à traiter.

De plus, ces recherches ont permis de déterminer de nombreuses données qui n'apparaissent pas dans la littérature. Elles permettent d'envisager l'application du procédé à d'autres types de mélanges, moyennant très certainement certaines modifications du schéma du process.

Au terme de cette étude, il apparaît que le procédé de séparation de métaux par précipitation sélective des carboxylates métalliques correspondants, est directement transposable vers le milieu industriel. En effet, il est possible de réaliser la séparation de deux cations métalliques de manière à répondre aux exigences des éventuels repreneurs des différents produits issus du traitement. Des réponses efficaces ont été apportées à chacun des problèmes rencontrés, en tenant compte des technologies existantes et maîtrisées.

Les protocoles expérimentaux établis au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux se basent sur des technologies simples et peu coûteuses (utilisation d'appareils classiquement employés dans l'industrie tels que réacteurs ouverts agités, filtre-presse, etc...). Les procédés sont simples et s'adaptent aux procédés existants. Le seul réactif consommé est la soude. Ces protocoles privilégient la valorisation-matière et permettent par conséquent de diminuer le tonnage des boues d'hydroxydes métalliques générées et stockées en Centre de Stockage de Classe I. Par ailleurs, la valorisation de métaux à forte valeur marchande tels que le nickel ou le chrome, va dans le sens d'une diminution de la facture environnementale des industries concernées.

Bien que l'étude au stade du laboratoire ait démontré clairement la faisabilité technique de la séparation de métaux par les carboxylates de sodium, il n'en demeure pas moins que l'étude pré-industrielle devra confirmer la viabilité économique du procédé.

# *BIBLIOGRAPHIE*

- [1] Loi n°75-633 du 15 Juillet 1975, Journal Officiel de la République Française du 16 Juillet 1975.
- [2] Loi n°92-646 du 13 Juillet 1992, Journal Officiel de la République Française du 14 Juillet 1992.
- [3] <http://aida.ineris.fr/textes/arretes//text0040.htm> (consulté le 15/10/02) : arrêté du 26 Septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface.
- [4] Patrick Duverneuil, Bernard Fenouillet, Christiane Chaffot, *Récupération des métaux lourds dans les déchets et boues issues des traitements des effluents – Etat de l'art*, Edition Lavoisier Technique et Documentation, 1997.
- [5] André Du Pont, *Lime treatment of liquid waste containing heavy metals*, Pollution Engineering, Avril 1987, pp.84-88.
- [6] G. Charlot, *Les réactions chimiques en solution – L'analyse qualitative minérale*, Edition Masson et C<sup>ie</sup>, 1969.
- [7] Xiaomei Lin, Robert C. Burns et Geoffrey A. Lawrance, *Effect of electrolyte composition, and of added iron(III) in the presence of selected organic complexing agents, on nickel(II) precipitation by lime*, Water Research, Vol.32, n°12, 1998, pp.3637-3645.
- [8] Karlis A. Baltpurvins, Robert C. Burns et Geoffrey A. Lawrance, *Use of the solubility domain approach for the modeling of the hydroxide precipitation of heavy metals from wastewater*, Environmental Science and Technology, Vol.30, 1996, pp.1493-1499.
- [9] K.A. Baltpurvins, R.C. Burns, G.A. Lawrance et A.D. Stuart, *Effect of electrolyte composition on zinc hydroxyde precipitation by lime*, Water Research, Vol.31, n°5, 1997, pp.973-980.
- [10] Ping Zhou, Ju-Chang Huang, Alfred W. F. Li et Shirly Wei, *Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor*, Water Research, Vol.33, n°8, 1999, pp.1918-1924.
- [11] D. Feng, C. Aldrich et H. Tan, *Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange*, Minerals Engineering, Vol.13, n°6, 2000, pp.623-642.

[12] Eric Meux, *Les polysulfures : réactif d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgiques*, Thèse d'Université, Université de Metz, Septembre 1994.

[13] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale – Tome XIII premier fascicule*, Edition Masson, 1960.

[14] Pascal Muller, *Gestion des déchets minéraux industriels : de l'inertage à la valorisation matière – Application aux effluents et boues d'hydroxydes à base de fer, zinc et nickel*, Thèse de 3<sup>ème</sup> cycle, Université de Metz, Juin 1997.

[15] Kevin R. Henke, David Robertson, Matthew K. Krepps et David A. Atwood, *Chemistry and stability of precipitates from aqueous solutions of 2,4,6-trimercaptotriazine, trisodium salt, nonahydrate (TMT 55) and mercury(II) chloride*, Water Research, Vol.34, n°11, 2000, pp.3005-3013.

[16] Degussa métaux et chimie, *Elimination des métaux lourds par le TMT 15*, fiche technique du TMT 15.

[17] Société Degussa, *Metal precipitation*, Metal Finishing, circle 153, July 2002, p.23.

[18] Jaime R. Bailey, M. Jason Hatfield, Kevin R. Henke, Matthew K. Krepps, Jessica L. Morris, Tom Otieno, Karen D. Simonetti, Eric A. Wall et David A. Atwood, *Transition metal complexes of 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine (TMT) : potential precursors to nanoparticulate metal sulfides*, Journal of Organometallic Chemistry, Vol.623, 2001, pp.185-190.

[19] Degussa métaux et chimie, *Le TMT 15 – le traitement des métaux lourds dans les eaux résiduaires : produits, procédés, méthodes*, fiche technique d'utilisation et d'application du TMT 15.

[20] Kevin R. Henke, Aaron R. Hutchison, Matthew K. Krepps, Sean Parkin et David A. Atwood, *Chemistry of 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine (TMT) : acid dissociation constants and group 2 complexes*, Inorganic Chemistry, Vol.40, Issue 17, 2001, pp.4443-4447.

[21] Kevin R. Henke et David A. Atwood, *Group 2 complexes of 2,4,6-trimercaptotriazine (TMT)*, Inorganic Chemistry, Vol.37, 1998, pp.224-227.

[22] Matthew M. Matlock, Kevin R. Henke, David A. Atwoof et David Robertson, *Aqueous leaching properties and environmental implications of cadmium, lead and zinc trimercaptotriazine (TMT) compounds*, Water Research, Vol.35, n°15, 2001, pp.3649-3655.

[23] Albert J. Nitowski, Areej A. Nitowski, Jennifer A. Lent, David W. Bairley et Deborah Van Valkenburg, *Capillary electrophoresis as a routine industrial tool for quantitative analytical testing : Determination of sodium dimethyldithiocarbamate in effluents*, Journal of Chromatography A, Vol.781, 1997, pp.541-545.

[24] Matthew M. Matlock, Kevin R. Henke et David A. Atwood, *Effectiveness of commercial reagents for heavy metal removal from water with new insights for future chelate designs*, Journal of Hazardous Materials, B92, 2002, pp.129-142.

[25] Ashok Kumar Malik et Werner Faubel, *Capillary electrophoretic determination of zinc dimethyldithiocarbamate (Ziram) and zinc ethylenebisdithiocarbamate (Zineb)*, Talanta, Vol.52, 2000, pp.341-346.

[26] Ashok Kumar Malik, Bernd Stefan Seidel et Werner Faubel, *Capillary electrophoretic determination of ferric dimethyldithiocarbamate as iron(III) chelate of EDTA*, Journal of Chromatography A, Vol.857, 1999, pp.365-368.

[27] Alexander V. Ivanov, Tatyana Rodyna et Oleg N. Antzutkin, *Structural organisation of [Ni(II)-Me(II)-Dtc] (Me = Zn, Cd, Hg) dithiocarbamate complexes : ESR, <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N CP/MAS NMR studies*, Polyhedron, Vol.17, n°18, 1998, pp.3101-3109.

[28] Craig A. Erven, *Alternatives to the use of sodium dimethyldithiocarbamate for the removal of dissolved heavy metals from wastewater*, Metal Finishing, Vol.99, Issue 11, November 2001, pp.8-19.

[29] KBF Pollution Management Inc., *Recovering metals from waste streams*, Metal Finishing, circle 040, Vol.100, Issue 8, August 2002, pp.69.

