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

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.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux

Laboratoire de Chimie et Applications

THESE

pour l'obtention du grade de **Docteur de l'Université de Metz** (mention chimie)

présentée par

ZIMMERMANN François

SYNTHESE D'ACIDE AZELAÏQUE A PARTIR D'HUILE VEGETALE POUR LA PRECIPITATION SELECTIVE DE CATIONS METALLIQUES

En partenariat avec l'ADEME et la Région Lorraine

Soutenue le 19 octobre 2005 devant la commission d'examen

Président de jury : F. Lapicque, Directeur de Recherche CNRS (ENSIC Nancy)

Rapporteurs : J. Barrault, Directeur de Recherche CNRS (Université de Poitiers)

J.-C. Bollinger, Professeur (Université de Limoges)

Examinateurs : H. Bewa, Ingénieur ADEME (Angers)

J.-M. Lecuire, Professeur Emérite (Université de Metz)

J.-L. Miéloszynski, Professeur (Université de Metz)

Invités : E. Meux, Maître de Conférences (Université de Metz)
N. Oget, Maître de Conférences (Université de Metz)

INTRODUCTION.....9

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE.....12

ACCÈS AUX ACIDES CARBOXYLIQUES ISSUS DES HUILES VÉGÉTALES EN VUE DE LA PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES MÉTAUX.....12

INTRODUCTION.....13

I. LES HUILES VÉGÉTALES: SOURCES D'ACIDES GRAS 13

A. Contexte réglementaire et production d'huiles végétales 13
B. Utilisations non alimentaires des huiles végétales.....14
C. Composition des huiles végétales.....16
D. Techniques de séparation de la base glycéridique et des corps gras 16
1) Hydrolyse des triglycérides.....16
2) Transestérification ou alcoolyse des triglycérides.....17
E. Les acides gras.....19

II. TECHNIQUES D'OXYDATION DES ACIDES GRAS INSATURÉS: SYNTHÈSE DES ACIDES CARBOXYLIQUES.....22

A. Oxydation par voie indirecte 23
1) Métathèse des acides gras insaturés 23
2) Les intermédiaires époxyde et dihydroxy-.....25
B. Oxydation par voie directe.....29
1) L'ozonolyse.....29
2) Oxydation des acides gras par des oxydants métalliques.....30
3) Oxydation par H2O2 en présence de catalyseurs à base de métaux de transition 31
4) Catalyseur à base de ruthénium.....34
5) Oxydation de la double liaison par NaIO4/RuCl3 37

III. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES ET APPLICATIONS DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET DE LEURS SELS.....40

A. Acides carboxyliques.....40
1) Structure.....40
2) Propriétés physiques des principaux acides mono et dicarboxyliques.....41
3) Propriétés acido-basiques.....43
4) Solubilité dans l'eau et les solvants organiques.....45
5) Utilisations.....46
B. Carboxylates.....46
1) Notion d'amphiphilie.....46
2) Formation de complexes et de composés insolubles - particularité structurale des précipités formés.....47
3) Propriétés thermiques.....49
C. Utilisations des carboxylates.....50

IV. LES CARBOXYLATES DE SODIUM : RÉACTIFS DE PRÉCIPITATION SÉLECTIVE DES MÉTAUX EN SOLUTION AQUEUSE.....54

A. Méthodes de précipitation des métaux en solution.....55
1) Réactifs utilisés industriellement.....55

2) Réactifs étudiés au stade recherche et développement.....59
B. Utilisation des carboxylates pour la précipitation des cations métalliques.....62
1) Extraction des métaux.....62
2) Précipitation sélective des métaux en solution aqueuse par des monocarboxylates linéaires.....63

CONCLUSION.....65

CHAPITRE 2.....67

SYNTHÈSE DE L'ACIDE AZÉLAÏQUE PAR OXYDATION DE L'ACIDE OLÉIQUE 67

INTRODUCTION.....68

I. ESSAIS PRÉLIMINAIRES D'OXYDATIONS PAR NAIO4/RUCL3.....68

A. Tests qualitatifs.....68
B. Cinétique de l'oxydation et contrôle de fin de réaction.....70

II. OXYDATION PAR NAIO4/RUCL3 SANS CCL4.....71

A. Influence des solvants.....72
1) Optimisation sur l'acide oléique.....72
2) Extension à d'autres acides gras.....74
3) Extension à d'autres oléfines.....75
4) Extension à d'autres composés.....75
5) Comparaison de systèmes oxydants.....76
6) Conclusion.....77
B. Emulsion du milieu réactionnel par ultrasons et agent de transfert de phases.....78
1) Principe ultrasonique.....78
2) Détermination de la puissance ultrasonique optimale.....78
3) Recherche d'une oxydation en milieu aqueux ou organique limité.....80
4) Synthèse d'acide azélaïque en milieu aqueux.....81
C. Plan de mélanges et milieu réactionnel 84
1) Principe.....84
2) Mode opératoire.....86
3) Résultats.....86
4) Modèle mathématique et calculs statistiques.....87
5) Validation du modèle.....88
6) Exploitation.....89
D. Conclusion.....93

III. SÉPARATION ET PURIFICATION DES PRODUITS.....94

A. Solubilité des acides azélaïque et pélargonique dans l'eau.....94
B. Produits issus des oxydations de l'acide oléique.....96
1) Purification de l'acide azélaïque issu des oxydations.....96
2) Purification de l'acide pélargonique.....96
3) Discussion sur l'impureté.....97

CONCLUSION 102

MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....104

C. Appareillage....105
1) Les ultrasons....105
2) Appareillages d'analyse....105
D. Protocole de synthèse d'acides carboxyliques par oxydation d'acides gras....106
1) Optimisation préalable de la séparation et récupération des acides azélaïque et pélargonique....106
2) Oxydation d'acides gras par le système NaIO4/RuCl3....108
3) Séparation des acides carboxyliques....108
4) Séparation sous forme d'esters de méthyles....109
E. Caractérisation spectroscopique des produits....109

CHAPITRE 3....112

L'AZÉLATE DE SODIUM, RÉACTIF DE PRÉCIPITATION DES CATIONS MÉTALLIQUES DIVALENTS....112

I. PRÉPARATION ET CONTRÔLE DES SOLUTIONS D'AZÉLATE DE SODIUM....113

A. Préparation de l'azélate de sodium....113
B. Détermination du titre des solutions....113
C. Solubilité de l'azélate de sodium....114

II. SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES AZÉLATES DE CATIONS DIVALENTS....116

A. Description de la précipitation....116
B. Détermination de la stœchiométrie des précipités....117
1) Solubilisation acide des azélates métalliques....117
2) Suivi pHmétrique de la formation de l'azélate de plomb....118
3) Calcul des stœchiométries....119

III. ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE DES PRÉCIPITÉS....121

IV. SOLUBILITÉS ET DIAGRAMMES DE SOLUBILITÉ DES AZÉLATES MÉTALLIQUES DIVALENTS....127

A. Détermination des solubilités des azélates métalliques dans l'eau pure....127
1) Protocole opératoire....127
2) Résultats expérimentaux....127
B. Etablissement des diagrammes de solubilité....129
1) Solubilités absolues et constantes de solubilités....129
2) Diagrammes de solubilités des azélates métalliques en fonction du pH....132
C. Solubilité des azélates métalliques en présence de complexants....134
1) Mode opératoire....134
2) Résultats et discussion....135

V. COMPORTEMENT THERMIQUE DES CARBOXYLATES MÉTALLIQUES DIVALENTS....137

A. Généralités....137
B. Détermination des points de fusion....138
1) Point de fusion des nonanoates métalliques....138
2) Point de fusion des azélates métalliques....139
C. Analyse thermogravimétrique des azélates et nonanoates métalliques....139

1) Développement expérimental....139
2) Exploitation et analyse des résidus solides....141
D. Analyse des gaz issus de la dégradation thermique des carboxylates métalliques : application à Pb(C9)2 et PbAz....143
CONCLUSION....145
CHAPITRE 4....147
APPROCHE DE LA PRÉCIPITATION SÉLECTIVE PAR L'AZÉLATE DE SODIUM 147
INTRODUCTION....148
I. ETUDE DE L'AZÉLATE DE FER TRIVALENT....148
A. Considérations théoriques....148
B. Suivi de la précipitation de feriii par l'azélate de sodium....151
1) Suivi pHmétrique et conductimétrique....151
2) Analyse des précipités formés....153
3) Résultats et discussion....156
C. Précipitation de l'azélate de feriii à pH régulé....159
1) Principe....159
2) Résultats....160
3) Analyse minéralogique des précipités formés....161
D. Propriétés thermiques de l'azélate de fer....161
II. ETUDE DE LA SÉPARATION FEIII-ZNII PAR L'AZÉLATE DE SODIUM 164
A. Introduction....164
B. Dispositif expérimental....165
1) Présentation du plan d'expériences....165
2) Protocole opératoire....168
C. Résultats et discussion....168
1) Résultats....168
2) Discussion....169
D. Optimisation de la séparation FeIII-ZnII....173
E. Conclusion....174
III. APPROCHE DE LA PRÉCIPITATION DE CATIONS MÉTALLIQUES PAR DES MÉLANGES DE CARBOXYLATES....176
A. Etude de la précipitation des métaux par un mélange de nonanoate-décanoate de sodium 176
1) Principe....176
2) Mode opératoire....177
3) Résultats et interprétations....177
4) Evolution d'un mélange de poudres de Pb(C9)2 et Pb(C10)2....179
5) Solubilité des composés formés....180
B. Etude de la précipitation des métaux par un mélange de nonanoate et d'azélate de sodium 181
CONCLUSION....182
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES....183

A. Produits utilisés.....184
B. Analyses des cations par Spectrométrie d'Absorption Atomique.....185
C. Suivis de dosages 186
D. Analyse radiocristallographique.....186
E. Analyse thermique.....186
1) Analyses thermogravimétrique et enthalpique.....187
2) ATG couplée à la spectroscopie Infra-Rouge.....187
3) Pyrolyse flash couplée à un chromatographe en phase gazeuse et à un détecteur de spectrométrie de masse (Py-GC-MS).....187
CONCLUSION GÉNÉRALE.....189
ANNEXES……189
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES……192
RÉSUMÉS……206

Introduction

Le travail développé, soutenu et financé par l'ADEME et la Région Lorraine, s'inscrit dans les thématiques de recherche de deux laboratoires de l'université Paul Verlaine de Metz.

Au Laboratoire d'Electrochimie des Matériaux (LEM), la recherche de protocoles chimiques et électrochimiques pour la gestion des déchets industriels s'est orientée depuis 1999 vers l'utilisation de carboxylates pour la valorisation des métaux contenus dans les effluents industriels liquides.

Au Laboratoire de Chimie et Applications (LCA), la recherche de protocole de valorisation d'huiles végétales, particulièrement dans le cadre du Projet Fédérateur de Recherche VALNA (VALorisation Non Alimentaire) « sciences et procédés agro-alimentaire » mis en place par la région lorraine, a concerné l'utilisation d'huile de colza comme additif pour lubrifiant.

Le monde industriel génère des déchets industriels, nombreux et variés, dans lesquels se concentrent les métaux lourds. Depuis une trentaine d'années, différents gouvernements et organismes ont instauré des normes environnementales pour protéger la qualité des eaux et des sols. Dans le même temps, avec la prise de conscience de la nécessité d'un développement durable, le recours à des énergies renouvelables permet de mieux appréhender l'avenir du développement industriel et de son harmonisation avec l'environnement.

Le but de nos travaux est de produire des acides carboxyliques à partir d'huiles végétales et d'utiliser les carboxylates correspondant pour le traitement les déchets liquides contenant des métaux. Ce mémoire de thèse présente les résultats obtenus sur la recherche des caractéristiques de précipitation et de précipitation sélective des cations métalliques en solution par l'azélate de sodium. Les huiles végétales, après une étape d'hydrolyse des triglycérides et d'oxydation des acides gras insaturés, sont une source renouvelable d'acides carboxyliques. Nos efforts se sont également portés sur la synthèse de l'acide azélaïque par oxydation de l'acide oléique, acide gras majoritaire dans les huiles végétales

Le premier chapitre de ce mémoire constitue une étude bibliographique sur les huiles végétales, leurs techniques d'oxydation pour l'obtention d'acides carboxyliques, les propriétés des acides carboxyliques et des carboxylates. Enfin la description des réactifs précipitants actuels et les potentiels de précipitation et précipitation sélective des métaux par les carboxylates clôturent ce chapitre bibliographique.

Le second chapitre est consacré à la synthèse de l'acide azélaïque à partir d'acide oléique par un système oxydant catalytique à base de ruthénium. L'objectif est de diminuer, voir d'éliminer l'emploi de solvants toxiques dans les étapes du procédé. Le milieu réactionnel des oxydations, la séparation des produits et la purification de l'acide azélaïque sont étudiés.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la synthèse et la caractérisation des azélates métalliques divalents. Après contrôle de la stœchiométrie des précipités, la solubilité des azélates de calcium, cuivre, nickel, plomb et zinc a été déterminée. Les azélates métalliques ont également été caractérisés par diffraction des rayons X et par thermogravimétrie.

Enfin le quatrième chapitre est une approche de la précipitation sélective du fer dans des mélanges Fe^{III}-Zn^{II} par l'azélate de sodium avec une étude préalable de l'azélate de fer. L'étude de la précipitation d'un cation métallique par des mélanges de carboxylates a également été initiée en fin de chapitre en vue d'éviter des étapes de séparation des acides carboxyliques après leur synthèse et devra faire l'objet d'investigations complémentaires.

Chapitre 1 : Bibliographie

Accès aux acides carboxyliques issus des huiles végétales en vue de la précipitation sélective des métaux

Introduction

Les huiles végétales sont en majeure partie constituées de triglycérides. L'hydrolyse de ces triesters d'acide gras conduit à la formation de glycérol et à la libération des acides gras. L'oxydation des acides gras insaturés permet la synthèse d'acides mono- et di-carboxyliques. Ces acides, dont les propriétés seront rappelées, forment, par déprotonation, des carboxylates lesquels peuvent précipiter les cations métalliques en solution. Nous présenterons également dans ce chapitre les principales techniques actuelles de précipitation des métaux.

I. *Les huiles végétales: sources d'acides gras*

A.Contexte réglementaire et production d'huiles végétales

En 1992, année de réforme de la PAC, la CEE a mis en place un régime transitoire pour la production d'oléagineux [1]. Les conditions d'exploitation sont parfois contraignantes pour les exploitants français et européens, notamment avec le gel des surfaces agricoles [2]. Mais les terres mises en jachère sont cultivables à des fins non alimentaires, dynamisant le secteur de l'oléochimie. Depuis 1995, la production d'huiles s'est stabilisée autour d'un million de tonnes par an. Les huiles de colza et de tournesol représentent respectivement 51 % et 35 % de la production française d'huiles végétales. La Figure 1 présente l'évolution de la consommation globale française des huiles végétales par secteur d'utilisation.