[30] Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton et David A. Atwood, *Irreversible precipitation of mercury and lead*, Journal of Hazardous Materials, B84, 2001, pp.73-82.

[31] Michael B. Cook, EPA Director of Office of Wastewater Management, *Misuse of sodium diméthyldithiocarbamate*, Pretreatment Communicator, Vol.5, Issue 1, July 2000, pp.5.

[32] ETUS Inc., *Wastewater and sludge reagent*, Metal Finishing, circle 409, Vol.96, Issue 1, January 1998, p.73.

[33] Kevin R. Henke, *Chemistry of heavy metal precipitates resulting from reactions with Thio-Red*, Water Environment Research, Vol.70, n°6, 1998, pp.1178-1185.

[34] Collins Appaw et Yusuf G. Adewuyi, *Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation*, Journal of Hazardous Materials, B90, 2002, pp.237-249.

[35] Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton, Kevin R. Henke et David A. Atwood, *A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation*, Journal of Hazardous Materials, B82, 2001, pp.55-63.

[36] Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton, Michael Van Aelstyn, Kevin R. Henke et David A. Atwood, *Soft metal preferences of 1,3-benzenediamidoethanethiol*, Water Research, Vol.37, 2003, pp.579-584.

[37] Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton et David A. Atwood, *Chemical precipitation of heavy metals from acid mine drainage*, Water Research, Vol.36, 2002, pp.4757-4764.

[38] W. A. Rickelton, *The removal of cadmium impurities from cobalt-nickel solutions by precipitation with sodium diisobutyldithiophosphate*, Hydrometallurgy, Vol.50, 1998, pp.339-344.

[39] S. S. Mandaokar, D. M. Dharmadhikari et S. S. Dara, *Retrieval of heavy metal ions from solution via ferritisation*, Environmental Pollution, Vol.83, 1994, pp.277-282.

[40] Weixing Wang, Zhenghe Xu et J. Finch, *Fundamental study of an ambient temperature ferrite process in the treatment of acid mine drainage*, Environmental Science and Technology, Vol.30, 1996, pp.2604-2608.

- [41] E. Barrado, M. Vega, R. Pardo, M. Ruipérez et J. Medina, *Application of the Taguchi experimental design to the removal of toxic metals from waste waters by precipitation as magnetic ferrites*, Analytical Letters, 29(4), 1996, pp.613-633.
- [42] Midori Ueda, Shiro Shimada et Michio Inagaki, *Synthesis of crystalline ferrites below 60°C*, Journal of the European Ceramic Society, Vol.16, 1996, pp.685-686.
- [43] Jorge A. Carrazana-Garcia, M. A. Lopez-Quintela et J. Rivas-Rey, *Characterization of ferrite particles synthesized in presence of cellulose fibers*, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.121, 1997, pp.61-66.
- [44] Tadao Kanzaki, Koichi Kikuchi, Mitsuhiko Sato, Kiyoshi Nagai, Takashi Oowada, Hiroaki Onozuka et Kenzo Kitayama, *Formation of manganese- and manganese, zinc-bearing ferrites by oxidation of aqueous suspensions and analysis of their cation distributions*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol.77, 1996, pp.221-232.
- [45] V. Musat Bujoreanu, E. Segal, M. Brezeanu, R. Salmon, J. J. Videau et C. Gheorghies, *On the formation of manganese ferrite from  $MnO_2$  and  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  aqueous solutions through coprecipitation*, Thermochemica Acta, Vol.288, 1996, pp.221-237.
- [46] Tatsuya Kodama, Masataka Ookubo, Satoshi Miura et Yoshie Kitayama, *Synthesis and characterization of ultrafine Mn(II)-bearing ferrite of type  $MnxFe_{3-x}O_4$  by coprecipitation*, Materials Research Bulletin, Vol.31, n°12, 1996, pp.1501-1512.
- [47] Enrique Barrado, Francisco Prieto, Francisco J. Garay, Jesus Medina et Marisol Vega, *Characterization of nickel-bearing ferrites obtained as by-products of hydrochemical wastewater purification processes*, Electrochimica Acta, Vol.47, 2002, pp.1959-1965.
- [48] Oscar Perales Perez et Yoshiaki Umetsu, *Ambient-temperature precipitation of Zn ions from aqueous solutions as ferrite-type compounds*, Hydrometallurgy, Vol.63, 2002, pp.235-248.
- [49] Midori Ueda, Shiro Shimada et Michio Inagaki, *Soft chemical route to crystalline ferrites*, Ceramics : Charting the Future, Advances in Science and Technology 3B, 1995, pp.1189-1194.

- [50] Midori Ueda, Shiro Shimada et Michio Inagaki, *Low temperature synthesis of zinc ferrite using hydrazine monohydrate*, Journal of the European Ceramic Society, Vol.15, 1995, pp.265-269.
- [51] Chin-Lin Huang et Egon Matijevic, *Preparation and characterization of ultrafine iron-rich nickel ferrites*, Solid State Ionics, Vol.84, 1996, pp.249-258.
- [52] Tadao Kanzaki, Koichi Tajima, Kenji Doi, Shigeki Nakayama, Rikako Itagaki, Michiko Waragai, Shinichi Sato, Shinya Suzuki, Shigemasa Wada et Kenzo Kitayama, *Formation of nickel, zinc-bearing ferrite in aqueous suspension by air oxidation*, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, Vol.97, 1998, pp.225-234.
- [53] Oscar Perales Perez, Yoshiaki Umetsu et Hiroshi Sasaki, *Precipitation and densification of magnetic iron compounds from aqueous solutions at room temperature*, Hydrometallurgy, Vol.50, 1998, pp.223-242.
- [54] Oscar Perales Perez et Toshiaki Umetsu, *ORP-monitored magnetite formation from aqueous solutions at low temperatures*, Hydrometallurgy, Vol.55, 2000, pp.35-56.
- [55] Oscar Perales Perez, Kazuyuki Tohji et Toshiaki Umetsu, *Ambient-temperature synthesis of metal-bearing ferrites : how and why ?*, Journal of Alloys and Compounds, Vol.290, 1999, pp.129-136.
- [56] P. S. Anil Kumar, J. J. Shrotri, S. D. Kulkarni, C. E. Deshpande et S. K. Date, *Low temperature synthesis of  $Ni_{0,8}Zn_{0,2}Fe_2O_4$  powder and its characterization*, Materials Letters, Vol.27, 1996, pp.293-296.
- [57] L. Xiang, Y. P. Yin et Y. Jin, *Hydrothermal formation of Ni-Zn ferrite from heavy metal co-precipitates*, Journal of Materials Science, Vol.37, 2002, pp.349-352.
- [58] F. Prieto, E. Barrado, M. Vega et L. Deban, *Measurement of electrical conductivity of wastewater for fast determination of metal ion concentration*, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol.74, n°8, 2001, pp.1321-1324.

- [59] E. Barrado, M. Vega, P. Pardo, P. Grande et J. L. Del Valle, *Optimisation of a purification method for metal-containing wastewater by use of a Taguchi experimental design*, Water Research, Vol.30, n°10, 1996, pp.2309-2314.
- [60] E. Barrado, F. Prieto, M. Vega et F. Fernandez-Polanco, *Optimization of the operational variables of a medium-scale reactor for metal-containing wastewater purification by ferrite formation*, Water Research, Vol.32, n°10, 1998, pp.3055-3061.
- [61] Aurora Lopez-Delgado, Felix A. Lopez, José L. Martin de Vidales et Eladio Vila, *Synthesis of nickel-chromium-zinc ferrite powders from stainless steel pickling liquors*, Journal of Material Research, Vol.14, n°8, 1999, pp.3427-3432.
- [62] E. Barrado, F. Prieto, J. Ribas et F. A. Lopez, *Magnetic separation of ferrite sludge from a wastewater purification process*, Water, Air, and Soil Pollution, Vol.115, 1999, pp.385-394.
- [63] G. Gillet, F. Diot et M. Lenoir, *Removal of heavy metal ions by superconducting magnetic separation*, Separation Science and Technology, Vol.34, n°10, 1999, pp.2023-2037.
- [64] E. Barrado, F. Prieto, B. Lozano, F. J. Arenas et J. Medina, *Removal of H<sub>2</sub>S by metal ferrites produced in the purification of metal-bearing waste water. Study of the reaction mechanism*, Water, Air, and Soil Pollution, Vol.131, 2001, pp.367-381.
- [65] Rhône-Poulenc, *Heavy metal sequestration and insolubilisation agent*, fiche technique du Metafix B.
- [66] Jamaledin O. Esalah, Martin E. Weber et Juan H. Vera, *Removal of lead from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate*, Separation and Purification Technology, Vol.18, 2000, pp.25-36.
- [67] D. A. White et G. S. Franklin, *A preliminary investigation into the use of sodium ferrate in water treatment*, Environmental Technology, Vol.19, 1998, pp.1157-1160.
- [68] Jia-Qian Jiang et Barry Lloyd, *Progress in the development and use of ferrate(VI) salt as an oxidant and coagulant for water and wastewater treatment*, Water Research, Vol.36, 2002, pp.1397-1408.