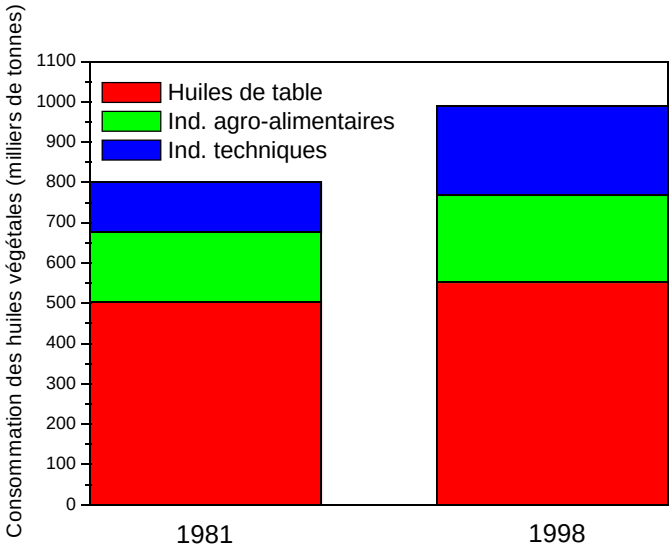


Figure 1: évolution de l'utilisation des huiles végétales en France

La consommation en huiles de table (consommation directe) est pratiquement stable. Néanmoins la consommation en huiles de colza, soja et arachide sous forme d'huiles de table a fortement diminué, remplacée par l'huile de tournesol qui occupe aujourd'hui 57 % de ce marché. Pourtant, dans le même temps, la production d'huile de colza connaît une importante augmentation grâce à des débouchés industriels. Actuellement, un tiers de la production française de colza et plus de 25 % de la totalité des huiles produites sont destinés à des usages non alimentaires.

B.Utilisations non alimentaires des huiles végétales

En 1998, sur les 100 millions de tonnes d'huiles et de graisses produites chaque année dans le monde, 14 millions de tonnes étaient destinées à l'oléochimie [[3]]. L'utilisation industrielle des huiles végétales favorise un développement durable dans la mesure où ces huiles sont :

- ✓ des ressources renouvelables,
- ✓ complètement et rapidement biodégradables (contre 25 à 30 % pour les huiles minérales) [[4]]. Il est à noter que l'huile de colza est considérée comme l'huile végétale ayant la plus forte dégradabilité.
- ✓ non toxiques.

Les huiles végétales peuvent être utilisées soit directement en temps qu'huiles (biocombustible principalement), soit transformées dans la filière lipochimique en scindant les triglycérides des huiles en glycérol et acides gras ou esters. Les acides gras ou esters sont employés comme intermédiaires pour la production de composées lipochimiques dotés de propriétés fonctionnelles. Cette perspective de valorisation touche différents secteurs industriels :

- ✓ les biocarburants [5, 6, 7, 8, 9, 10],
- ✓ les biolubrifiants [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18],
- ✓ les tensioactifs et les détergents [19, 20, 21, 22],
- ✓ les polymères, peintures, colles, enduits et solvants [21**, 22**],
- ✓ la savonnerie, la cosmétique et les parfums [19**, 21, 22**].

Ainsi, en 1998 à la demande du ministère français de l'Agriculture, Rhône Poulenc a ouvert une réflexion sur la stratégie de développement des productions agricoles non alimentaires [23] . Fait marquant, les axes émergents concernent de près la filière oléagineuse. Parmi les oléagineux, l'huile de colza en particulier a fait l'objet d'un programme de recherche mené par le CETIOM (Centre Technique Interprofessionnel des Oléagineux Métropolitains) en collaboration avec l'ONIDOL (Organisation Nationale Interprofessionnelle des Oléagineux) afin d'évaluer ses applications non alimentaires [24].

Le Tableau 1 indique le prix de disponibilité des principales huiles raffinées utilisées en Europe pour les usages non-alimentaires [25].

Huiles raffinées	Coûts indicatifs (en €/kg)
Colza	0,64-0,66
Palme	0,66
Tournesol	0,84
Tournesol oléique	0,99

Tableau 1 : prix indicatifs de commercialisation d'huiles raffinées

Pour la chimie et les biocarburants, les huiles semi-raffinées dites DNS (c'est à dire ayant subi les opérations de Dégommage, de Neutralisation et de lavage-Séchage) sont généralement suffisantes.

C.Composition des huiles végétales

Les huiles végétales sont obtenues par trituration des graines. Le traitement de ces graines riches en huile comprend les étapes suivantes : nettoyage, décorticage, broyage, laminage, cuisson, pression et extraction. Industriellement, au terme de la trituration, l'extraction des huiles est le plus souvent réalisée à l'aide d'hexane.

Après extraction, les huiles végétales se composent essentiellement de triglycérides (98 à 99 %) et dans une faible proportion, de divers composés. Ces derniers sont principalement des constituants lipidiques des cellules, libérés par les processus d'obtention des huiles. Parmi ces constituants mineurs, il est possible de distinguer cinq grandes familles : les composés insaponifiables, les phosphatides, les cérides, les chlorophylles et leurs dérivés, les produits d'altération. Le raffinage des huiles garantit un produit plus résistant à l'oxydation, adapté à l'emploi désiré, débarrassé de ses substances toxiques ou nocives. L'inventaire des constituants ainsi que les techniques de raffinage sont détaillés dans le manuel des corps gras de Karleskind [**[26]**].

.

D.Techniques de séparation de la base glycéridique et des corps gras

Dans les huiles végétales, les acides gras se présentent généralement sous la forme de macromolécules contenant trois groupements esters fonctionnels appelés communément triglycérides (ou triester d'acide gras ou encore triacylglycérols).

La séparation des triglycérides conduit d'une part au glycérol, d'autre part à des acides gras ou à leurs esters. Les deux principales réactions de séparation des triglycérides sont l'hydrolyse et la transestérification.

1)Hydrolyse des triglycérides

Industriellement, les huiles sont fréquemment hydrolysées à la vapeur à 250°C sous des pressions variant entre 20 et 60 bars [**[27]**]. La Figure 2 présente le principe de l'hydrolyse des triglycérides.

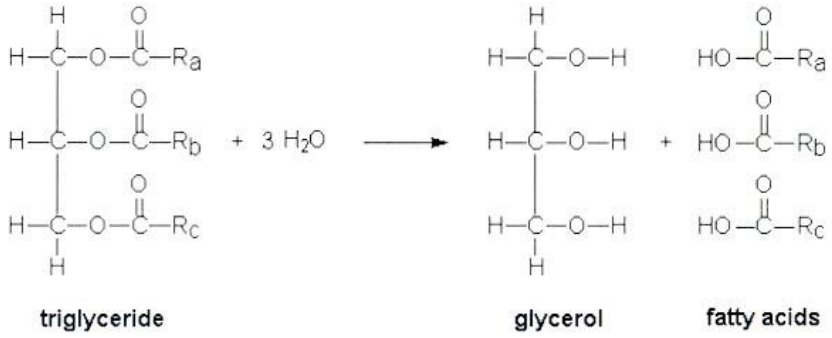


Figure 2 : hydrolyse des triglycérides

L'hydrolyse des triglycérides est favorisée par les acides et les bases. La saponification a marqué historiquement le commencement de la chimie industrielle des graisses par la production des sels d'acide gras ($R\text{-}COO^-$, Na^+), lesquels sont les ingrédients essentiels de la fabrication des savons.

2)Transestérification ou alcoolyse des triglycérides

Pour de nombreuses applications (biodiesel, lubrification, détergence...) [28], les huiles subissent une transestérification afin de séparer les esters de la base glycéridique [29]. Les alcools les plus souvent utilisés pour les réactions de transestérification des triglycérides sont l'éthanol et le méthanol. Dans ce dernier cas, la transestérification est appelée méthanolyse et les chaînes grasses sont libérées sous la forme d'ester de méthyle (Figure 3).

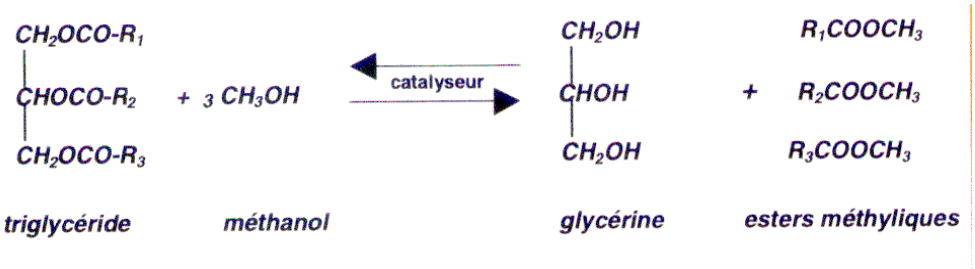


Figure 3 : obtention d'esters méthyliques par méthanolyse

L'historique de la transestérification des huiles pour la production de biodiesel ; les aspects économiques ; techniques et scientifiques ; les compositions des esters de méthyles obtenus en fonction des huiles utilisées ; les caractéristiques des esters de méthyles ainsi que leurs techniques d'obtention sont largement développées dans les revues de Knothe [30] et de Demirbas [31]. Les principales techniques de transestérification (haute température, haute pression, méthanol supercritique, catalyse hétérogène, catalyse enzymatique) sont répertoriées dans l'étude de Dirk E. De Vos et al. [32].

Comme pour l'hydrolyse, cette réaction est généralement catalysée par des acides ou des bases tels que les acides sulfurique, sulfoniques ou chlorhydrique, la soude, la potasse ou les carbonates [5].

La méthanolyse réalisée dans des conditions supercritiques (239°C, 8,1 Mpa) permet, en plus de la rapide et quantitative conversion des triglycérides (15 min, 100 % de conversion), l'estérification des acides gras libres [33, 34, 31].

Dans certains cas, des catalyseurs hétérogènes tels que des acides aminés, des sels métalliques [35] ou des résines échangeuses de cations [36] sont utilisés. Certains auteurs [37, 38] ont largement étudié les réactions catalytiques pour la transformation des triglycérides issus des huiles végétales.

Des études d'alcoolyse et d'hydrolyse se dirigent actuellement vers des réactions enzymatiques [39, 40, 41, 42, 43] et surtout ultrasonique [44, 45]. A titre d'exemple, la transestérification en présence de la lipase *Candida antarctica* (Novozym 435) conduit à 92 % de libération des chaînes grasses en ester de méthyle [46]. La lipase *Candida rugosa* OF360 (Meito Sangyo) conduit à 96 % d'hydrolyse [47]. Ces procédures catalysées par des enzymes ne produisent pas de "réactions parasites". Pour cette raison les lipases peuvent également entrer dans les procédés de raffinage des huiles [48]. Néanmoins, la culture des lipases est excessivement chère pour une production à grande échelle et un procédé en 3 étapes est souvent nécessaire pour conduire à des rendements de conversion élevés.

Par ailleurs, du fait de l'hydrophobie des huiles et afin d'améliorer la miscibilité des phases dans les réactions, des études se sont intéressées à l'importance de l'agitation [49] et de façon plus récente, à la sonochimie. La transestérification assistée par une irradiation ultrasonique à

28 kHz en présence de NaOH 0,5 % massique et d'un ratio molaire méthanol/huile 6/1 [50] conduit à 98 % de conversion des huiles en glycérol et ester de méthyle.
Pour l'hydrolyse, il est toutefois nécessaire d'ajouter un agent émulsifiant. Ainsi, l'hydrolyse assistée par une irradiation ultrasonique à 20 kHz en présence d'ammonium quaternaire (Cétyl triméthyl ammonium bromide (CTAB)) conduit à 99 % de conversion [51]. Les études montrent que le CTAB est l'agent le plus adapté pour la conversion des triglycérides et que l'augmentation de la fréquence ultrasonique n'améliore pas cette conversion [52].

E.Les acides gras

Les techniques chromatographiques et spectrométriques ont mis en évidence la présence de plus de 150 acides gras naturels [53] dont les principaux sont présentés dans l'annexe I.
Les acides gras présentent une chaîne lipophile qui peut être saturée ou non. Dans les huiles, ils ont tous un nombre pair d'atomes de carbone. Le Tableau 2 présente la répartition des principaux acides gras dans des huiles de colza et de tournesol [36].

Variété d'huile	Origine	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	**$C_{18:1}$**	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$	$C_{20:1}$	autres
Colza 0 ou 00 (canola)	Mutation naturelle	4	2	**60**	21	10	1	2
Colza « bas linolénique »	Mutagenèse « mutagenesis »	4	2	**61**	28	3	1	1
Colza oléique	Mutagenèse	4,2	2,2	**80,2**	4,5	5,2	1,8	1,9
Colza oléique	« gene technology »	4,3	1,4	**84,1**	5,2	2,9	0,9	1,2
Tournesol oléique I	Mutagenèse	3	4	**83**	10	-	-	-
Tounesol oléique II	Mutagenèse	3,2	2,4	**92,1**	2,3	-	-	-

Tableau 2 : répartition des acides gras dans différentes variétés d'huiles de colza et de tournesol

L'acide gras majoritaire présent dans les huiles de colza et de tournesol est l'acide oléique. L'acide oléique peut représenter plus de 92 % des acides gras présents dans certaines de ces huiles. L'annexe II résume les étapes de l'obtention d'acide oléique à partir de graines oléagineuses.

Ainsi, l'hydrolyse de variétés d'huiles cultivées en France produit de l'acide oléique technique en présence d'autres acides gras, principalement les acides gras insaturés linoléique C18:2 et linolénique C18:3 (appelés commercialement Oméga 6 et Oméga 3). Une hydrogénation sélective de ces deux acides polyinsaturés conduit à l'acide oléique avec une séléctivité de 92 à 100%. Cependant l'importante quantité de catalyseur (souvent le triéthyle aluminium) et l'actuelle incapacité à le recycler constituent les principaux désavantages de cette hydrogénation sélective [[54]].

Favorisant le recours à des énergies renouvelables, le monde scientifique et industriel propose un panel de plus en plus large d'applications dans lesquelles les huiles végétales peuvent se substituer aux produits issus principalement de la pétrochimie. En effet, les variétés d'huiles produites s'adaptent aux besoins des marchés, certaines mutations ayant conduit à des huiles végétales très riches en acide oléique. L'oxydation de cet acide gras insaturé permet la synthèse d'acides carboxyliques également valorisables. L'inventaire des principales techniques d'oxydation des insaturations C=C des acides gras va maintenant être présenté.

II. *Techniques d'oxydation des acides gras insaturés: synthèse des acides carboxyliques*

La coupure oxydante d'acides gras insaturés issus d'huiles végétales conduit aux acides et diacides carboxyliques. L'acide oléique est l'acide gras majoritaire des huiles végétales et constitue 40 % de tous les acides aliphatiques synthétisés dans la nature [55]. Son oxydation permet l'obtention des acides pélargonique et azélaïque, mode de production bien plus intéressante que la synthèse indépendante de chacun de ces deux acides par voies organiques [56, 57].

L'acide azélaique est utilisé comme matière première dans :

- ✓ la composition des plastifiants ; l'ester d'alcool monohydrique de l'acide azélaique est beaucoup utilisé comme plastifiant monomérique pour les chlorures de polyvinyle, la nitrocellulose, l'éthylcellulose, les résines acétate-butyrate cellulose et pour le caoutchouc synthétique. Les polyesters formés à partir de l'acide azélaique fournissent un plastifiant polymérique de haute qualité,
- ✓ la production de polyesters de type résine alkyde pour les adhésifs, les enduits de papiers et dans la préparation de polyesters pour les résines polyuréthanes,
- ✓ la composition de cosmétiques, de peintures, de bougies, de savons et détergents, mais aussi pour la fabrication de lubrifiants biodégradables.

Les utilisations de l'acide pélargonique sont plus restreintes. Cet acide est parfois considéré comme un simple sous produit de la synthèse de l'acide azélaïque bien qu'il possède quelques applications dans la lubrification [26, 58], la flottation de minerais, les enduits, les huiles synthétiques. Il est également un efficace germicide et fongicide [59].

La production simultanée des acides pélargonique et azélaïque s'effectue par oxydation de l'acide oléique selon 4 voies qui sont toutes applicables à de nombreux acides gras insaturés et oléfines comme le montre la Figure 4.

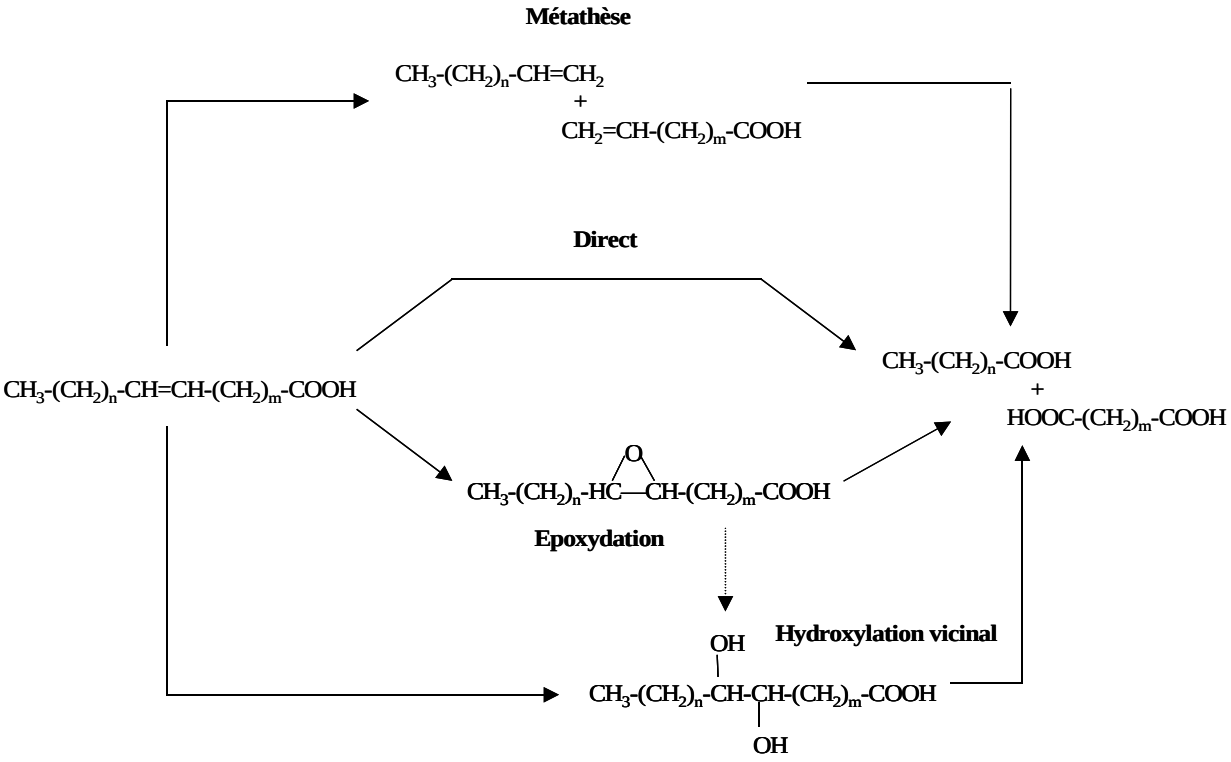


Figure 4 : différentes voies d'oxydation d'acides gras insaturés

L'oxydation directe en une seule étape semble évidemment la voie la plus adaptée. Les voies indirectes sont également développées dans la mesure où elles présentent certains avantages comme la possibilité d'isoler et de purifier certains intermédiaires de réaction.

A.Oxydation par voie indirecte

1)Métathèse des acides gras insaturés

La métathèse des oléfines et d'éthylène à l'aide de complexes métalliques est principalement utilisée dans l'industrie pétrochimique et la chimie des polymères pour la production d'α–oléfines et de polymères insaturés [**60**]. Elle est également applicable aux acides gras et à leurs esters insaturés. A ce titre, elle constitue une perspective intéressante puisque cette technique permet de séparer facilement l'acide gras ω-insaturé de l'α-oléfine (Figure 5 – voie A). Ces composés peuvent être valorisés en l'état ou alors être oxydés en mono et diacides

carboxyliques soit directement en oxydant les doubles liaisons terminales (voie B), soit indirectement par la formation d'acides gras cétoniques (voies C, D et E).

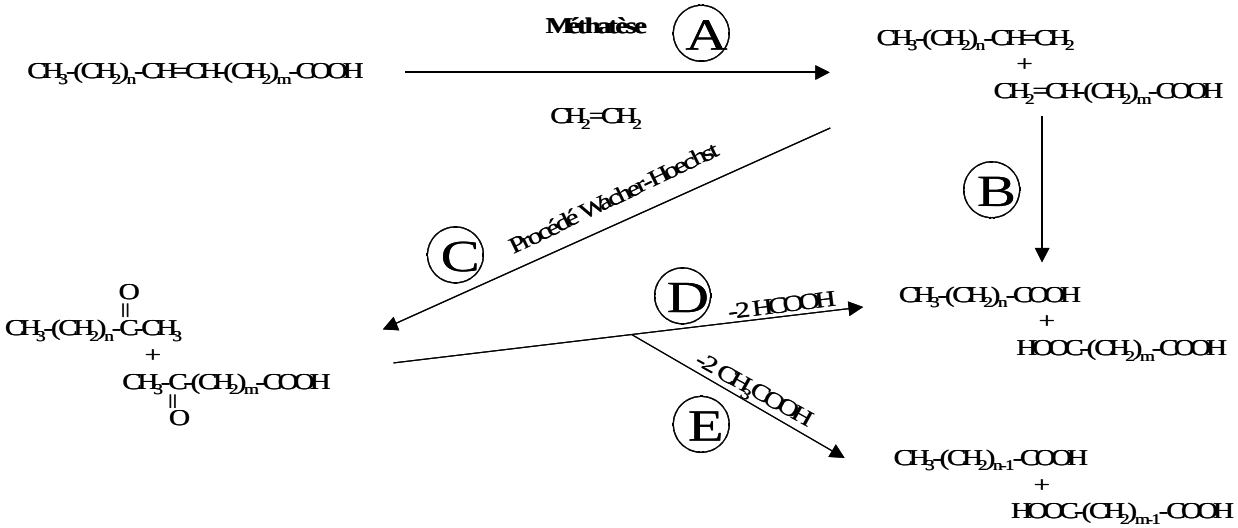


Figure 5: production des acides carboxyliques par métathèse d'acides gras insaturés

La métathèse d'acides gras et d'éthylène (Figure 5 – voie A) peut être réalisée en présence de nombreux catalyseurs à base de molybdène ou de tungstène [**61**], de ruthénium [**62**, **63**] ou rhénium [61**,** **64**] dans des systèmes catalytiques hétérogènes ou homogènes [**65**]. A titre d'exemple, la métathèse de l'oléate de méthyle à l'aide de catalyseurs au rhénium ($Re_2O_7.B_2O_3/Al_2O_3.SiO_2/SnBu_4$ ou $CH_3ReO_3/B_2O_3.Al_2O_3.SiO_2$) produit le déc-9-énoate de methyle et le déc-1-ène avec des rendements supérieurs à 80 %. Le déc-9-énoate de méthyle (noté acide déc-9-énoique ME), obtenu pur à 99 % par simple distillation, est un intermédiaire dans la synthèse de nombreux produits chimiques (prostaglandines, parfums, phéromones, lubrifiants, ...etc), polymères et copolymères (polyesters, polyamines, ...etc). Le déc-1-ène est un intermédiaire important dans la fabrication des polyoléfines, surfactants et lubrifiants.

L'oxydation directe de l'acide gras ω-insaturé (ou son ester méthylique) et de l'α-oléfine issus de la métathèse conduit aux acides carboxyliques (Figure 5 – Voie B). Le Tableau 3 donne quelques rendements de la conversion de l'acide déc-9-énoique (ou de son ester méthylique) en acide azélaïque (ou son ester monométhylique noté acide azélaïque MME) pour différents systèmes oxydants [**66**].

Système catalytique	Réactif	Produit	Rendement
H_2O_2/Re_2O_7	Acide déc-9-énoïque ME	Acide Azélaïque MME	62 %
H_2O_2/ H_2WO_4	Acide déc-9-énoïque ME	Acide Azélaïque MME	40 %
$H_2O_2/ WO_4^{2-}/PO_4^{3-}$/CTP*	Acide déc-9-énoïque ME	Acide Azélaïque MME	33 %
$CH_3COOOH/Ru(acac)_3$	Acide déc-9-énoïque	Acide Azélaïque	83 %

Tableau 3: oxydation d'acides gras ou méthyle ester d'acides gras ω-insaturés par différents systèmes oxydants

* *CTP : Catalyseur par Transfert de Phase*

Re_2O_7 est le catalyseur le plus adapté pour l'oxydation des ω-insaturés avec H_2O_2. Par ailleurs, en présence d'acide peracétique CH_3CO_3H, les catalyseurs au ruthénium sont très efficaces pour l'oxydation des acides gras ω-insaturés.

Le procédé Wacker-Hoechst (Figure 5 – Voie C), utilisé industriellement pour l'oxydation de l'éthylène en acétaldéhyde par le système catalytique $PdCl_2/CuCl_2$ [**67**], est employé pour obtenir des intermédiaires méthyles cétoniques. Cette cétonisation des chaînes grasses est quantitative pour les acides gras de C_{10} à C_{14}.

A leur tour, ces dérivés méthyl cétones peuvent être oxydés en acides et diacides carboxyliques correspondant (Figure 5 – Voie D). Pour autant, l'oxydation des méthyles cétones peut également conduire à des acides de plus courtes chaînes d'un groupement méthylène par perte d'acide acétique (Figure 5 – Voie E).

2)Les intermédiaires époxyde et dihydroxy-

Nous présenterons d'abord brièvement les méthodes de synthèse des époxydes pour se consacrer ensuite à l'obtention des dérivés dihydroxy vicinaux, intermédiaires plus facilement stabilisés.

a)Formation de l'époxyde

L'époxyde, précédemment présenté sur la Figure 4, est obtenu industriellement par de l'acide performique HCOOH [27], mais différentes méthodes ont été décrites utilisant

l'hydropéroxyde de tert-butyle (t-BuOOH), l'acide m-chloroperoxybenzoïque (MCPBA) [68] ou encore H_2O_2 en présence de catalyseurs métalliques. Dans ce dernier cas, les catalyseurs à base de molybdène [55] et tungstène [69] sont particulièrement bien adaptés avec des rendements voisins de 80 %.

Venturello [70] a également développé des péroxocomplexes en présence d'H_2O_2 adaptés à l'époxydation. En présence de tungstène, de phosphate et d'un ammonium quaternaire comme agent de transfert de phase, la formation d'un complexe "phosphato-péroxotungstène ammonium quaternaire" permet des rendements d'époxydation de 71 à 81 % [71]. Pour les époxydations des oléfines terminales, les rendements sont supérieurs à 85 % [72]. L'ouverture de l'époxyde est catalysée par les acides de Bronsted pour conduire au dérivé dihydroxy correspondant [73].

b)Formation d'acides carboxyliques par l'intermédiaire du dihydroxy vicinal

L'intermédiaire dihydroxy, présenté sur la Figure 4, longtemps considéré comme plus difficile à obtenir que l'époxyde (dans la mesure où il est produit via l'époxyde), est néanmoins plus approprié en tant qu'intermédiaire. Ces dernières années, de nombreuses études sur l'hydroxylation vicinale ont conduit à la production quantitative des dérivés dihydroxy, notamment de l'acide 9,10-dihydroxy stéarique (ou de son ester de méthyle), par l'action d'eau oxygénée en présence de catalyseurs métalliques.

i)Synthèse du dihydroxy vicinal

L'oxydation de la double liaison de corps gras en dihydroxy est abondamment décrite dans la littérature. Des dérivés de l'osmium ont souvent été utilisés pour la dihydroxylation d'oléfines. Le tétraoxyde d'osmium [74, 75, 76] a été associé en quantité catalytique à de nombreux cooxydants comme le montre le Tableau 4. Les rendements correspondent à la formation de l'acide 9,10-dihydroxystéarique et sont donnés uniquement lorsque l'acide oléique a été oxydé [77].

Co-oxydant	**Conditions**	**Rendement en acide dihydroxystéarique**
Chlorate de sodium $NaClO_3$	H_2O , 66 h, 100°C	31%
Perchlorate de sodium $NaClO_4$	-	95 %

Hydropéroxyde tert-buthyle t-BuOH	Et_4NOH	70 %
Péroxyde d'hydrogène H_2O_2	Réactif de Milas t-BuOH, 12h, 0°C	60 %

Tableau 4 : oxydation de corps gras en dihydroxy par OsO_4 en présence de divers cooxydants

D'autres co-oxydants tels que l'hexacyanoferrate(III) de potassium $K_3Fe(CN)_6$ [78], l'oxygène, les N-oxydes d'amines (N-oxyde N-méthylemorpholine NMO ou N-oxyde de trimethylamine) [79] ou le périodate de sodium ($NaIO_4$) [80, 81] ont été associés à l'osmium mais l'oxydation d'acide oléique n'a toutefois pas été décrite.

Actuellement, le co-oxydant privilégié en présence de divers catalyseurs métalliques est H_2O_2. Associé à l'acide tungstique en quantité catalytique, l'acide oléique est converti en acide 9,10-dihydroxystéarique avec 86 % de rendement après 6 h de réaction. La conversion peut atteindre 98% à partir de l'alcool oléique mais les produits finaux majoritaires sont alors les acides pélargonique et 9-hydroxynonanoïque. La présence en fin de réaction du dérivé époxyde en faible quantité suggère que ce dernier soit un intermédiaire réactionnel.

Les péroxocomplexes à base de tungstène et molybdène [82] ont une forte activité catalytique. L'hydroxylation des oléfines par WO_4^{2-}/PO_4^{3-}/Aliquat 336 (complexe tétrakis dipéroxotungstophosphate d'ammonium) développé par Venturello conduit à des rendements de formation du dérivé dihydroxy de 71 à 88 % [83].

Des catalyseurs à base de rhénium ont également montré une bonne efficacité dans les réactions d'hydroxylation : la conversion de l'oléate de méthyle par H_2O_2/CH_3ReO_3 est réalisé à 92 % [84].