- [69] Mehmet Cici et Yakup Cuci, *Production of some coagulant materials from galvanizing workshop waste*, Waste Management, Vol.17, n°7, 1997, pp.407-410.
- [70] Stuart Licht, Vera Naschitz, Bing Liu, Susanta Ghosh, Nadezhda Halperin, Leonid Halperin et Dmitri Rozen, *Chemical synthesis of battery grade super-iron barium and potassium Fe(VI) ferrate compounds*, Journal of Power Sources, Vol.99, 2001, pp.7-14.
- [71] K. Bouzek et I. Rousar, *Influence of anode material on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution \_ Part III : current efficiency during anodic dissolution of pure iron to ferrate(VI) in concentrated alkali hydroxide solutions*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.27, 1997, pp.679-684.
- [72] Karel Bouzek et Henry Bergmann, *Comparison of pure and white cast iron dissolution kinetics in highly alkaline electrolyte*, Corrosion Science, Vol.41, 1999, pp.2113-2128.
- [73] Karel Bouzek, Martin J. Schmidt et Anthony A. Wragg, *Influence of electrolyte composition on current yield during ferrate(VI) production by anodic iron dissolution*, Electrochemistry Communications, Vol.1, 1999, pp.370-374.
- [74] K. Bouzek, M. Lipovska, M. Schmidt, I. Rousar et A. A. Wragg, *Electrochemical production of ferrate(VI) using sinusoidal alternating current superimposed on direct current : grey and white cast iron electrodes*, Electrochimica Acta, Vol.44, 1998, pp.547-557.
- [75] K. Bouzek, *Electrochemical production of ferrate(VI) using sinusoidal alternating current superimposed on direct current : pure iron electrode*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.29, 1999, pp.569-576.
- [76] K. Bouzek, I. Rousar, H. Bergmann et K. Hertwig, *The cyclic voltammetric study of ferrate(VI) production*, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.425, 1997, pp.125-137.
- [77] V. Lescuras-Darrou, F. Lapique et G. Valentin, *Electrochemical ferrate generation for waste water treatment using cast irons with high silicon contents*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.32, 2002, pp.57-63.
- [78] François Lapique et Gérard Valentin, *Direct electrochemical preparation of solid potassium ferrate*, Electrochemistry Communications, Vol.4, 2002, pp.764-766.

- [79] Virender K. Sharma, *Potassium ferrate(VI) : an environmentally friendly oxidant*, Advances in Environmental Research, Vol.6, 2002, pp.143-156.
- [80] Lionel Delaude et Pierre Laszlo, *A novel oxidizing reagent based on potassium ferrate(VI)*, Journal of Inorganic Chemistry, Vol.61, 1996, pp.6360-6370.
- [81] Stephen Caddick, Lorraine Murtagh et Robert Weaving, *A novel oxidative cleavage reaction of propargyl alcohol derivatives using  $K_2FeO_4-Al_2O_3$* , Tetrahedron Letters, Vol.40, 1999, pp.3655-3656.
- [82] Stephen Caddick, Lorraine Murtagh et Robert Weaving, *Potassium ferrate on wet alumina : preparation and reactivity*, Tetrahedron, Vol.56, 2000, pp.9365-9373.
- [83] Lionel Delaude, Pierre Laszlo et Pascal Lehance, *Oxidation of organic substrates with potassium ferrate (VI) in the presence of the K10 montmorillonite*, Tetrahedron Letters, Vol.36, n°46, 1995, pp.8505-8508.
- [84] John F. Read, Elaine K. Adams, Heather J. Gass, Suzanne E. Shea et Annie Theriault, *The kinetics and mechanism of oxidation of 3-mercaptopropionic acid, 2-mercaptoethanesulfonic acid and 2-mercaptopbenzoic acid by potassium ferrate*, Inorganica Chimica Acta, Vol.281, 1998, pp.43-52.
- [85] John F. Read, Kelly D. Boucher, Stephanie A. Mehlman et Keith J. Watson, *The kinetics and mechanism of the oxidation of 1,4-thioxane by potassium ferrate*, Inorganica Chimica Acta, Vol.267, 1998, pp.159-163.
- [86] H. Gulyas, *Processes for the removal of recalcitrant organics from industrial wastewaters*, Water Science and Technology, Vol.36, 1997, pp.9-16.
- [87] Virender K. Sharma, Ruben A. Rendon, Frank J. Millero et Felipe G. Vazquez, *Oxidation of thioacetamide by ferrate(VI)*, Marine Chemistry, Vol.70, 2000, pp.235-242.
- [88] Michael D. Johnson et John F. Read, *Kinetics and mechanism of the ferrate oxidation of thiosulfate and other sulfur-containing species*, Inorganic Chemistry, Vol.35, 1996, pp.6795-6799.

[89] John F. Read et Anna E. H. Wyand, *The kinetics and mechanism of the oxidation of seleno-DL-methionine by potassium ferrate*, Transition of Metal Chemistry, Vol.23, 1998, pp.755-762.

[90] John F. Read, Sharon A. Bewick, Christopher R. Graves, Jan M. MacPherson, Joan C. Salah, Annie Theriault et Anna E. H. Wyand, *The kinetics and mechanism of the oxidation of S-methyl-L-cysteine, L-cystine and L-cysteine by potassium ferrate*, Inorganica Chimica Acta, Vol.303, 2000, pp.244-255.

[91] Michael D. Johnson et Brooks J. Hornstein, *Kinetics and mechanism of the ferrate oxidation of hydrazine and monomethylhydrazine*, Inorganica Chimica Acta, Vol.225, 1994, pp.145-150.

[92] John F. Read, Jennifer John, Jan M. MacPherson, Catherine Schaubel et Annie Theriault, *The kinetics and mechanism of the oxidation of inorganic oxysulfur compounds by potassium ferrate. Part I: sulfite, thiosulfate and dithionite ions*, Inorganica Chimica Acta, Vol.315, 2001, pp.96-106.

[93] P. Sylvester, L. A. Rutherford, A. Gonzalez-Martin et J. Kim, *Ferrate treatment for removing chromium from high-level radioactive tank waste*, Environmental Science and Technology, Vol.35, 2001, pp.216-221.

[94] Jun Ma et Wei Liu, *Effectiveness and mechanism of potassium ferrate(VI) preoxidation for algae removal by coagulation*, Water Research, Vol.36, 2002, pp.871-878.

[95] Bao-Ling Yuan, Jiu-Hui Qu et Ming-Lai Fu, *Removal of cyanobacterial microcystin-LR by ferrate oxidation-coagulation*, Toxicon, Vol.40, 2002, pp.1129-1134.

[96] Jun Ma et Wei Liu, *Effectiveness of ferrate(VI) preoxidation in enhancing the coagulation of surface waters*, Water Research, Vol.36, 2002, pp.4959-4962.

[97] Futaba Kazama, *Viral inactivation by potassium ferrate*, Water Science and Technology, Vol.31, 1995, pp.165-168.

- [98] Maen M. Husen, Juan H. Vera et Martin E. Weber, *Removal of lead from aqueous solutions with sodium caprate*, Separation Science and Technology, Vol.33, n°12, 1998, pp.1889-1904.
- [99] A. Karleskind, *Manuel des corps gras – Tome 1*, Edition Technique et Documentation – Lavoisier, 1992.
- [100] Eric Brown, *Traité de chimie organique*, Ellipses Edition Marketing S.A., 1999.
- [101] W. R. Kenealy, Y. Cao et P. J. Weimer, *Production of caproic acid by cocultures of ruminal cellulolytic bacteria and Clostridium kluyveri grow on cellulose and ethanol*, Applied Microbiological Biotechnology, Vol.44, 1995, pp.507-513.
- [102] Armando T. Quitain, Muhammad Faisal, Kilyoon Kang, Hiroyuki Daimon et Koichi Fujie, *Low-molecular-weight carboxylic acids produced from hydrothermal treatment of organic wastes*, Journal of Hazardous Materials, B93, 2002, pp.209-220.
- [103] Alain Berthod, *Mise au point : structures physico-chimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions*, Journal de chimie Physique, Vol.80, n°5, 1983.
- [104] David R. Lide, Editor-in-Chief, *Handbook of Physics and Chemistry*, 83<sup>rd</sup> Edition 2002-2003, CRC Press, U.S.A., 2003.
- [105] Roy G. Bossert, *The metallic soaps*, Journal of Chemical Education, 1950.
- [106] A. Karleskind, *Manuel des corps gras – Tome 2*, Edition Technique et Documentation – Lavoisier, 1992.
- [107] J. A. Wood et A. B. Seddon, *Identification of the chromium salt of stearic acid*, Thermochemica Acta, Vol.45, 1981, pp.365-368.
- [108] R. C. Mehrotra et R. Bohra, *Metal carboxylates*, Edition Academic Press, 1983.
- [109] Donald Evan Rogers, *Thermal analysis of octadecanoic acid and some of its salts*, Thermochemica Acta, Vol.77, 1984, pp.123-132.

- [110] E. Ingier-Stocka et A. Grabowska, *Thermal analysis of cobalt(II) salts with some carboxylic acids*, Journal of Thermal Analysis, Vol.54, 1998, pp.115-123.
- [111] A. K. Rai et G. K. Parashar, *Thermogravimetric analysis of some higher carboxylate derivatives of chromium(III)*, Thermochemica Acta, Vol.29, 1979, pp.175-179.
- [112] Valérie Beucler-Bour, *Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier*, Thèse d'Université, Université de Nancy, Octobre 1993.
- [113] M. Sola Akanni, Hugh D. Burrows et P. Bayo Begun, *Product analysis, reaction mechanism and kinetics of the thermal decomposition of some even chain-length mercury(II) carboxylates*, Thermochemica Acta, Vol.81, 1984, pp.45-58.
- [114] Mohamed A. Mohamed, Andrew K. Galwey et Samih A. Halawy, *Kinetic and thermodynamic studies of the non-isothermal decompositions of nickel malonate dihydrate and nickel hydrogen malonate dihydrate*, Thermochemica Acta, Vol.323, 1998, pp.27-36.
- [115] Henry A. Ellis, *Kinetics and reaction mechanism for the thermal decomposition of some even chain lead(II) carboxylates*, Thermochemica Acta, Vol.47, 1981, pp.261-270.
- [116] Christophe Rapin, *Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre*, Thèse d'Université, Université de Nancy, Juin 1994.
- [117] E. Rocca et J. Steinmetz, *Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium*, Corrosion Science, Vol.43, 2001, pp.891-902.
- [118] Bodo Müller, Ileana Förster et Wolfgang Kläger, *Corrosion inhibition of zinc pigments in aqueous alkaline media by polymers*, Progress in Organic Coatings, Vol.31, 1997, pp.229-233.
- [119] L. A. Sin'kova, *Some characteristics of flotation extraction of cadmium ion collected with aliphatic acid potassium soaps*, Kolloidnyi Zhurnal, Vol.54, n°5, 1992, pp.119-122.
- [120] P. Sanciolò, I. H. Harding et D. E. Mainwaring, *The removal of chromium, nickel, and zinc from electroplating wastewater by adsorbing colloid flotation with a sodium*

*dodecylsulfate/dodecanoic acid mixture*, Separation Science and Technology, Vol.27, n°3, 1992, pp.375-388.

[121] Shang-Da Huang, Holly Ho, Yunn-Ming Li et Cheng-Shiun Lin, *Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solutions at large ionic strength*, Environmental Science and Technology, Vol.29, 1995, pp.1802-1807.

[122] A. P. Oliveira et M. L. Torem, *The influence of some metallic cations on deinking flotation*, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.110, 1996, pp.75-85.

[123] M. Rutland et R. J. Pugh, *Calcium soaps in flotation deinking ; fundamental studies using surface force and coagulation techniques*, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, Vol.125, 1997, pp.33-46.

[124] S. J. Choi et K. H. Kim, *The improvement of the removal efficiency of foam flotation by the synergistic effect of mixed surfactant solutions*, Environmental Technology, Vol.19, 1998, pp.1151-1156.

[125] Junbin Yao et Junxiu Dong, *Evaluation of sodium stearate as a synergist for arylamine antioxidants in synthetic lubricants*, Thermochemica Acta, Vol.262, 1995, pp.157-163.

[126] Yoshitaka Masuda, Yawen Zhang, Chunhua Yan et Biaoguo Li, *Studies on the extraction and separation of lanthanide ions with a synergistic system combined with 1, 4, 10, 13-tetrathia-7, 16-diazacyclooctadecane and lauric acid*, Talanta, Vol.46, 1998, pp.203-213.

[127] J. S. Preston et A. C. du Preez, *Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines*, Hydrometallurgy, Vol.58, 2000, pp.239-250.

[128] Edward Macauley et Andrew Hong, *Chelation extraction of lead from soil using pyridine- 2, 6-dicarboxylic acid*, Journal of Hazardous Materials, Vol. 40, 1995, pp.257-270.

[129] P. Shen, C. Huang, C. Ganguly, S. Gaboriault-Whitcomb, A. J. Rabideau et J. E. Van Benschoten, *Comparison of soluble and immobilized acetate for removing Pb from contaminated soil*, Journal of Hazardous Materials, B87, 2001, pp.59-72.

[130] Jacqueline Sandeaux, Roger Sandeaux, Claude Gavach, Asmaa Fares et Abdelhak Benkada, *Extraction des ions organiques par électrodialyse*, Compte-rendu de fin de contrat – Convention d'aide à la recherche n°0.01.0032, 1992.

[131] M. M. Kabra, S. A. Netke, S. B. Sawant, J. B. Joshi et V. G. Pangarkar, *Pervaporative separation of carboxylic acid-water mixtures*, Separations Technology, Vol.5, 1995, pp.259-263.

[132] M. N. Ingale et V. V. Mahajani, *Recovery of carboxylic acids, C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>, from an aqueous waste stream using tributylphosphate (TBP) :effect of presence of inorganic acids and their sodium salts*, Separations Technology, Vol.6, 1996, pp.1-7.

[133] Yanic Marty, Michelle Quéméneur, Alain Aminot et Pierre Le Corre, *Laboratory study on degradation of fatty acids and sterols from urban wastes in seawater*, Water Research, Vol.30, n°5, 1996, pp.1127-1136.

[134] Loi n°99-21 du 16 Avril 1999, Journal Officiel de la République Française du 16 Avril 1999.

[135] K. A. Hunter et P. S. Liss, *Measurement of the solubility products of various metal ion carboxylates*, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol.73, 1976, pp.347-358.

[136] David J. W. Grant et Takeru Higuchi, *Solubility behaviour of organic compounds, Techniques of Chemistry – Volume XXI*, Edition Wiley Interscience, 1990.

[137] Jacques Berthet et Jean-Jacques Counieux, *Analyse conductimétrique automatisée des équilibres solide-liquide*, Thermochemica Acta, Vol.19, 1992, pp.137-147.