Les produits de cette étape d'hydroxylation, les acides dihydroxycarboxyliques et particulièrement l'acide 9,10-dihydroxystéarique, peuvent être purifiés par recristallisation dans des solvants polaires tels que l'acétate d'éthyle, l'acétoacétate d'éthyle ou le propan-2-ol). Après deux étapes de recristallisation, un produit pur à 95-98% est obtenu.

ii)Synthèse des acides carboxyliques à partir du dihydroxy vicinal

Le dérivé dihydroxy peut être soit directement oxydé en acides carboxyliques, soit oxydé en aldéhydes, eux mêmes oxydables en acides [**85**]. L'oxydation du dérivé dihydroxy en aldéhyde doit être effectuée sous des conditions douces en utilisant de l'acide périodique HIO_3, du tétraacétate de plomb $Pb(CH_3COO)_4$, MnO_2, un sel de thallium(III), du chlorochromate de pyridinium ou encore O_2 catalysé par Co^{III}. L'aldéhyde obtenu peut alors être oxydé par MnO_4^-, CrO_3, de l'oxyde d'argent ou O_2 mais dans ce dernier cas, la réaction produit également des péracides.

Cependant la technique la plus judicieuse pour le clivage du dérivé dihydroxy en deux acides carboxyliques est à nouveau l'utilisation de systèmes oxydants composés d'H_2O_2 et de catalyseurs métalliques. A titre d'exemple, les rendements de formation de l'ester monométhylique de l'acide azélaïque à partir du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle sont donnés dans le Tableau 5 pour les catalyseurs Re_2O_7 et $RuCl_3$ couplés à H_2O_2 [**86**].

Catalyseurs	Oxydants	Solvants	Conditions	Rdt en acide azélaïque MME
Re_2O_7 1 % mol.	H_2O_2 85 %	CH_3COOH/1,4-dioxane/toluene	90°C, 16 h	78 %
$RuCl_3$ 0,2 % mol.	H_2O_2 35 %	1,2-dichloroéthane	80°C, 2 h $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)_2NBr$	75 %

Tableau 5: clivage du 9,10-dihydroxystéarate de méthyle par H_2O_2 couplé à Re_2O_7 ou $RuCl_3$

A l'issue des réactions de dihydroxylation à l'aide de catalyseurs métalliques, un second catalyseur métallique peut être additionné *in situ* formant un complexe métallique mixte qui permet le clivage de la liaison –(HO)CH-CH(OH)- en acides. Dans le cas de l'oxydation de l'acide oléique par H_2O_2/WO_4^{2-} puis $O_2/Co(Ac)_2$ la formation du complexe $CoW_{12}O_{40}^{6-}$ (structure de Keggin) conduit à un rendement en acide azélaïque de 52,5 %. A l'issue de la première étape, le rendement en acide 9,10-dihydroxystéarique est de 86 % [**87**, **88**].

D'autres exemples d'oxydations de chaînes grasses insaturées seules ou en mélange, par ajout *in situ* de Co^{III}, sont donnés dans le Tableau 6.

Essai	Réactifs	H_2WO_4	temps	N-hydroxy-	$Co(acac)_3$	Tps	Rendement (%)

N°		(mol%)	(h)	phthalimide (mol%)	(mol%)	(h)	
1	Acide oléique	1	2	2,5	1	3	Pélargonique :15 Azélaique : 15
2	Oléate de méthyle	1	2	2,5	1	3	Pélargonique :20 Azélaique MME :19
3	Acide érucique	1,5	2	1,25	1	3	Pélargonique :71 Brassylique : 63
4	Ac. Erucique/Ac. Oléique (1/1)	1	2	2,5	1	3	Pélargonique :56 Azélaique :56 Brassylique (tridecanedioïque) :56

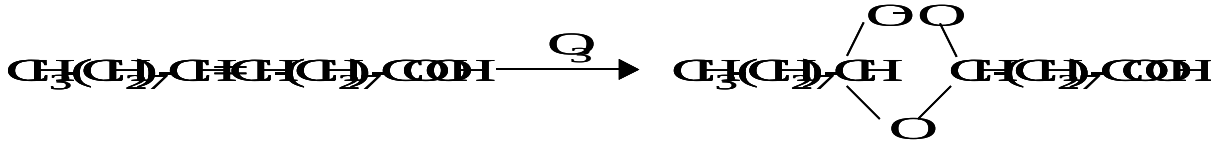
Tableau 6 : rendements d'oxydation de corps gras et de mélanges de corps gras

Les auteurs [89] utilisent H_2O_2/H_2WO_4 et $O_2/Co(acac)_3$ pour oxyder l'acide oléique ou son ester méthylique et obtiennent de faibles rendements (essai 1 et 2). Les rendements d'oxydation de l'acide érucique sont bien meilleurs (essai 3). L'oxydation d'un mélange acide érucique/acide oléique (essai 4) permet d'obtenir un meilleur rendement d'oxydation de l'acide oléique. Les auteurs suggèrent qu'un intermédiaire dérivé de l'acide érucique soit à l'origine de cette amélioration.

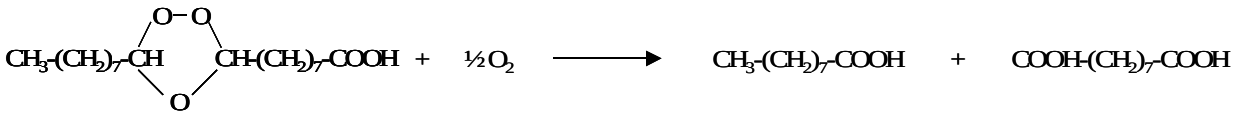
B.Oxydation par voie directe

1)L'ozonolyse

Industriellement, l'acide azélaique est produit majoritairement par ozonolyse d'acide oléique. Lors de cette réaction, un ozonide, intermédiaire de réaction, est formé selon la réaction [90]:



L’oxydation de l’ozonide conduit à l’obtention des 2 acides carboxyliques majoritaires, l’acide pélargonique et l’acide azélaique, selon la réaction :



Dans le cas de dérivés oléiques, ces réactions conduisent à la formation de péroxydes [91-92].

En 1953, un protocole industriel de production de l’acide azélaique (52 %) et pélargonique (40 %) a été mis en application [93]. Blackmore et Szatkowski [94] ont proposé deux autres procédés d’oxydation. Le premier concerne l’oxydation de l’acide oléique où des rendements de 51% en acide azélaique et de 41% en acide pélargonique sont obtenus. Le second concerne l’oxydation de l’oléate de sodium où des rendements de 43% en acide azélaique et 33% en acide pélargonique sont obtenus. Diverses études se sont ensuite succédées offrant différentes variantes (solvants, température, temps de réaction…etc) avec des rendements n’excédant jamais 50% [95, 96].
Un nouveau procédé faisant intervenir un catalyseur hétérogène a été utilisé par Rebrovic [97]. Afin d’augmenter la vitesse de formation des acides carboxyliques, des zéolithes de types X (structure faujasite) sont utilisées. Cependant, les rendements d’obtention ne sont que de 19,1% pour l’acide pélargonique et 23,1% pour l’acide azélaique.

Compte tenu des rendements moyens de production d’acides carboxyliques et de l'importante consommation d'énergie, l’ozonolyse n'est plus véritablement adaptée à l’oxydation des acides gras. De nombreuses études cherchent à trouver des alternatives.

2)Oxydation des acides gras par des oxydants métalliques

Compte tenu de leur prix et de leur toxicité, les oxydants métalliques sont généralement utilisés en quantité catalytique en présence de co-oxydants. Pourtant une ancienne méthode d'oxydation d'acides gras par de l'acide chromique s'est révélée être peu coûteuse grâce à la régénération électrochimique de l'oxydant. L’oxydation de l'acide oléique permet d’obtenir

l'acide azélaïque et l'acide pélargonique avec des rendements de 57 % et 72 % respectivement [98, 99].

La faible toxicité de MnO_4^-, dont Fatiadi [100] a répertorié ses divers emplois, permet d'envisager son utilisation en présence d'agent par transfert de phase [101]. L'oxydation de l'acide oléique par $KMnO_4$ en excès (Oléique/$KMnO_4$ 1/6) produit 87 % d'acide azélaïque [102] .

3)Oxydation par H_2O_2 en présence de catalyseurs à base de métaux de transition

Du point de vue de la chimie verte, l'eau oxygénée est un oxydant idéal. Cependant son utilisation pour l'oxydation de composés à chaîne grasse nécessite la présence de catalyseur. Ces systèmes catalytiques, lorsqu'ils impliquent des espèces minérales chargées comme WO_4^{2-}, peuvent faire intervenir des agents de transfert de phase, en particulier le méthyltrioctylammonium ($[(C_8H_{17})_3NCH_3]^+$ noté Q^+) fréquemment utilisé sous la forme QCl (Aliquat 336), ainsi que des phosphates (Tableau 7).

Corps gras	Catalyseurs	Co-oxydant	Produits	Rendements (en %)
Oléate de méthyle	Re_2O_7	H_2O_2 85%	Acide azélaïque MME Acide pélargonique	52 - (62)* 55 - (52)*
Oléate de méthyle	H_2WO_4	H_2O_2 60%	Acide azélaïque MME Acide pélargonique	48 - (60)* 46 - (50)*
Oléate de méthyle	$WO_4^{2-}/Q^+/PO_4^{3-}$	H_2O_2 60%	Acide azélaïque MME Acide pélargonique	69 - (67)* 65 - (60)*

* *Rendement des acides carboxyliques à partir du 9-10-dihydroxystéarate de méthyle*

Tableau 7: Clivage oxydant de l'oléate de méthyle par H_2O_2 en présence de catalyseurs au rhénium et au tungstène

La présence d'Aliquat 336 et de phosphate en complément du catalyseur au tungstène conduit à la formation d'un complexe tétrakis dipéroxotungstophosphate d'ammonium $Q_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}$ développé par Venturello [**103**, **104**]. Il permet de bons rendements de conversion des composés gras insaturés. Le mécanisme d'oxydation par ces complexes est également proposé par Venturello [**105**].

Turnwald et al. ont étudié l'oxydation de l'acide oléique par ce type de complexes à base de tungstène ou de molybdène en présence d'H_2O_2 comme co-oxydant [59]. Les rendements en acides azélaïque et pélargonique peuvent atteindre 82 % dans le cas de systèmes au molybdène tel que le complexe $MoO(O_2)[C_5H_3N(CO_2)_2](H_2O)$.

Il est à noter que l'acide acétique est fréquemment utilisé dans les oxydations de chaînes grasses en présence d'H_2O_2 parce qu'il rend probable la formation d'acide péracétique selon la réaction [67] : $CH_3CO_2H + H_2O_2 \rightarrow CH_3CO_3H + H_2O$

Cependant l'eau oxygénée se décompose au cours des réactions. Sa dismutation est activée par l'augmentation de la température des réactions et par la présence de catalyseurs [66]. Le Tableau 8 présente les vitesses de décomposition de l'eau oxygénée en fonction des principaux catalyseurs à base de métaux de transition.

Composés	Température (en °C)	Vitesse de décomposition [k]*
$Ru(acac)_3$	20	1100

$Pd(ac)_2$	20	23
$Ir(acac)_3$	80	21
MoO_3	80	10
Nb_2O_5	80	8,5
H_2WO_4	80	3,6
Re_2O_7	80	2,6
aucun	80	1,6

[*] *[k] = nombre de mole d'H_2O_2 décomposé par mole de catalyseur et par heure.*

Tableau 8: Vitesse de décomposition d'H_2O_2 en présence de divers catalyseurs métalliques

Parce qu'ils dismutent très rapidement l'eau oxygénée, les catalyseurs à base de ruthénium sont rarement utilisés pour ce type d'oxydation. En revanche, décomposant plus lentement l'eau oxygénée, les catalyseurs à base de molybdène, tungstène et rhénium [**106**] sont fréquemment utilisés pour l'oxydation de chaînes grasses.

Mais l'inconvénient majeur de ces oxydations est l'emploi d'eau oxygénée à de fortes concentrations (60-85 %). Au niveau industriel, le transport, le stockage et la manipulation d'eau oxygénée à de telles concentrations posent des problèmes de sécurités liés à sa très forte réactivité et aux risques d'emballement des réactions. Pour ces raisons, le projet AGRICE (n° 9501070), en partenariat avec l'ADEME, intitulé « *production d'acide azélaïque et pélargonique par coupure oxydante* », mettant en jeu le système H_2O_2/H_2WO_4 et dont l'objectif était de permettre la construction d'une unité industrielle [**107**], a été réorienté vers la seule étape de dihydroxylation.

Récemment Noyori [**108**, **109**] a proposé un système plus doux utilisant H_2O_2 30 %/Na_2WO_4/Q^+ et permettant l'oxydation d'oléfines, de cyclooléfines mais aussi d'autres composés tels que des alcools, des aldéhydes ou des sulfures. Nous avons testé ce système sur l'acide oléique mais n'avons obtenu que quelques traces d'acides azélaïque (environ 1 %).
L'utilisation du complexe tétrakis dipéroxotungstophosphate en présence d'ammonium quaternaire ($Q_3PW_4O_{24}$) a permis à Venturello d'oxyder l'acide oléique en acides pélargonique (82 %) et azélaïque (79 %) avec de l'eau oxygénée à 40 % [**110**]. Avec une eau oxygénée à 30 %, nous n'avons obtenu qu'un rendement de 13 % en acide azélaïque. Les oxydations de corps gras ne semblent quantitatives qu'à ces concentrations élevées en eau oxygénée.

4)Catalyseur à base de ruthénium

Le ruthénium, moins cher et moins toxique que l'osmium, présente des propriétés oxydantes similaires. Employé en quantité catalytique principalement sous les formes initiales $RuCl_3$ [111, 112] ou RuO_2 [113], il est couplé à des co-oxydants comme $NaIO_4$ [114], NaOCl [115] ou des péracides [116] pour diverses oxydations [117]. L'espèce oxydante RuO_4 est formée *in situ* et l'étape clé de l'oxydation des doubles liaisons C=C est la formation d'un ester perruthénate cyclique [118, 119, 120] présenté sur la Figure 6.

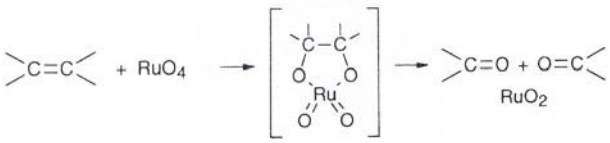


Figure 6 : Oxydation d'une double liaison par RuO_4

Klaas [67] a étudié l'oxydation du oct-1-ène en acide heptanoïque à l'aide d'acide péracétique dans l'hexane. Le Tableau 9 propose les rendements obtenus en fonction des dérivés ruthéniques introduits initialement.

Catalyseur	Rendement en HC_7
-	3 %
Ru-métal	23 %
$Ru(acac)_3$	66 %
Ru-Cluster	74 %
$RuO_2.nH_2O$	70 %
$RuCl_3.nH_2O$	74 %

Tableau 9 : oxydation du oct-1-ène par CH_3COOOH 4,4 eq/Ru-cat. 0,1 % (hexane, 65°C)

Le Tableau 9 montre qu'il est souhaitable d'introduire le catalyseur au ruthénium sous les formes $Ru(acac)_3$, Ru-Cluster, RuO_2 ou $RuCl_3$. Le trichlorure de ruthénium ($RuCl_3$) a été également associé à de l'oxone ($2KHSO_5{\cdot}KHSO_4{\cdot}K_2SO_4$) et $NaHCO_3$, mais cette méthode conduit préférentiellement à l'obtention des aldéhydes [121].

Klaas & al [66] ont également montré qu'un bain d'oxydation contenant le catalyseur $Ru(acac)_3$ peut être recyclé en fin de réaction après distillation de l'acide acétique formé par

consommation du co-oxydant CH_3CO_3H. La Figure 7 illustre le schéma de principe du recyclage. Le Tableau 10 présente les rendements d'oxydation de l'acide undéc-10-énoïque en acide sébacique en fonction du nombre de recyclage du catalyseur.

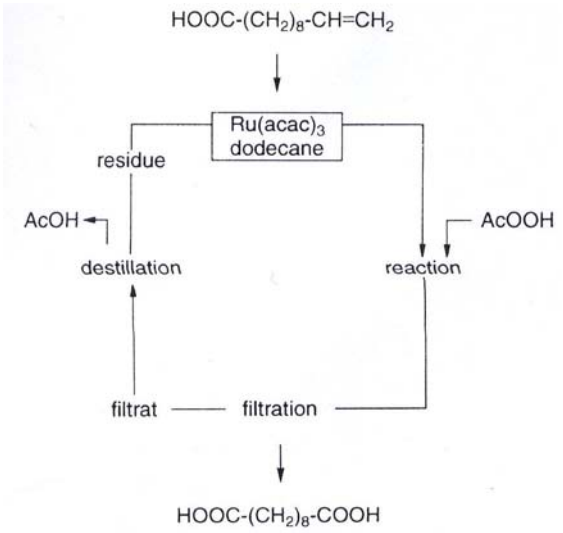


Figure 7 : schéma de recyclage du ruthénium dans l'oxydation d'acides gras

Nb d'essais	1	2	3	4	5	6	7	8	moyenne
Rdt en H_2C_{10}	59 %	81 %	74 %	81 %	75 %	58 %	74 %	80 %	73 %

Tableau 10 : oxydation de l'acide undéc-10-énoïque par recyclage catalytique

Le catalyseur $Ru(acac)_3$ peut être recyclé au moins 8 fois sans qu'une diminution de son efficacité soit constatée.

Enfin, l'acide oléique, son sel de sodium et son ester méthylique sont oxydés en présence de RuO_2, $Ru(acac)_3$ ou $RuCl_3$ couplés avec les co-oxydants NaOCl, $NaIO_4$ ou CH_3CO_3H. Les rendements en acide azélaïque sont donnés dans le Tableau 11 [66, 86]. Les rendements de l'acide pélargonique sont comparables à ceux de l'acide azélaïque.

Réactif	Catalyseur	Co-oxydant	Rdt en acide azélaique

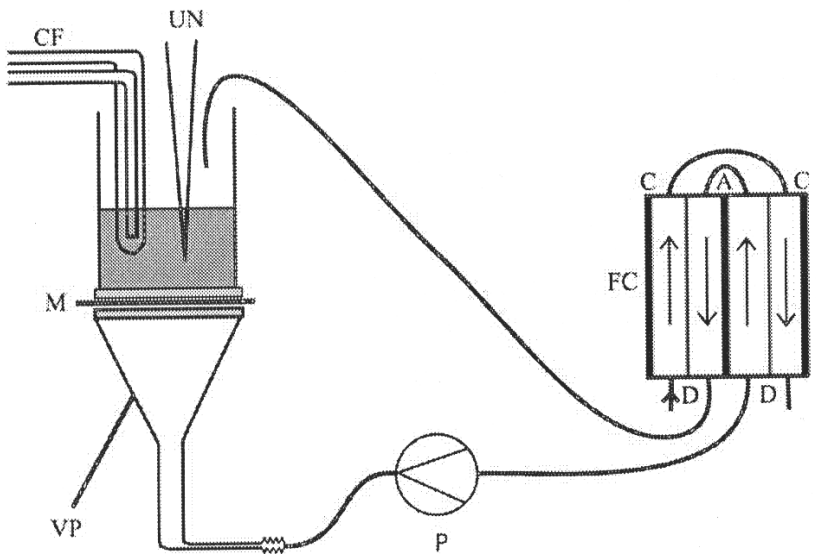
Oléate de sodium	RuO_2	NaOCl	94 %
Oléate de méthyle	RuO_2	NaOCl	84 %
Oléate de méthyle	$Ru(acac)_3$	$NaIO_4$	81 %
Acide oléique	$Ru(acac)_3$	CH_3CO_3H	50 %
Acide oléique	$RuCl_3$	CH_3CO_3H	77 %

Tableau 11 : oxydation de l'acide oléique et de ses dérivés par des catalyseurs à base de ruthénium en présence de différents oxydants

Le Tableau 11 semble indiquer que la nature du dérivé oléique à oxyder ainsi que celle de l'espèce ruthénique introduite jouent un rôle important. Les trois co-oxydants sont en mesure de générer RuO_4 à partir des espèces ruthéniques initiaux. Pour autant, les systèmes faisant intervenir les co-oxydants NaOCl et CH_3CO_3H posent le problème de leurs propres régénérations. En revanche, des études montrent que la régénération du périodate est envisageable.

Les iodates IO_3^- peuvent être oxydés en périodates IO_4^- par voie électrochimique en utilisant une anode d'oxyde de plomb [**122**] ou de diamant [**123**]. Le travail plus récent de Jansen & Blijlevens [**124**] a comparé différents types d'anodes. L'étude montre que l'efficacité est optimale lors de l'utilisation d'une électrode de plomb ou de diamant dopée au bore.

Dans le cas d'oxydation d'oléfines, l'oxydation électrochimique des iodates en périodates s'effectue dans un système relativement complexe. Néanmoins Bäumer & Schäfer [127] ont étudié l'oxydation d'oléate de méthyle par le système IO_4^-/RuO_4 en régénérant les périodates par une électrolyse indirecte. La Figure 8 illustre le principe :



CF : réfrigérant, UN : sonde ultrason, M : membrane, P : pompe, c : cathode, A : anode, D : diaphragme

Figure 8 : oxydation d'oléfines couplée à une cellule de régénération électrochimique du périodate

A l'aide d'une pompe, la solution traverse une membrane avant d'arriver dans la cellule électrochimique où le périodate est régénéré. L'anode utilisée est une électrode PbO_2/Ti, la cathode une électrode de platine, le catholyte une solution d'H_2SO_4 2N. De cette façon, la quantité de périodate régénérée est supérieure à 95%.

5)Oxydation de la double liaison par $NaIO_4/RuCl_3$

Dans ses travaux consacrés à l'époxydation et à la dihydroxylation asymétriques d'oléfines par $NaIO_4/RuCl_3$ [**125**], K.B. Sharpless note que l'addition d'acétonitrile CH_3CN au mélange de solvants CCl_4/H_2O fréquemment utilisé joue un rôle important dans l'activation du catalyseur. La présence d'acétonitrile CH_3CN empêche la formation de certaines espèces insolubles du ruthénium et permet le retour du catalyseur à son état d'oxydation maximum. Sharpless indique également que le tétrachlorure de carbone CCl_4 joue un rôle important.

Il a en outre montré que le système $NaIO_4$ 4,1eq./$RuCl_3$ 2,2% est capable d'oxyder des alcools, des éthers, des dérivés aromatiques et des alcènes [126]. Le mélange des trois solvants H_2O, CH_3CN et CCl_4 dans les proportions 3/2/2 est optimale pour obtenir des rendements supérieurs à 75 % en acides carboxyliques à partir d'alcènes.

Bäumer & Schäfer [127] ont proposé un cycle catalytique de l'oxydation d'oléfines par le système $NaIO_4$/$RuCl_3$ qui est présenté sur la Figure 9.

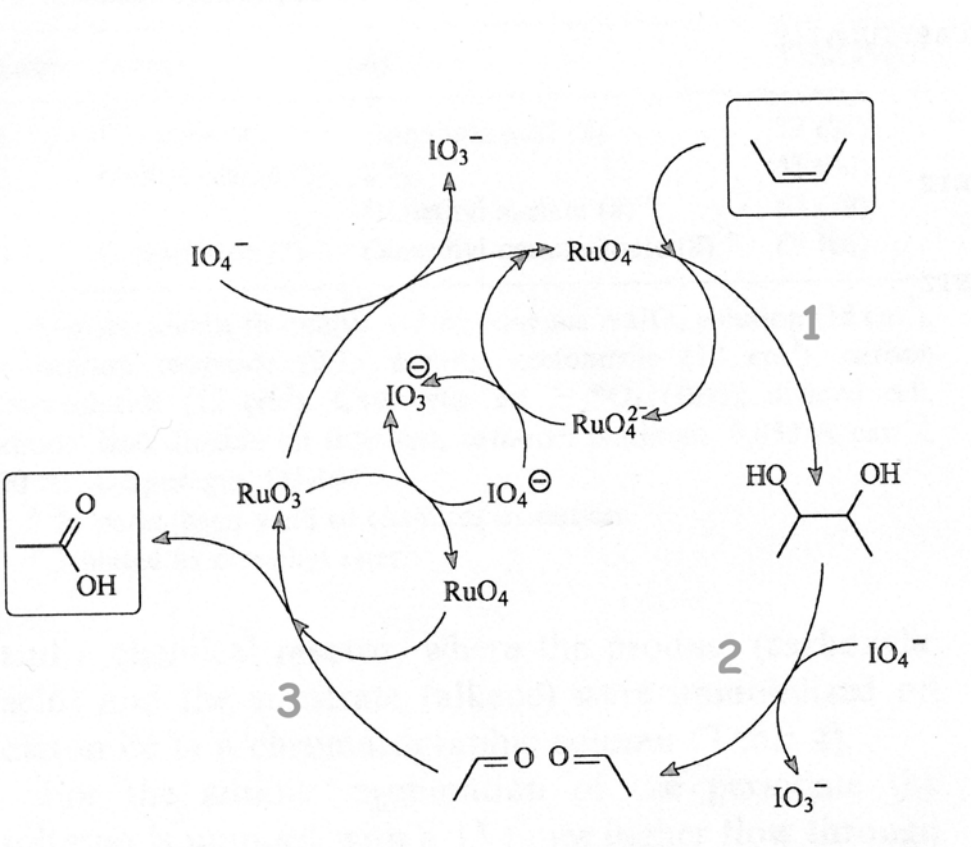


Figure 9 : cycle d'oxydation de l'acide oléique par $NaIO_4$/RuO_4

Trois étapes sont proposées :

1. l'oxydation par RuO_4 de la double liaison en dérivé dihydroxy vicinal,
2. la coupure oxydante par IO_4^-,
3. l'oxydation des aldéhydes formés en acides carboxyliques par deux équivalents de RuO_4.

Afin de régénérer RuO_4 et permettre le cycle catalytique, 4 équivalents de $NaIO_4$ sont nécessaires :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}CH{=}CH\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH + 4\ IO_4^- \xrightarrow{\text{Ru-cat.}} CH_3\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH + HOOC\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH + 4\ IO_3^-$$

Dans le cas de l'oxydation de l'oléate de méthyle par le système oxydant [$NaIO_4$ 4,1eq./$RuCl_3$ 2,2% $H_2O/CH_3CN/CCl_4$ (3/2/2)] mis au point par Sharpless et récemment testé par Bäumer & Schäfer, l'acide pélargonique est produit à 60 % et l'azélate de diméthyle à 78 %.

Bien que le système [$NaIO_4/RuCl_3$ $H_2O/CH_3CN/CCl_4$] semble des plus prometteurs (conditions douces et rapidité d'oxydation, régénération électrochimique du cooxydant, recyclage du catalyseur, rendements supérieurs à 70 %), il souffre d'un inconvénient majeur : l'utilisation de CCl_4, solvant toxique. Depuis 1987, du fait du protocole de Montréal, de ses amendements et de directives européennes [**128**], l'usage de CCl_4 est en déclin et pratiquement prohibé au niveau industriel.

Nous nous proposons d'éliminer le tétrachlorure de carbone du système $NaIO_4/RuCl_3$. Ceci fera l'objet du prochain chapitre où nous présenterons nos travaux. En attendant, la partie suivante de ce chapitre bibliographique s'attachera à la description et aux applications des acides carboxyliques obtenus à partir des acides gras et des carboxylates obtenus par déprotonation des acides carboxyliques.

III. *Propriétés physico-chimiques et applications des acides carboxyliques et de leurs sels*

A.Acides carboxyliques

1)Structure

Les acides carboxyliques sont composés d'une chaîne carbonée linéaire aux extrémités de laquelle se trouvent un ou deux groupements fonctionnels carboxyles –COOH déprotonables. A titre d'exemple, la structure de l'acide azélaïque (acide nonane-1,9-dioïque) [129] est présentée sur la Figure 10.

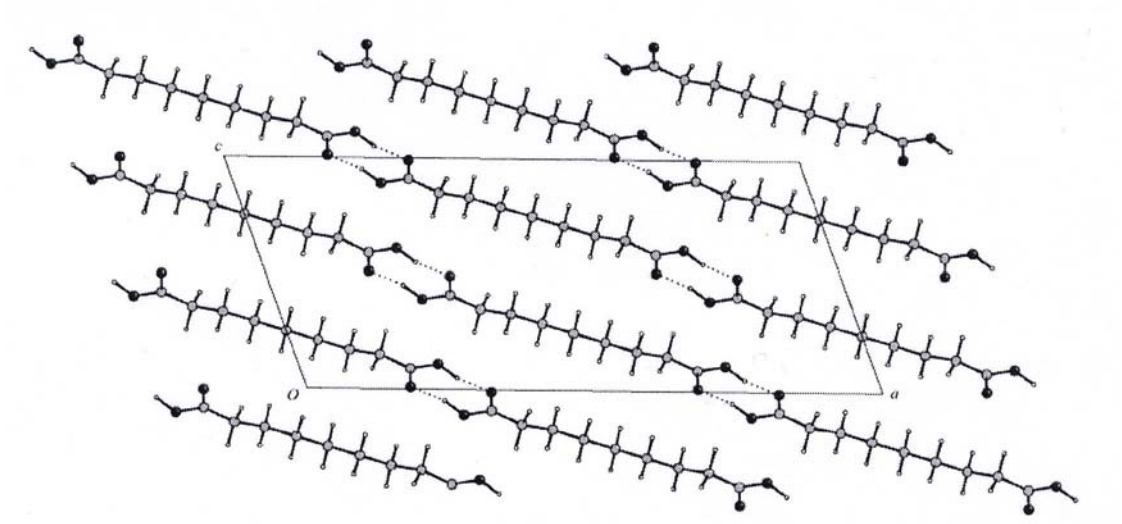


Figure 10 : Structure de l'acide azélaïque (monoclinique C2/c, a=22,622Å, b=4,735 Å, c=9,686 Å, β =110,56°C)

La structure des acides carboxyliques dépend tout particulièrement du nombre de carbone dans les chaînes hydrocarbonées [130]. Les acides dicarboxyliques sont associés sous forme de

polymères contrairement aux acides monocarboxyliques associés sous forme de dimères par chélatation. Dans tous les cas, les liaisons hydrogène sont la cause de ces associations.

2)Propriétés physiques des principaux acides mono et dicarboxyliques

Le Tableau 12 présente quelques propriétés physiques des principaux acides monocarboxyliques.