[138] Y. Lourié, *Aide-mémoire de chimie analytique – Traduction française*, 1975, Editions de Moscou.

[139] Pierre Devigili, *Séparation du zinc et du nickel en milieu chlorure concentré: application à la valorisation de déchets industriels liquides*, Thèse d'Université, Université de Metz, Mars 2002.

[140] A. M. Alfantazi et D. B. Dreisinger, *The role of zinc and sulfuric acid concentrations on zinc electrowinning from industrial sulfate based electrolyte*, Journal of Applied Electrochemistry, Vol.31, 2001, pp.641-646.

# *ANNEXES*

# ANNEXE 1

**Valeurs de pK<sub>s</sub> de quelques hydroxydes métalliques et concentrations résiduelles théoriques en métaux.**

Hydroxydes métalliques	pK <sub>s</sub>	Concentrations résiduelles (mol/L)
AgOH	7,7	$1,41 \times 10^{-4}$
Al(OH) <sub>3</sub>	32,3	$3,69 \times 10^{-9}$
Ba(OH) <sub>2</sub>	2,3	$1,08 \times 10^{-1}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	5,0	$1,36 \times 10^{-2}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	14,4	$9,98 \times 10^{-6}$
Co(OH) <sub>2</sub>	14,2 (bleu)	$1,16 \times 10^{-5}$
	15,0 (rose)	$6,30 \times 10^{-6}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	30,0	$1,39 \times 10^{-8}$
Cu(OH)	14,7	$4,47 \times 10^{-8}$
Cu(OH) <sub>2</sub>	19,9	$1,46 \times 10^{-7}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	15,1	$5,83 \times 10^{-6}$
Fe(OH) <sub>3</sub>	37,0 (amorphe)	$2,47 \times 10^{-10}$
	44,0 ( $\alpha$ FeO <sub>2</sub> H)	$4,39 \times 10^{-12}$
	42,7 ( $\alpha$ Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	$9,27 \times 10^{-12}$
Hg(OH) <sub>2</sub>	25,4	$2,15 \times 10^{-9}$
Mn(OH) <sub>2</sub>	12,8	$3,41 \times 10^{-5}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	14,7 à 17,2	$7,93 \times 10^{-6}$ à $1,16 \times 10^{-6}$
Pb(OH) <sub>2</sub>	14,9 à 16,8	$6,80 \times 10^{-6}$ à $1,58 \times 10^{-6}$
Zn(OH) <sub>2</sub>	16,5 à 17,4	$1,99 \times 10^{-6}$ à $9,98 \times 10^{-7}$

## ANNEXE 2

Valeurs de  $pK_s$  de quelques carbonates métalliques et concentrations résiduelles théoriques en métaux.

Carbonates métalliques	$pK_s$	Concentrations résiduelles (mol/L)
$Ag_2CO_3$	11,1	$1,26 \times 10^{-4}$
$BaCO_3$	8,3	$7,08 \times 10^{-5}$
$CaCO_3$	8,3	$7,08 \times 10^{-5}$
$CdCO_3$	11,3	$2,24 \times 10^{-6}$
$CoCO_3$	12,8	$3,98 \times 10^{-7}$
$CuCO_3$	9,6	$1,58 \times 10^{-5}$
$FeCO_3$	10,7	$4,47 \times 10^{-6}$
$Hg_2CO_3$	16,0	$2,92 \times 10^{-6}$
$MgCO_3$	4,6 à 7,5	$5,01 \times 10^{-3}$ à $1,78 \times 10^{-4}$
$MnCO_3$	9,3	$2,24 \times 10^{-5}$
$NiCO_3$	6,9	$3,55 \times 10^{-4}$
$PbCO_3$	13,1	$2,81 \times 10^{-7}$
$ZnCO_3$	10,8	$3,98 \times 10^{-6}$

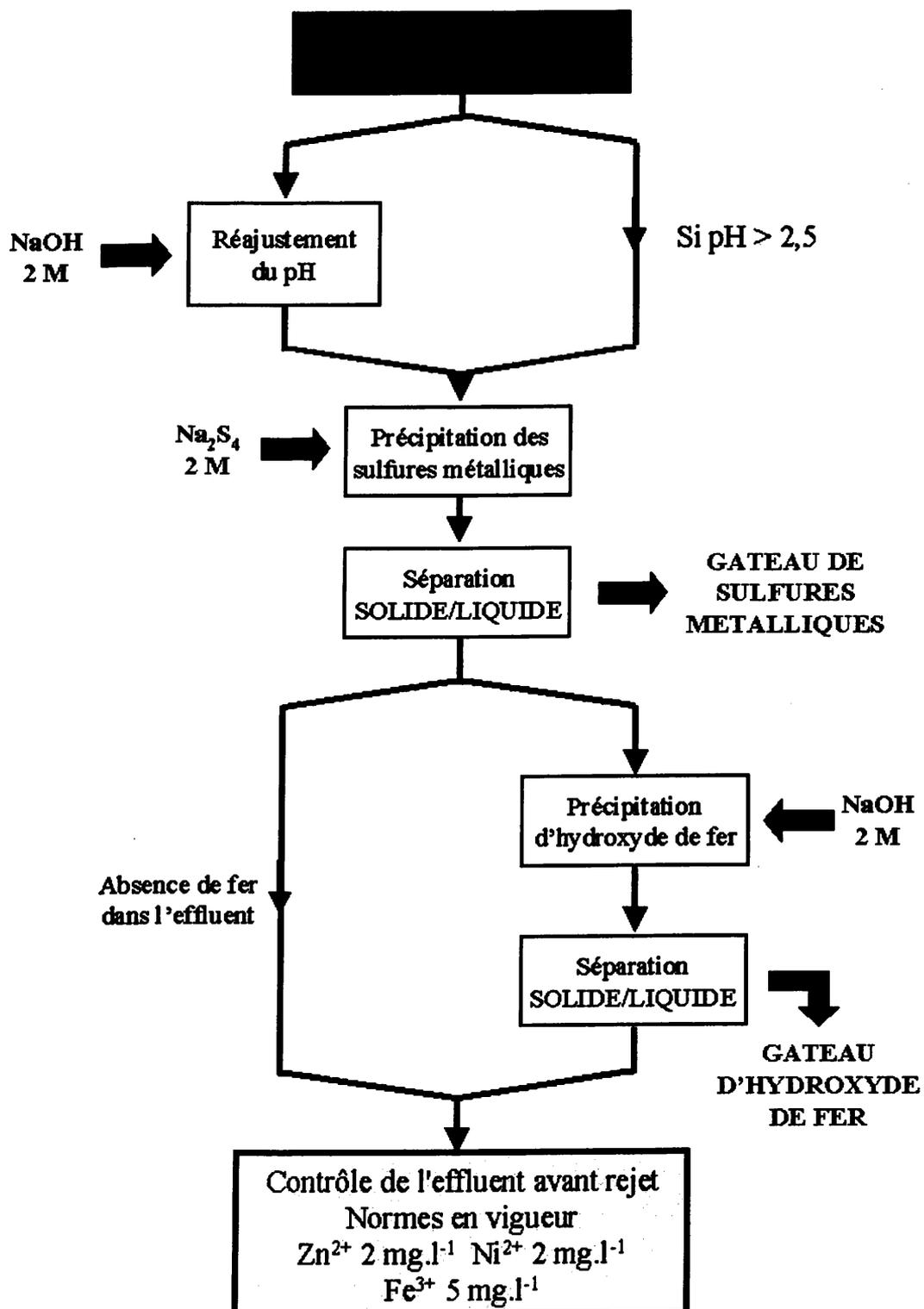
## ANNEXE 3

**Valeurs de pK<sub>s</sub> de quelques sulfures métalliques et concentrations résiduelles théoriques en métaux.**

Sulfures métalliques	pK <sub>s</sub>	Concentrations résiduelles (mol/L)
Ag <sub>2</sub> S	49,2	$2,51 \times 10^{-17}$
CdS	26,0	$1,00 \times 10^{-13}$
CoS	20,4 (α)	$6,31 \times 10^{-11}$
	24,7 (β)	$4,47 \times 10^{-13}$
Cu <sub>2</sub> S	48,1	$5,83 \times 10^{-17}$
CuS	35,4	$1,99 \times 10^{-18}$
FeS	16,4	$6,31 \times 10^{-9}$
Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	85,0	$3,92 \times 10^{-18}$
Hg <sub>2</sub> S	47,0	$1,36 \times 10^{-16}$
HgS	51,8 (noir)	$1,26 \times 10^{-26}$
	52,7 (rouge)	$4,47 \times 10^{-27}$
MnS	11,6 (rose)	$1,58 \times 10^{-6}$
	12,6 (vert)	$5,01 \times 10^{-7}$
NiS	18,5 (α)	$5,62 \times 10^{-10}$
	24,0 (β)	$1,00 \times 10^{-12}$
	25,7 (γ)	$1,41 \times 10^{-13}$
PbS	27,9	$1,12 \times 10^{-14}$
SnS	25,0	$3,16 \times 10^{-13}$
ZnS	23,8 (α)	$1,26 \times 10^{-12}$
	21,6 (β)	$1,58 \times 10^{-11}$