Nom des acides	**Formule**	**Notation**	**Etat physique**	**Température de fusion (°C)**	**Température d'ébullition (°C)**	**Densité à 20°C**	**Pression de vapeur à 20°C (kPa)**
Butanoïque Butyrique	$C_4H_8O_2$	HC_4	Liquide	-7,9	163,5	0,958	0,112
Pentanoïque Valérique	$C_5H_{10}O_2$	HC_5	Liquide	-34,5	186,5	0,939	-
Hexanoïque Caproïque	$C_6H_{12}O_2$	HC_6	Liquide	-2,2	205,0	0,930	0,024
Heptanoïque Enanthique	$C_7H_{14}O_2$	HC_7	Liquide	-7,5	223,0	0,918	-
Octanoïque Caprylique	$C_8H_{16}O_2$	HC_8	Liquide	16,7	239,7	0,910	-
Nonanoïque Pélargonique	$C_9H_{18}O_2$	HC_9	Liquide	12,5	243,0	0,907	-
Décanoïque Caprique	$C_{10}H_{20}O_2$	HC_{10}	Solide	31,5	270,0	0,893	2,000
Dodécanoïque Laurique	$C_{12}H_{24}O_2$	HC_{12}	Solide	44,0	162,5	0,868	-
Tétradécanoïque Myristique	$C_{14}H_{28}O_2$	HC_{14}	Solide	58,5	250,5	0,844	-
Pentadécanoïque	$C_{15}H_{30}O_2$	HC_{15}	Solide	54,0	257,0	0,842	-
Hexadécanoïque Palmitique	$C_{16}H_{32}O_2$	HC_{16}	Solide	63,5	351,0	0,850	-
Heptadécanoïque Margarique	$C_{17}H_{34}O_2$	HC_{17}	Solide	63	227	0,852	-
Octadécanoïque Stéarique	$C_{18}H_{36}O_2$	HC_{18}	Solide	69,3	361	0,941	-

Tableau 12 : propriétés physiques des acides monocarboxyliques

Les acides monocarboxyliques qui possèdent moins de dix atomes de carbone sont liquides à température ambiante. De masses volumiques inférieures à 1, les acides monocarboxyliques flottent en solution aqueuse ce qui permet leur récupération par décantation pour les liquides et par filtration pour les solides.

Le Tableau 13 présente les propriétés physiques des principaux acides dicarboxyliques.

Nom des acides	**Formule**	**Notation**	**Etat physique**	**Température de fusion (°C)**	**Température d'ébullition (°C)**	**Densité à 20°C**	**Pression de vapeur à 20°C (kPa)**
Succinique Butanedioïque	$C_4H_6O_4$	H_2C_4	Solide	188,0	235,0	1,56	-
Glutarique Pentanedioïque	$C_5H_8O_4$	H_2C_5	Solide	98,0	302,0	1,42	-
Adipique Hexanedioïque	$C_6H_{10}O_4$	H_2C_6	Solide	152,0	337,5	1,36	0,009
Pimélique Heptanedioïque	$C_7H_{12}O_4$	H_2C_7	Solide	105,8	212 à 10mmHg	1,33	
Azélaïque Nonanedioïque	$C_9H_{16}O_4$	H_2Az	Solide	106,5	237 à 15mmHg	1,23	-
Sébacique Décanedioïque	$C_{10}H_{18}O_4$	H_2C_{10}	Solide	132,0	294 à 100mmHg	1,27	-
Dodécanedioïque	$C_{12}H_{22}O_4$	H_2C_{12}	Solide	129,0	245 à 10mmHg	-	-

Tableau 13 : propriétés physiques des acides dicarboxyliques

Les acides dicarboxyliques sont tous solides à température ambiante. Ils sont facilement récupérés en solution aqueuse par filtration.

Que ce soit pour les mono ou diacides, il y a alternance entre les températures de fusion de deux acides carboxyliques pair et impair adjacents. Les acides impairs présentent globalement des températures de fusion inférieures à celles des acides pairs qui résultent de la différence dans l'arrangement des groupes méthyls terminaux.

3)Propriétés acido-basiques

Les acides carboxyliques sont déprotonables par les bases minérales fortes pour donner des carboxylates selon les réactions :

$$CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH + OH^- \rightarrow CH_3\text{-}(CH_2)_n\text{-}COO^- + H_2O$$

$$HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COOH + 2\ OH^- \rightarrow {}^-OOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COO^- + 2\ H_2O$$

Le Tableau 14 présente les pK_a des acides linéaires saturés, que ce soit les mono ou les dicarboxyliques.

	Noms	**Formules**	**pK_a**
Acides monocarboxyliques	Acide acétique	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
Acides dicarboxyliques	Acide éthanedioïque	$HOOCCOOH$	1,25 et 4,27
	Acide propanedioïque	$HOOCCH_2COOH$	2,85 et 5,70
	Acide butanedioïque	$HOOCC_2H_4COOH$	4,21 et 5,64
	Acide pentanedioïque	$HOOCC_3H_6COOH$	4,34 et 5,43
	Acide hexanedioïque	$HOOCC_4H_8COOH$	4,42 et 5,42
	Acide heptanedioïque	$HOOCC_5H_{10}COOH$	4,49 et 5,43
	Acide nonanedioïque	$HOOCC_7H_{14}COOH$	4,55 et 5,42

Tableau 14 : pK_a de différents acides carboxyliques linéaires saturés [132, [131]]

Les pK_a sont proches de 4,9 dans le cas d'acides monocarboxyliques. Les 2 pKa des acides dicarboxyliques sont généralement proches entre eux ce qui explique la déprotonation quasi-simultanée des deux fonctions carboxyliques et limite à de très courtes zones de pH la présence d'espèces de type $HOOC\text{-}(CH_2)_n\text{-}COO^-$ en solution. Toutefois, les différences de pK_a d'un même diacide s'estompent quand la longueur de la chaîne hydrocarbonée augmente. Les

pK_a de tous les acides carboxyliques augmentent peu avec la longueur de chaîne. Cela s'explique par le faible effet inductif donneur des groupes alkyles.

4)Solubilité dans l'eau et les solvants organiques

Les solubilités des acides mono et dicarboxyliques dans l'eau et dans quelques solvants organiques sont présentées dans le Tableau 15 et le Tableau 16 [[132], [133]] :

	Solubilité				
Acides	**Eau, 20°C (g/L)**	**Alcool**	**Ether**	**Acétone**	**Autres solvants**
HC_5	25	soluble	soluble	—	légèrement soluble dans tétrachlorure de carbone
HC_6	9,67	soluble	soluble	—	soluble dans chloroforme
HC_7	2,4	soluble	soluble	soluble	—
HC_8	0,80	soluble	—	—	miscible dans chloroforme et CH_3CN
HC_9	0,284	soluble	soluble	—	soluble dans chloroforme
HC_{10}	0,15	soluble	soluble	très soluble	très soluble dans chloroforme, éther de pétrole, benzène
HC_{12}	0,055	très soluble	très soluble	soluble	Méthanol, éther de pétrole, benzène
HC_{13}	0,033	très soluble	très soluble	soluble	—
HC_{14}	0,020	soluble	légèrement soluble	soluble	—
HC_{15}	0,012	très soluble	soluble	très soluble	—
HC_{16}	0,0073	soluble	soluble	soluble	—
HC_{17}	0,0042	légèrement soluble	soluble	soluble	soluble dans le benzène
HC_{18}	0,0029	légèrement soluble	très soluble	soluble	—

Tableau 15 : solubilité de différents acides monocarboxyliques dans l'eau et dans quelques solvants organiques.

	Solubilité			
Acides	**Eau**	**Alcool**	**Ether**	**Autres solvants**
H_2C_6 adipique	14 g/l à 15°C	très soluble	soluble	Acide acétique
H_2C_7 pimélique	42 g/l à 20°C	soluble	soluble	soluble à chaud dans le benzène

H_2C_8 subérique	6 g/l à 20°C	soluble	légèrement soluble	méthanol
H_2C_9 azélaïque	2 g/l à 20°C	soluble	légèrement soluble	légèrement soluble dans le benzène
H_2C_{10} sébacique	0,1 g/l à 20°C	soluble	soluble	-

Tableau 16: solubilités de différents acides dicarboxyliques dans l'eau et dans quelques solvants organiques

La solubilité dans l'eau des acides linéaires saturés est fonction de la longueur de la chaîne carbonée et du nombre de fonctions carboxyliques. Plus la chaîne hydrocarbonée est longue, plus la solubilité dans l'eau diminue. A longueur de chaîne identique, les diacides sont plus solubles dans l'eau que les mono. De plus, la déprotonation d'un acide carboxylique peu soluble dans l'eau mène à la formation de l'anion carboxylate, plus soluble. La plupart des acides carboxyliques sont solubles dans plusieurs solvants organiques.

5)Utilisations

Les acides carboxyliques sont principalement utilisés en lubrification ainsi que pour des produits pharmaceutiques et cosmétiques [130]. A titre d'exemple, l'acide azélaïque a des propriétés anti-inflammatoires et antibactériennes et est utilisé dans certains traitements médicaux [**134**, **135**, **136**]. Mais les applications des acides carboxyliques que l'on peut trouver dans de nombreuses références sont bien souvent ceux de leurs sels ou d'autres dérivés, l'acide n'étant qu'une matière première subissant des transformations fonctionnelles au cours des procédés de fabrication.

B.Carboxylates

1)Notion d'amphiphilie

Dans la structure des carboxylates de sodium ou de potassium, notés R-COONa ou R-COOK, la chaîne carbonée R confère à ces composés un caractère lipophile ou hydrophobe. Le groupement COO^- est hydrophile car il favorise les liaisons hydrogène. Ce type de molécule

est dit amphiphile. En fonction de la concentration de ces molécules, ce caractère amphiphile conduit à la formation de micelles cylindriques, d'empilements hexagonaux, de cylindres ou de structures lamellaires représentés sur la Figure 11.

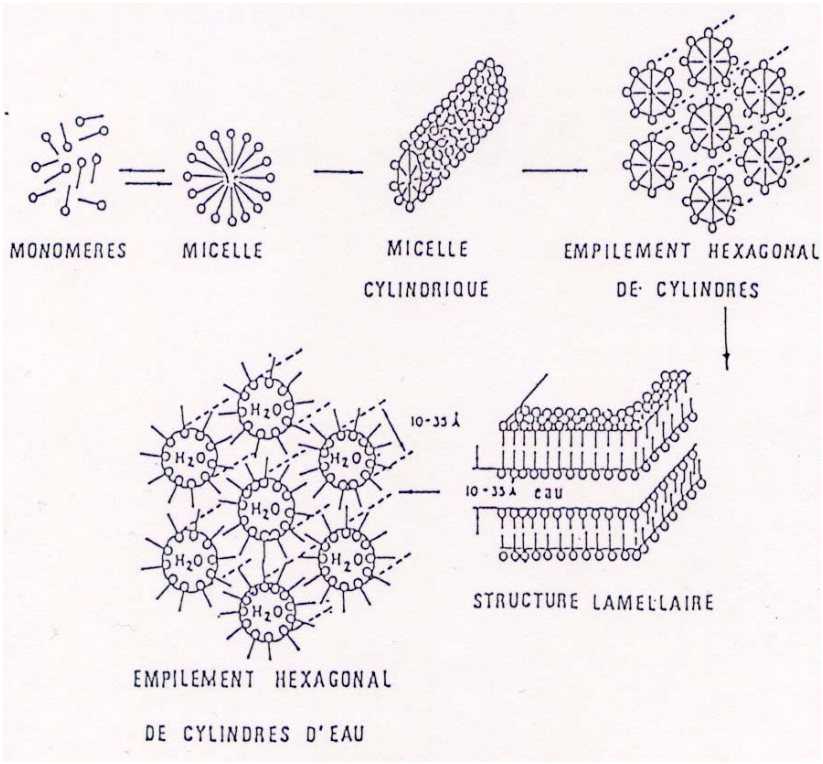


Figure 11 : modélisation de différentes structures micellaires [137].

Les carboxylates de sodium ou de potassium possédant un nombre d'atomes de carbone supérieur ou égal à douze, sont communément appelés des savons.

2)Formation de complexes et de composés insolubles - particularité structurale des précipités formés

Lorsqu'ils sont présents à des concentrations relativement faibles, les carboxylates forment des complexes en solution avec de nombreux cations, principalement avec ceux issus des éléments alcalins et alcalino-terreux. Les constantes de formation des complexes d'azélate de sodium, magnésium et calcium ont été déterminées en solution aqueuse à 25°C **[**[138]**]**.

En fonction des constantes de solubilités, les carboxylates peuvent former des sels, généralement peu solubles avec les cations métalliques, selon la réaction représentée ci-dessous pour le cas d'un monocarboxylate **[**[139]**]** :

$$M^{n+} + n\ C_x^- \rightarrow M(C_x)_n$$

Cette réaction peut être mise à profit pour la précipitation d'une multitude de cations métalliques mono, di et trivalents. Toutefois il semblerait que certains carboxylates de métaux divalents contiennent des molécules d'eau dans leur structure. Les composés formés par réaction entre un sel d'acétate de cobalt tétrahydraté et des carboxylates de potassium conduisent à des précipités de mono et dicarboxylates de diaquacobalt de stœchiométries [[140]] :

$Co\{CH_3(CH_2)_{x-2}COO)\}_2(H_2O)_2$ noté plus simplement $Co(C_x)_2, 2H_2O$ avec x = 12 à 22

Et $Co\{OOC(CH_2)_nCOO)\}(H_2O)_2$ avec n= 6 à 16 [[141]].

De même, les réactions entre un sel d'acétate de manganèse tétrahydraté et les acides butanedioïque, pentanedioïque et hexanedioïque conduisent à la formation respective des composés : $Mn(OOC(CH_2)_2COO)(H_2O)_2$, $Mn(OOC(CH_2)_3COO)(H_2O)$ et $Mn(OOC(CH_2)_4COO)(H_2O)$ [[142]], [[143]]. La formation d'heptanedioate de manganèse conduit à un précipité sans molécule d'eau de formule $Mn(OOC(CH_2)_5COO)$ [[144]].

Dans le cas de la précipitation de tous les dicarboxylates de cuivre étudiés, les composés obtenus sont de la forme : $Cu(OOC(CH_2)_xCOO)$ avec x = 0 à 8 [[145]], pouvant toutefois donner des complexes insolubles polymériques de la forme : $\{Cu(dicarboxylate)\}_n$ [[146]], [[147]]

Par ailleurs, certains cations trivalents peuvent former des composés dont un ou deux ions carboxylates sont substitués par des hydroxydes. Ainsi, l'aluminium peut donner trois composés, un carboxylate d'aluminium et deux hydroxy-carboxylates :

$Al(RCOO)_3$ $Al(RCOO)_2(OH)$ $Al(RCOO)(OH)_2$

De même, la réaction entre l'octadécanoate (ou stéarate) de sodium et un sel de chrome (III) **[148]** ne conduit pas à la formation de l'octadécanoate de chrome(III) $Cr[CH_3\text{-}(CH_2)_{16}\text{-}COO]_3$, mais au mélange suivant :

HC_{18} $Cr(C_{18})_2(OH)$ $Cr(C_{18})(OH)_2$

Enfin, l'espèce prédominante dans les solutions fraîchement formées de versatate de fer (III) (2-méthyl-2-éthyl-heptanoate de fer) est le complexe dimérique $(Fe(OH)V_2)_2$ mis en évidence par spectroscopie infrarouge [149].