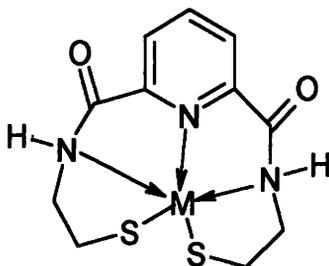
# ANNEXE 4

Synoptique du procédé de traitement d'un mélange  $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{Zn}^{2+}$  par les polysulfures.



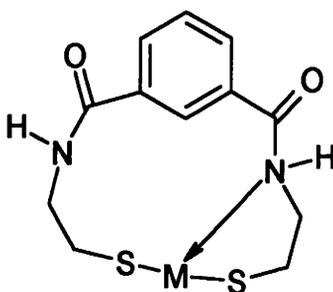
## ANNEXE 5

### a) Structure moléculaire théorique d'un complexe métal-DTPY.



Le ligand 2,6-pyridinediamidoéthanethiol possède une longueur de chaîne suffisante pour permettre des interactions entre le cation métallique et chaque groupement de soufre terminal. Une interaction supplémentaire peut se produire sous la forme de liaisons datives associées aux atomes d'azote.

### b) Structure moléculaire théorique d'un complexe métal-BDETH<sub>2</sub>.



Comme pour le DTPY, le ligand 1,3-benzènediamidoéthanethiol a une longueur de chaîne suffisante pour que se produisent des interactions entre le cation métallique et chaque groupement terminal de soufre. De plus, une liaison dative associée à l'atome d'azote permet une interaction supplémentaire.

# ANNEXE 6

## Formules et noms de divers acides carboxyliques.

Nombre d'atomes de carbone	Structure	Nomenclature	Nom usuel
1	HCOOH	Acide méthanoïque	Acide formique
2	CH <sub>3</sub> COOH	Acide éthanoïque	Acide acétique
3	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Acide propanoïque	Acide propionique
4	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -COOH	Acide butanoïque	Acide butyrique
5	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -COOH	Acide pentanoïque	Acide valérique
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-CH-CH}_2\text{-COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Acide méthyl 3 butanoïque	Acide isovalérique
6	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -COOH	Acide hexanoïque	Acide caproïque
7	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -COOH	Acide heptanoïque	Acide oenanthique
8	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -COOH	Acide octanoïque	Acide caprylique
9	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Acide nonanoïque	Acide pélargonique
9	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Acide nonan-dioïque	Acide azélaïque
10	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	Acide décanoïque	Acide caprique
11	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> -COOH	Acide undécanoïque	Acide undécylique
12	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -COOH	Acide dodécanoïque	Acide laurique
14	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -COOH	Acide tétradécanoïque	Acide myristique
16	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	Acide hexadécanoïque	Acide palmitique
16	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Acide hexadéca-9-énoïque	Acide palmitoléique
17	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>15</sub> -COOH	Acide heptadécanoïque	Acide margarique
18	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	Acide octadécanoïque	Acide stéarique
18	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Acide octadéca-9-énoïque	Acide oléique
18	C <sub>3</sub> H <sub>11</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -CH=CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> -COOH	Acide octadéca-9,12-diénoïque	Acide linoléique

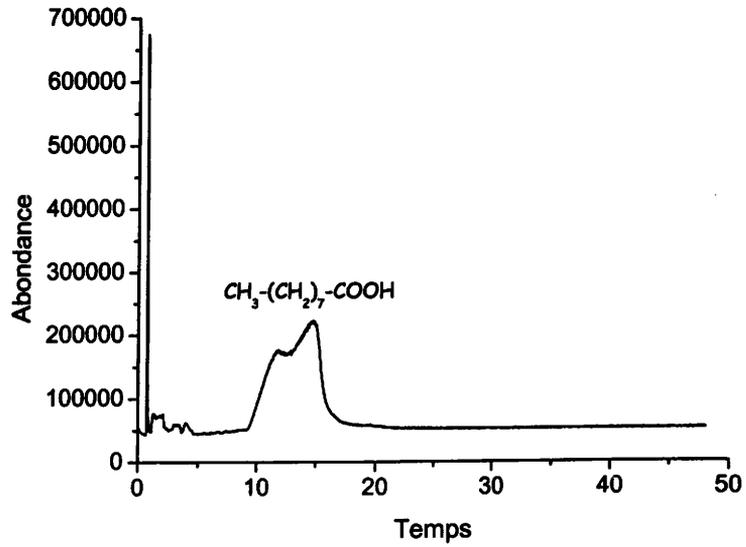
## ANNEXE 6 (suite)

### Formules et noms de divers acides carboxyliques (suite).

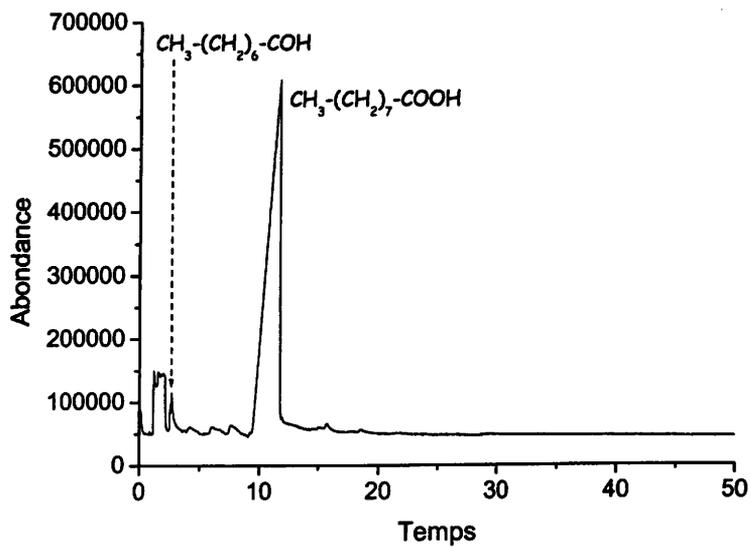
Nombre d'atomes de carbone	Structure	Nomenclature	Nom usuel
18	$C_2H_5-CH=CH-CH_2-CH=CH-CH_2-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	Acide octadéca-9,12,15-trièneïque	Acide linoléique
20	$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$	Acide eicosanoïque	Acide arachidique
20	$CH_3-(CH_2)_9-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$	Acide eicos-9-énoïque	Acide gadoléique
22	$CH_3-(CH_2)_{20}-COOH$	Acide docosanoïque	Acide béhénique
22	$CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}COOH$	Acide docosèn-13-oïque	Acide érucique
24	$CH_3-(CH_2)_{22}-COOH$	Acide tétracosanoïque	Acide lignocérique

# ANNEXE 7

a) Spectre de masse des gaz de décomposition de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  à  $260^\circ\text{C}$ .