3)Propriétés thermiques

De nombreuses études concernant la décomposition thermique des carboxylates par analyse thermogravimétrique, analyse enthalpique différentielle, chromatographie en phase gazeuse ou spectrométrie de masse ont permis de déterminer les produits intermédiaires, la nature des gaz formés lors de la dégradation thermique des carboxylates métalliques ainsi que les produits finaux.

Le stade de décomposition de ces 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.

Les composés étudiés sont des monocarboxylates de sodium [150, 151], potassium **[150, 151]**, calcium [150**, 151**], cobalt [152], chrome (III) [153], fer (III) [151, 154], mercure [155], nickel [156], plomb [157], zinc [151] et cuivre [158]. La dégradation thermique de tels composés se produit généralement en une à trois étapes. La littérature indique que les produits de décomposition sont majoritairement CO_2, CO, H_2O, des carbonates et des cétones qui elles-mêmes se décomposent en CO et CO_2. Les produits finaux contenant les métaux sont récupérés sous forme d'oxyde, de carbonate ou de métal.

A titre d'exemple, les 3 étapes de décomposition de carbonates de chrome noté $Cr(OOCR)_3$ avec R = $C_{11}H_{23}$, $C_{15}H_{31}$, $C_{17}H_{35}$ et $C_{21}H_{43}$ sont les suivantes :

- ✓ 1ère étape entre 210 et 350°C :

$4\ Cr(OOCR)_3 \rightarrow 2\ CrO(OOCR) + [Cr(OOCR)_2]_2O + 3\ R_2C{=}O + 3\ CO_2$

- ✓ 2ème étape dans la même zone de température : $R_2C{=}O \rightarrow CO_2 + H_2O$

- ✓ 3ème étape au-dessus de 380°C :

$2\ CrO(OOCR) + [Cr(OOCR)_2]_2O \rightarrow 2\ Cr_2O_3 + + 3\ R_2C{=}O + 3\ CO_2$

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

C.Utilisations des carboxylates

Les carboxylates ont trouvé de multiples applications qui mettent à profit les propriétés physico-chimiques dues à leur structure. La principale concerne les produits tensioactifs ou agents de surface. Les savons sont les plus anciens agents tensioactifs connus et utilisés **[137]**. Le Tableau VIII rassemble les applications industrielles des carboxylates.

Industries concernées	Utilisations	Applications	Composés employés	Réf.
Cosmétique	émulsionnants, épaississants, surgraissants, stabilisateurs de mousse	shampoings, bains moussants, crèmes, laits de beauté, démaquillants, produits de rasage	stéarates de sodium, de potassium ou de triéthanolammonium	**[26]**
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	**[26]**
Pharmaceutique	antiseptiques, antibactériens, lubrifiants	fabrication de dentifrice pommades formulation de suppositoires	oléate de cuivre et de zinc, acides nonanoïque et laurique undécylénate de zinc, stéarate, laurate et oléate de glycérol	**[139]** **[130]**
Produits ménagers	détergents	élimination des taches, produits vaisselles	oléate de magnésium et de nickel, naphténate de nickel	**[139]**
Traitement de surface	inhibiteurs de corrosion	protection des métaux	heptanoate de fer(III), heptanoate de cuivre(II), monocarboxylates de plomb à chaînes linéaires aliphatiques	**[154]** **[158]** **[159]** **[160]**
Chimique	collecteurs	Flottation des minerais	laurate, tridécanoate, undécanoate et myristate de potassium, oléate de sodium, stéarate de sodium laurate de sodium	**[161]** **[162]** **[163]** **[164]** **[165, 166]**

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	**[139, 26]**
Chimique	lubrifiants, stabilisants thermiques, plastifiants, catalyseurs, antistatiques	additifs pour les matières plastiques	stéarates de calcium, de plomb, de magnésium et de zinc, acide stéarique, stéarate de sodium stéarate de calcium, savons de type baryum-cadmium stéarates de calcium et de plomb, dérivés des acides caproïque et laurique	**[139]** **[[167]]** **[26]** **[26]**
	lubrifiants	graisses	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	**[139]**

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

La description des propriétés spécifiques des acides carboxyliques et des carboxylates met en évidence certaines particularités de ces composés. Leur structure, par les différences de comportement du (des) groupement(s) fonctionnel(s) et de la chaîne carbonée à l'intérieur d'une même molécule, sont à l'origine de leurs nombreux domaines d'applications. De part leur propriété acido-basique, les carboxylates formés en solution possèdent un ou plusieurs site(s) nucléophile(s) capables de « piéger » les cations. Cette propriété peut être mise à profit

pour la précipitation des cations métalliques en solution. Un grand nombre d’études a déjà été mené sur des composés capables de précipiter les métaux en solution, certains sont d'ailleurs largement utilisés industriellement. Le paragraphe suivant s’attachera à recenser les principales techniques de précipitation, leurs avantages, leurs inconvénients et l’apport des carboxylates en tant que réactif de précipitation.

IV. *Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des métaux en solution aqueuse*

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. Les déchets liquides présentent des caractéristiques très variables en ce qui concerne leurs teneurs en métaux lourds. Ils peuvent également contenir d'autres composés minéraux et/ou organiques eux-mêmes sources de pollution. Il n'est par conséquent pas possible de tracer le profil type d'un effluent contenant des métaux.

Par ailleurs, les protocoles de traitement doivent 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 **[**[168]]. Le Tableau 17 regroupe les normes de rejet pour différents métaux et autres polluants.

	Cr^{VI}	Cr^{III}	Cd	Ni	Cu	Zn	Fe	Al	Pb	Sn	MT
Critères de rejet (mg/L)	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
Critères de rejet (mg/L)	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

DCO = demande chimique en oxygène HT = hydrocarbures totaux

Tableau 17 : normes de rejet françaises relatives aux ateliers de traitement de surface

La difficulté à gérer les déchets liquides résulte en premier lieu de la multitude des sources de rejets. En effet, les métaux sont quasiment omniprésents dans les effluents liquides issus de l'activité industrielle. La diversité de ces métaux, leur toxicité et la complexité des mécanismes chimiques dans lesquels ils sont impliqués, sont à l'origine des préoccupations en

matière de protection de l'environnement. Depuis les années 70, les réglementations ont contribué au développement de diverses techniques d'élimination et/ou de récupération des métaux. La précipitation est basée sur des mécanismes physico-chimiques de transfert d'un cation métallique en solution vers une phase solide **[169]**, 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 la formation de 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 d'être attrayants d'un point de vue économique.

Cette partie sera consacrée à un état de l'art synthétique 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. Dans ce cadre, un développement particulier sera consacré aux carboxylates.

A.Méthodes de précipitation des métaux en solution

1)Réactifs utilisés industriellement

Les cations métalliques concernés par les traitements industriels sont principalement Ag^{+}, Al^{3+}, Ba^{2+}, Ca^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, Zn^{2+} **[169, 170, 171]**.

La technique la plus couramment utilisée pour la récupération des métaux en solution est la précipitation par les hydroxydes. Elle permet la neutralisation de l'acidité libre d'un effluent et la précipitation d'hydroxydes métalliques $M(OH)_n$ peu solubles. Les études d'optimisation de la précipitation de différents cations métalliques tels que Zn^{2+} **[172]**, Ni^{2+} **[175]**, Pb^{2+} et Fe^{3+} **[173]** permettent d'améliorer les procédés de traitement. Les agents de précipitation les plus couramment utilisés sont la soude NaOH (483 €/tonne) ou la chaux $Ca(OH)_2$ (110 €/tonne) **[174]**. En plus d'être un réactif peu coûteux, la chaux conduit généralement à des boues d'hydroxydes plus compactes et donc plus facilement récupérables **[169]**.

Une autre technique utilisée industriellement est la précipitation des métaux par les carbonates. La précipitation des carbonates métalliques est réalisée dans une gamme de pH (comprise entre 8 et 9) pour laquelle la forme hydrogéno-carbonate HCO_3^- est prédominante, empêchant ainsi la redissolution des métaux amphotères liée au milieu beaucoup trop alcalin. Les carbonates métalliques ont une meilleure cristallinité que les hydroxydes, si bien que leur récupération, par filtration ou par décantation, est plus aisée. Toutefois, il apparaît que la solubilité des carbonates est très nettement supérieure à celle des hydroxydes.

Le caractère amphotère des hydroxydes et carbonates métalliques peut nécessiter plusieurs étapes de traitement à des pH différents de manière à éliminer la totalité des métaux en solution. De plus, des agents complexants tels que l'EDTA ou l'ammoniaque peuvent être présents dans les effluents industriels, en particulier dans les bains usagés de traitement de surface. Ces complexants déplacent les équilibres de solubilité et augmentent ainsi la concentration en espèce métallique soluble. A titre d'exemple, la Figure 12 représente les courbes de solubilité conditionnelle de l'hydroxyde de zinc en fonction du pH, en présence ou non d'ammoniaque et ce pour différentes concentrations en ligand.

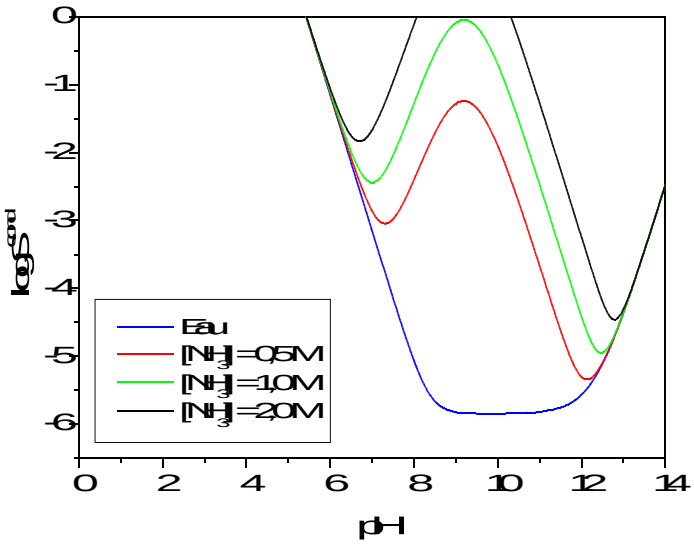


Figure 12 : solubilité conditionnelle de $Zn(OH)_2$ en présence et absence du ligand NH_3

Afin d'améliorer la précipitation des métaux, il est nécessaire de diminuer la teneur en agents complexants ou de les détruire. Un pré-traitement est alors requis en utilisant par exemple l'ozone, l'hypochlorite de sodium ou d'autres agents oxydants **[**[175]**]**. La précipitation aux hydroxydes et aux carbonates n'est bien souvent utilisée qu'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.

La présence des agents complexants ainsi que les normes de rejet réglementaire de plus en plus draconiennes sont à l'origine d'un intérêt pour les réactifs soufrés du fait de la très faible solubilité des sulfures métalliques. Le réactif de précipitation le plus couramment utilisé est l'hydrogéno-sulfure de sodium NaHS. Il présente l'avantage de déstabiliser de nombreux complexes métalliques selon la réaction :

$$2\ M(L)_x^{n+} + n\ S^{2-} \rightarrow M_2S_h + 2xL \qquad (n = 1, 2)$$

Il est donc possible de récupérer les métaux contenus dans un effluent, même en présence d'agents complexants minéraux ou organiques. De plus, les sulfures métalliques sont des composés très stables. La Figure 13 représente la solubilité conditionnelle comparée des hydroxydes, carbonates et sulfures de zinc.

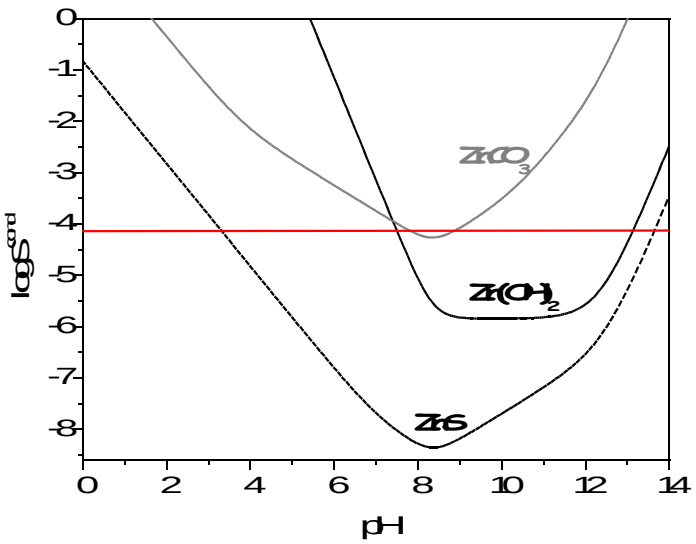


Figure 13 : solubilité conditionnelle de $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ et ZnS

La ligne rouge tracée sur la Figure 13 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, d'un point de vue théorique, 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 restreinte (de 7,8 à 8,9).
Malgré la grande stabilité des sulfures métalliques, la précipitation par les sulfures minéraux reste peu employée au niveau industriel principalement pour trois raisons. La première concerne le précipité obtenu qui correspond à une suspension colloïdale à laquelle il est nécessaire d'additionner des coagulants-floculants afin de faciliter l'agrégation des sulfures et leur récupération. La seconde concerne le coût relativement élevé de ces agents de précipitation. Enfin, la toxicité des sulfures présente un risque qui nécessite des conditions de stockage très particulières. Pour ces raisons, les sulfures ne sont destinés qu'à un emploi de finition.
La combinaison de la chaux et de sulfures permet la précipitation de tous les métaux lourds contenus dans un effluent, palliant 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 **[176]**.

Néanmoins, les volumes importants de boues générés ainsi que les opérations de séchage ne permettent pas d'envisager le recyclage des boues d'hydroxydes et sulfures métalliques ainsi formées. Elles n'ont pas de valeur commerciale ni de réemplois industriels possibles, si bien qu'elles sont destinées à être stockées en centre de stockage pour déchets ultimes.

La très grande stabilité des composés métalliques soufrés est à l'origine du développement de composés organiques sulfurés dont les deux principaux sont présentés dans le Tableau 18.