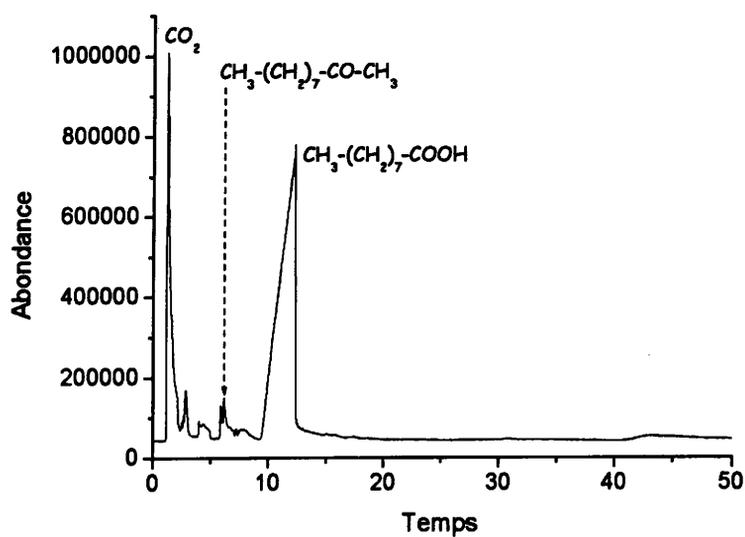


b) Spectre de masse des gaz de décomposition de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  à  $350^\circ\text{C}$ .



## ANNEXE 7 (suite)

c) Spectre de masse des gaz de décomposition de  $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$  à  $460^\circ\text{C}$ .



# INDEX DES FIGURES

Figure 1 : solubilité conditionnelle de différents hydroxydes métalliques	8
Figure 2 : solubilité conditionnelle de $Zn(OH)_2$ en absence et en présence du ligand $NH_3$	9
Figure 3 : solubilité conditionnelle de différents carbonates métalliques	11
Figure 4 : solubilité conditionnelle d'hydroxydes et de carbonates métalliques	12
Figure 5 : solubilité conditionnelle de différents sulfures métalliques	14
Figure 6 : solubilité conditionnelle de $Zn(OH)_2$ , $ZnCO_3$ et $ZnS$	14
Figure 7 : structure chimique des TMT 15 et 55 sous forme de sel trisodique	17
Figure 8 : structure chimique du diméthylthiocarbamate de sodium	19
Figure 9 : structure chimique du thiocarbonate de sodium	21
Figure 10 : structure chimique du 2,6-pyridinediamidoéthanethiol	22
Figure 11 : structure chimique du ligand 1,3-benzènediamidoéthanethiol	24
Figure 12 : structure chimique du diisobutyldithiophosphate de sodium	25
Figure 13 : structure chimique du di-(n-octyl)-phosphate de sodium	30
Figure 14 : modélisation de différentes structures micellaires	42
Figure 15 : courbe de dosage de l'heptanoate de sodium par de l'acide sulfurique	65
Figure 16 : courbe de dosage du nonanoate de sodium par de l'acide sulfurique	66
Figure 17 : courbe de dosage du décanoate de sodium par de l'acide sulfurique	66
Figure 18 : courbes expérimentale et théorique du dosage de $NaC_7$ par $H_2SO_4$	68
Figure 19 : courbes expérimentale et théorique du dosage de $NaC_9$ par $H_2SO_4$	68
Figure 20 : courbes expérimentale et théorique du dosage de $NaC_{10}$ par $H_2SO_4$	69
Figure 21 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Zn^{2+}$ par $C_7^-$	79
Figure 22 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Zn^{2+}$ par $C_9^-$	80
Figure 23 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Zn^{2+}$ par $C_{10}^-$	80
Figure 24 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Ni^{2+}$ par $C_7^-$	81
Figure 25 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Ni^{2+}$ par $C_9^-$	82
Figure 26 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Ni^{2+}$ par $C_{10}^-$	82
Figure 27 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Fe^{3+}$ par $C_7^-$	84
Figure 28 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Fe^{3+}$ par $C_9^-$	84
Figure 29 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Fe^{3+}$ par $C_{10}^-$	85
Figure 30 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Fe^{2+}$ par $C_9^-$	86
Figure 31 : suivi pHmétrique de la précipitation de $Cr^{3+}$ par $C_7^-$	87

Figure 32 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Cr}^{3+}$ par $\text{C}_9^-$	88
Figure 33 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Cr}^{3+}$ par $\text{C}_{10}^-$	88
Figure 34 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Pb}^{2+}$ par $\text{C}_7^-$	89
Figure 35 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Pb}^{2+}$ par $\text{C}_9^-$	90
Figure 36 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Pb}^{2+}$ par $\text{C}_{10}^-$	90
Figure 37 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Cu}^{2+}$ par $\text{C}_7^-$	91
Figure 38 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Cu}^{2+}$ par $\text{C}_9^-$	92
Figure 39 : suivi pHmétrique de la précipitation de $\text{Cu}^{2+}$ par $\text{C}_{10}^-$	92
Figure 40 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Zn}(\text{C}_9)_2$ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$ et d'un mélange $\text{Zn}(\text{C}_9)_2 + \text{Zn}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	95
Figure 41 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Zn}(\text{C}_7)_2$ et de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	96
Figure 42 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Zn}(\text{C}_{10})_2$ et de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	97
Figure 43 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Ni}(\text{C}_9)_2$ et de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	97
Figure 44 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Ni}(\text{C}_{10})_2$ et de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	98
Figure 45 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Fe}(\text{C}_7)_3$ et de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	99
Figure 46 : boulettes de $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ en solution en milieu très acide	100
Figure 47 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Cr}(\text{C}_7)_3$ et de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	100
Figure 48 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Pb}(\text{C}_7)_2$ et de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	101
Figure 49 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Pb}(\text{C}_9)_2$ et de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	101
Figure 50 : comparaison des courbes de dosage de $\text{Pb}(\text{C}_{10})_2$ et de $\text{Pb}(\text{OH})_2$ par $\text{H}_2\text{SO}_4$	102
Figure 51 : diffractogramme de l'heptanoate de zinc	103
Figure 52 : diffractogramme du nonanoate de zinc	104
Figure 53 : diffractogramme du décanoate de zinc	104
Figure 54 : diffractogramme de l'heptanoate de fer(III)	106
Figure 55 : diffractogramme du nonanoate de fer(III)	106
Figure 56 : diffractogramme du décanoate de fer(III)	107
Figure 57 : diffractogramme de l'heptanoate de plomb	108
Figure 58 : diffractogramme du nonanoate de plomb	109
Figure 59 : diffractogramme du décanoate de plomb	109
Figure 60 : diffractogramme de l'heptanoate de cuivre	111
Figure 61 : diffractogramme du nonanoate de cuivre	111

Figure 62 : solubilité conditionnelle comparée des carboxylates et hydroxyde de zinc en fonction du pH	123
Figure 63 : solubilité conditionnelle comparée des carboxylates et hydroxyde de nickel en fonction du pH	123
Figure 64 : solubilité conditionnelle comparée des nonanoate et hydroxyde de fer(III) en fonction du pH	124
Figure 65 : solubilité conditionnelle comparée des nonanoate et hydroxyde de chrome(III)	125
Figure 66 : diagramme de solubilité conditionnelle en fonction du pH des nonanoates et hydroxydes de fer(III) et de zinc(II)	130
Figure 67 : suivi pHmétrique de la précipitation des cations contenus dans un mélange $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Zn}^{\text{II}}$ par le nonanoate de sodium	132
Figure 68 : suivis pHmétriques de la précipitation des cations du mélange $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Zn}^{\text{II}}$ par $\text{C}_9$ pour différentes valeurs de pH°	136
Figure 69 : étude de l'influence du pH initial de la solution sur R(Fe) et E(Zn)	139
Figure 70 : taux de récupération du fer et taux de zinc dans le précipité de $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ en fonction du pH final de la solution	140
Figure 71 : étude de l'influence de la vitesse d'addition du réactif sur E(Zn)	143
Figure 72 : étude de l'influence du rapport molaire Fe/Zn sur R(Fe) et E(Zn)	145
Figure 73 : solubilité conditionnelle des nonanoate et hydroxyde de fer(III) en fonction du pH	147
Figure 74 : dosage acido-basique par $\text{H}_2\text{SO}_4$ de la solution de $\text{NaC}_9$ régénérée	149
Figure 75 : diffractogramme du produit obtenu après passage à l'étuve lors de l'action de NaOH sur $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$	150
Figure 76 : diffractogramme du produit issu de la calcination de $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$	153
Figure 77 : courbe d'ATG de $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ obtenue sous atmosphère inerte (argon)	154
Figure 78 : courbe d'ATG de $\text{Fe}(\text{C}_9)_3$ obtenue sous atmosphère non contrôlée	154
Figure 79 : diagramme de solubilité conditionnelle en fonction du pH des nonanoates et hydroxydes de fer(III), de nickel(II) et de chrome(III)	157
Figure 80 : suivi pHmétrique de la précipitation des cations contenus dans un mélange $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ni}^{\text{II}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ par le nonanoate de sodium	158
Figure 81 : procédé de traitement appliqué à la séparation du mélange fer-zinc	163
Figure 82 : diagramme de solubilité conditionnelle en fonction du pH des décanoates et hydroxydes de zinc(II) et de nickel(II)	169

Figure 84 : étude de l'influence du pH initial sur R(Zn) et E(Ni)	176
Figure 85 : étude de l'influence du temps de réaction sur R(Zn) et E(Ni)	178
Figure 86 : solubilité conditionnelle en fonction du pH de $Zn(C_{10})_2$ et $Zn(OH)_2$ .	180
Figure 87 : flottation de l'acide décanoïque	181
Figure 88 : diffractogramme de l'acide décanoïque reformé	183
Figure 89 : procédé de traitement appliqué à la séparation du mélange zinc-nickel	185

# INDEX DES TABLEAUX

Tableau I : normes de rejet françaises relatives aux ateliers de traitement de surface	6
Tableau II : ferrites métalliques synthétisées par ferritisation	27
Tableau III : exemples de concentrations résiduelles obtenues avec Metafix B	30
Tableau IV : composition de différentes huiles en pourcentage des acides gras totaux	38
Tableau V : solubilités de différents acides carboxyliques dans l'eau et dans quelques solvants organiques	43
Tableau VI : $pK_a$ de différents acides carboxyliques linéaires saturés	44
Tableau VII : comportement thermique de différents carboxylates métalliques	46
Tableau VIII : applications industrielles des acides carboxyliques et carboxylates	50
Tableau IX : caractéristiques des acides heptanoïque, nonanoïque et décanoïque	56
Tableau X : sels utilisés pour la préparation des solutions de cations métalliques	57
Tableau XI : acides et bases utilisés	58
Tableau XII : conditions de dosage des cations métalliques par S.A.A.	58
Tableau XIII : préparation des carboxylates de sodium	64
Tableau XIV : solubilité des carboxylates de sodium $NaC_7$ , $NaC_9$ et $NaC_{10}$	70
Tableau XV : caractéristiques des carboxylates métalliques synthétisés	73
Tableau XVI : couples électrode-cation envisagés pour les suivis potentiométriques	77
Tableau XVII : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des $Zn(C_x)_2$	81
Tableau XVIII : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des $Ni(C_x)_2$	83
Tableau XIX : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des $Fe(C_x)_3$	85
Tableau XX : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des $Cr(C_x)_3$	89
Tableau XXI : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des $Pb(C_x)_2$	91
Tableau XXII : résultats des suivis pHmétriques de la précipitation des $Cu(C_x)_2$	93
Tableau XXIII : valeurs des distances réticulaires des raies de $Zn(C_7)_2$ , $Zn(C_9)_2$ et $Zn(C_{10})_2$ , comparées à celles de $Zn(OH)_2$	105
Tableau XXIV : valeurs des distances réticulaires des raies de $Fe(C_7)_3$ , $Fe(C_9)_3$ et $Fe(C_{10})_3$ , comparées à celles de $Fe(OH)_3$	107
Tableau XXV : valeurs des distances réticulaires des raies de $Pb(C_7)_2$ , $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$ , comparées à celles de $Pb(OH)_2$	110
Tableau XXVI : valeurs des distances réticulaires des raies de $Cu(C_7)_2$ et $Cu(C_9)_2$ , comparées à celles de $Cu(OH)_2$	112

Tableau XXVII : détermination de la solubilité conditionnelle de différents carboxylates métalliques	115
Tableau XXVIII : constantes thermodynamiques d'acidité et de solubilité pour les hydroxydes de zinc, de nickel, de fer(III) et de chrome(III)	117
Tableau XXIX : solubilités absolues de différents carboxylates métalliques	122
Tableau XXX : bilans du suivi des réactions de précipitation des cations du mélange $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Zn}^{\text{II}}$ par $\text{NaC}_9$	133
Tableau XXXI : bilans expérimentaux des suivis pHmétriques de $\text{Fe}^{3+}-\text{Zn}^{2+}$ par $\text{C}_9$ pour différentes valeurs de pH°	137
Tableau XXXII : résultats de l'influence du pH initial de la solution sur R(Fe) et E(Zn)	139
Tableau XXXIII : résultats de l'influence de la vitesse d'addition du réactif sur E(Zn)	142
Tableau XXXIV : concentrations en métaux de chacun des mélanges fer-zinc	144
Tableau XXXV : résultats de l'influence du rapport molaire Fe/Zn sur R(Fe) et E(Zn)	144
Tableau XXXVI : résultats des dosages acido-basiques du filtrat par $\text{H}_2\text{SO}_4$	150
Tableau XXXVII : résultats de la séparation du mélange $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Ni}^{\text{II}}-\text{Cr}^{\text{III}}$	161
Tableau XXXVIII : solubilités des nonanoates et décanoates de zinc et de nickel	167
Tableau XXXIX : bilan du suivi des réactions de précipitation des cations du mélange $\text{Zn}^{\text{II}}-\text{Ni}^{\text{II}}$ par $\text{NaC}_{10}$	172
Tableau XXXX : résultats de l'influence du pH initial de la solution sur R(Zn) et E(Ni)	176
Tableau XXXXI : résultats de l'influence du temps de réaction sur R(Zn) et E(Ni)	178

## Résumé

Le traitement des effluents liquides de l'industrie du traitement de surface génère chaque année en France près de 200 000 tonnes de boues d'hydroxydes métalliques qui ne devraient plus être admises en Centre de Stockage de classe I au regard de la loi n° 92-646 du 13 Juillet 1992 sur les déchets ultimes. Ce mémoire propose une alternative à la précipitation globale de métaux : l'utilisation des carboxylates de sodium qui privilégie la valorisation en permettant la mise en place d'opérations de précipitation sélective.

Après avoir étudié la synthèse et le contrôle des réactifs, différents carboxylates métalliques ont été préparés et caractérisés.

Les études de solubilité de ces composés ont permis d'appliquer le principe de la précipitation sélective à différents mélanges de cations métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ ). Cette étude a démontré que l'utilisation des carboxylates de sodium permettait, d'une part d'atteindre des rendements de précipitation des métaux supérieurs à 99,6 % et d'autre part d'obtenir une réelle sélectivité de la précipitation pour les différents mélanges étudiés. Dans chaque cas, les produits obtenus peuvent être valorisés dans l'industrie métallurgiques.

## Abstract

Each year in France, the treatment of liquid waste coming from surface finishing industry generates about 200.000 tons of metallic hydroxide sludge. According to the law 92-646 of 13/07/1992 concerning ultimate waste, these sludge could not be stored in specialized landfill. The purpose of this work is to propose an alternative solution to avoid global precipitation of metals using sodium carboxylates. These reagents allow to perform selective precipitation with a goal of recycling.

At first, preparation and control of carboxylate solutions were studied. Then, different metallic carboxylates were prepared and characterized.

Solubility studies of these metallic compounds showed the feasibility of selective precipitation which was applied to different mixtures of cations ( $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ - $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ - $\text{Ni}^{2+}$ ). The results clearly show that the use of sodium carboxylate solutions led to a rate of precipitation of metals higher than 99.6 % with a real selectivity for all mixtures studied. In each case, the products obtained can be recycled in metallurgical industry.