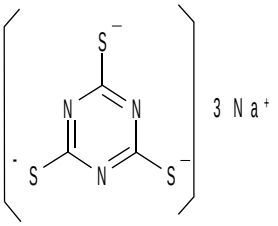
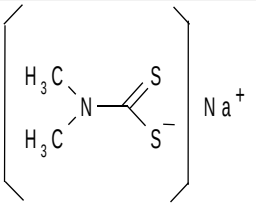
Composé	Formule et réactivité avec les cations métalliques	Avantages	Inconvénients	Divers
trimercapto-s-triazine (TMT 15) [177, 178, 179, 180, 181, 182]	 $Na_3C_3N_3S_3$ $2\ (C_3N_3S_3)^{3-} + 3\ M^{2+} \rightarrow M_3(C_3N_3S_3)_2$	Solubilités comparables à celles des sulfures métalliques [183] Réactif considéré comme non dangereux vis-à-vis de la réglementation des transports Abattement en métaux lourds satisfaisant aux normes de rejet	Fortement déconseillé de le mettre au contact d'agents oxydants et/ou d'acides Nécessité de réaliser une pré-neutralisation des bains acides [184] Emploi limité aux cations métalliques monovalents et divalents Nécessité de détruire les agents complexants avant ajout. Cher : 4,75€/kg [174]	Liquide jaune très soluble dans l'eau de pH 12-13 Fabriquée par la société Degussa
Diméthyl dithio carbamate de sodium (SDTC ou HMP-2000)	 $NaC_3H_6NS_2$ [185, 186] $M^{n+} + n\ C_3H_6NS_2^- \rightarrow M(C_3H_6NS_2)_n$	Utilisations dans de nombreux domaines : pesticides [187], fongicides [188], flottation de composés sulfurés [189]. Récupération de métaux contenus dans des déchets liquides acides [190, 191].	Réactif très cher Toxique Pas efficace pour des pH inférieurs à 4. Nécessité d'avoir recours à l'emploi de coagulants [192, 193]	Commercialisé par les laboratoires Buckman

Tableau 18 : abattement des métaux par les composés organiques sulfurés

2)Réactifs étudiés au stade recherche et développement

a)<u>Polysulfures</u>

Les polysulfures forment avec les cations métalliques des sulfures métalliques insolubles selon la réaction [194] : $M^{2+} + S_x^{2-} \rightarrow MS + (x-1)\ S^{\circ}\downarrow$

En plus du pouvoir précipitant qui conduit à la formation de sulfures métalliques insolubles, les polysulfures possèdent un pouvoir réducteur qui peut être utile pour le traitement d'effluents contenant des oxydants tels que le chrome hexavalent. E. Meux **[195]** a étudié la synthèse de solutions de polysulfures, la forme S_4^{2-} étant décrite comme l'espèce la plus stable. Le mode d'obtention le plus simple met à profit le phénomène de dismutation du soufre élémentaire en milieu alcalin selon la réaction primaire **[196]:**

$$2\,(x+1)\,S° + 6\,OH^- \rightarrow 2\,S_x^{2-} + S_2O_3^{2-} + 3\,H_2O$$

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 de la chaux $Ca(OH)_2$.

De plus, les dernières recherches **[197]** ont montré que les polysulfures pouvaient être employés pour la précipitation sélective de métaux contenus dans des effluents industriels liquides (séparation d'un mélange Fe^{2+}-Zn^{2+}). Les polysulfures en tant que réactif de précipitation sélective ont fait l'objet d'un développement expérimental au stade pilote au CREED (Véolia Environnement), mais les teneurs en soufre dans les gâteaux de sulfures métalliques sont trop importantes pour envisager une valorisation.

b)Composés organiques

Les composés organiques développés au stade recherche en vue de l'abattement des métaux sont présentés dans le Tableau 19.

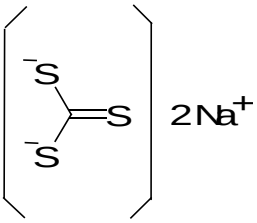
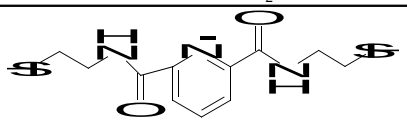
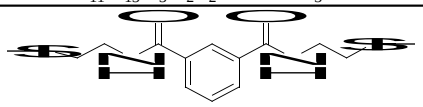
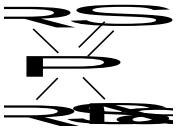
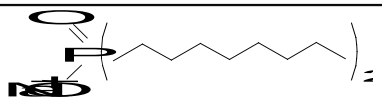
Composé	Formule et réactivité avec les cations métalliques	Avantages	Divers
Thiocarbonate de sodium (Thio-Red)	 Na_2CS_3, nH_2O $M^{2+} + CS_3^{2-} \rightarrow MCS_3$ $\rightarrow MS + CS_2$	Faibles teneurs résiduelles en métaux **inconvénients** : Instabilité des thiocarbonates métalliques [198] Décomposition en sulfures métalliques et en disulfure de carbone Inflammable et toxique [199]	fabriqué et commercialisé par la société ETUS **[200]**. liquide orange-rouge pH 12
2,6-pyridinediamidoéthanethiol (DTPY ou PyDET) [201]	 $C_{11}H_{15}N_3O_2S_2$ $C_{11}H_{15}N_3O_2S_2 + M^{2+} + 2\ H_2O \rightarrow$ $C_{11}H_{13}N_3O_2S_2M + 2\ H_3O^+$	Stabilité des précipités formés sur une large gamme de pH Teneurs résiduelles en métaux après traitement : 0,094 ppm pour Hg^{2+}, 0,050 ppm pour Pb^{2+} , Cd^{2+} et Cu^{2+}	-
1,3-benzènediamidoéthanethiol ($BDETH_2$) [202]	 192 $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2$ $C_{12}H_{16}N_2O_2S_2 + M^{2+} + 2$ $H_2O \rightarrow C_{12}H_{14}N_2O_2S_2M + 2\ H_3O^+$	Teneurs résiduelles en métaux après traitement : 0,05 ppm pour Pb^{2+}, 0,02 ppm pour Hg^{2+} , 0,009 ppm pour le Fe^{2+} et 0,001 ppm pour Mn^{2+} [203]	Commercialisé sous le nom de MetX
diisobutyldithiophosphinate de sodium ou bis(2-méthyl-propyl)dithiophosphinate de sodium	 $Cd^{2+} + 2\ R_2P(S)S^- \rightarrow [R_2P(S)S]_2Cd$ Avec $R = -C_4H_{10}$	Récupération du cadmium sans co-précipiter les autres métaux	Solution jaune claire de pH légèrement alcalin [204]
di-(n-octyl) phosphinate de sodium (NaL) [205]	 $NaC_{16}H_{34}O_2P$ $Pb^{2+} + 2\ L^- \rightarrow PbL_2$	Récupération du plomb	-

Tableau 19 : composés organiques développés au stade de recherche en vue de l'abattement des métaux

B.Utilisation des carboxylates pour la précipitation des cations métalliques

1)Extraction des métaux

Plusieurs travaux de recherche montrent l'efficacité de l'acide laurique (dodécanoïque) **[[206]]** et de l'acide versatique (acide 2-méthyle 2-éthyle 1-heptanoïque) **[[207]]** combinés à d'autres substances organiques, pour l'extraction liquide/liquide de métaux.

Des travaux originaux développés par Maen M. Husen et al. **[[208]]** consistent en la récupération du plomb en solution par précipitation en utilisant le décanoate de sodium (ou caprate de sodium) noté NaC_{10}, selon la réaction :

$$Pb^{2+} + 2\ C_{10}^{-} \rightarrow Pb(C_{10})_2$$

Pour une concentration en Pb^{2+} de 1,45 g/L, le pourcentage d'élimination du plomb est de 99,5 ± 0,2 % et la perte en caprate de 0,8 ± 0,3 %. L'influence du pH ainsi que la présence d'espèces telles que Ca^{2+}, Cl^- et NO_3^- ont été étudiées. Seule la diminution de pH affecte le rendement d'élimination du plomb.
De plus, les auteurs montrent la possibilité de régénérer l'acide décanoïque par ajout de HNO_3 au précipité de décanoate de plomb $Pb(C_{10})_2$. L'acide décanoïque HC_{10}, moins dense que l'eau, est facilement récupérable par filtration ou par flottation. Dans le cas où l'acide carboxylique est liquide (chaîne carbonée inférieure à 10), plusieurs techniques supplémentaires peuvent être mises en œuvre pour sa récupération : l'extraction par électrodialyse **[[209]]**, la séparation par pervaporation **[[210]]** (deux procédés membranaires) et la récupération par le tributylphosphate (TBP) **[[211]]**.

Notons également la possibilité d'extraire les métaux lourds (Zn, Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Hg, Mn) par des acides gras insaturés. En effet, Siska [[212]] a développé un procédé à l'aide d'acide oléique, lequel peut être régénéré en fin de traitement.

2)Précipitation sélective des métaux en solution aqueuse par des monocarboxylates linéaires

Tout récemment Jurkiewicz [213] a étudié la séparation de zinc et de cadmium par flottation en présence d'hydroxydes ferrique et d'aluminium à l'aide de trois surfactants : le laurate de sodium, le stéarate de sodium et le Tween 80 (polyoxyéthylène sorbitan monooléate).

Les travaux entrepris au LEM depuis 1999 par Franck Peneliau [214, 215] concernant l'étude de la précipitation des cations métalliques par 3 monocarboxylates de sodium : l'heptanoate de sodium (NaC_7), le nonanoate de sodium (NaC_9) et le décanoate de sodium (NaC_{10}) ont montré que les carboxylates permettent une récupération sélective des métaux en solution par formation de carboxylates métalliques insolubles, en particulier pour les réactifs de départ NaC_9 et NaC_{10}.

La précipitation sélective par le nonanoate de sodium (NaC_9), appliquée au cas du mélange Fe^{III}-Zn^{II}, à un pH initial de 1,5, conduit d'une part à la récupération de 99,9 % du fer initialement présent, sous la forme de $Fe(C_9)_3$ ou d'hydroxycarboxylates de fer (III), d'autre part à une solution de zinc valorisable.
Le gâteau de nonanoate de fer (III) peut subir deux types de traitement afin de faciliter sa valorisation : un traitement hydrométallurgique par action de la soude (formation d'(hydr)oxyde de fer et d'une solution de nonanoate de sodium pouvant être recyclée dans le procédé) ou bien un traitement thermique (ou pyrométallurgique). Dans ce dernier cas, le carboxylate est sacrifié au profit d'un mélange d'oxydes de fer (Fe_2O_3 et Fe_3O_4) cristallisé et éventuellement valorisable en sidérurgie.

Enfin, le protocole développé dans le cas du mélange fer-zinc a été étendu au cas de mélanges fer-nickel-chrome. Le nonanoate de sodium est également capable de précipiter sélectivement le fer(III) des cations Ni^{2+} et Cr^{3+}. Cela ouvre des perspectives du fait de la forte valeur marchande de ces deux métaux.

Le procédé de séparation par précipitation sélective par le décanoate de sodium (NaC_{10}) a été appliqué au cas du mélange Zn^{II}-Ni^{II}. 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 $Zn(C_{10})_2$, d'autre part à une solution de nickel.

Par ailleurs, il est également 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 de repreneur potentiel. Le gâteau de décanoate de zinc (II) peut quant à lui subir une lixiviation acide par action de l'acide sulfurique, conduisant à une solution de sulfate de zinc et à la formation de l'acide décanoïque qui, réintroduit dans une solution de soude, conduit à la régénération du décanoate de sodium.

Conclusion

L'emploi des réactifs de précipitation vise soit un abattement global des métaux en vue de leur stockage en centre spécialisé, 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, en particulier les sulfures. Ils représentent une part nettement moins importante du marché de la récupération des métaux en solution en raison des contraintes liées à leur toxicité 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).

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 des teneurs résiduelles en métaux théoriquement inférieures aux normes de rejet, mais les effets du pH, de la présence de ligands et d'autres métaux ne permettent pas toujours d'atteindre ces objectifs.

Par ailleurs, la sélectivité n'est jamais recherchée (à l'exception des polysulfures), ce qui limite grandement les possibilités de valorisation. Les recherches s'efforcent de mettre au point de nouveaux réactifs permettant de précipiter les métaux sous une forme plus stable (principalement des composés à base de soufre), d'autant que les contraintes réglementaires, du point de vue des normes de rejet et de stockage, deviennent de plus en plus sévères. Mais ce constat est en contradiction avec la politique annoncée qui a pour objectif d'encourager au maximum la valorisation-matière.

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. C'est la raison pour laquelle le LEM a orienté ses travaux 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.

Dans cette optique de valorisation matière, nous nous proposons dans les chapitres III et IV d'étudier les phénomènes de précipitation (sélective ou non) des cations métalliques par l'azélate de sodium. A l'heure actuelle, ce réactif n'a jamais été étudié en tant que précipitant, contrairement au nonanoate (ou pélargonate) de sodium également issu de l'oxydation de l'acide oléique.

Ce chapitre bibliographique a également mis en évidence la forte disponibilité de l'acide oléique dans les huiles de colza et de tournesol ainsi que l'intérêt et l'efficacité des systèmes catalytiques à base de métaux de transition pour l'oxydation des insaturations des chaînes grasses. Parmi ces derniers, le système $NaIO_4/RuCl_3$ a retenu notre attention puisqu'il permet une oxydation rapide, des rendements satisfaisants et la régénération électrochimique du périodate. De plus, le mélange initial de solvants $H_2O/CH_3CN/CCl_4$ semble évolutif, en particulier l'élimination de CCl_4 pour des considérations environnementales. Dans le chapitre II qui va suivre, nous proposons de synthétiser l'acide azélaïque par oxydation de l'acide oléique avec le système oxydant $NaIO_4/RuCl_3$.

Chapitre 2

Synthèse de l'acide azélaïque par oxydation de l'acide oléique

Introduction

L'acide gras majoritaire dans le type d'huile visée (colza, tournesol) étant l'acide oléique, notre étude d'oxydation portera directement sur cet acide afin d'accéder à l'acide azélaïque.
A l'issue du chapitre bibliographique, il est apparu que le système oxydant $NaIO_4/RuCl_3$ présente de nombreux avantages. Cependant, ce système tel qu'il est proposé, fait intervenir le solvant tétrachlorure de carbone. Il convient d'éliminer ou de remplacer ce solvant toxique. Dans un premier temps, nous tenterons de substituer ce solvant et dans un second temps, nous étudierons l'influence d'une irradiation ultrasonique en présence ou non d'émulsifiant. Des oxydations en milieu aqueux seront également envisagées.
La séparation, la purification et la nature des produits issus des oxydations sont présentées et discutées en dernière partie. Les méthodes expérimentales sont situées à la fin du chapitre.

I. *Essais préliminaires d'oxydations par $NaIO_4/RuCl_3$*

Dans tous les essais effectués, la quantité de périodate sera invariante et égale à 4,1 équivalents dans la mesure où elle représente la quantité stœchiométrique (plus un léger excès de 0,1 éq.) nécessaire à l'oxydation de l'acide oléique en acides azélaïque et pélargonique.

A.Tests qualitatifs

Au cours de ces premiers tests, de l'acide oléique technique 75 % est utilisé et l'efficacité des oxydations est évaluée par le taux de conversion de l'acide oléique. Le taux de conversion de l'acide oléique correspond au clivage oxydant de la double liaison noté par la disparition des protons éthyléniques en RMN ^1H.
Les paramètres modifiés par rapport aux conditions de Sharpless sont:

- ✓ la quantité de catalyseur,
- ✓ l'absence de tétrachlorure de carbone et/ou d'acétonitrile,
- ✓ l'augmentation du temps de réaction,
- ✓ l'augmentation de la température,
- ✓ l'utilisation d'ultrasons.

Certains essais réalisés sont présentés de façon synthétique dans le Tableau 20.

Essai n°	% $RuCl_3$	Temps	T (°C)	Ratio des solvants			Conversion oléique
				H_2O	CH_3CN	CCl_4	
1	0,5 %	23 h	15 °C	3	2	2	**72 %**
2	1 %	70 h	15 °C	3	2	2	**76 %**
3	1,5 %	70 h	15 °C	3	2	2	**89 %**
4	2,2 %	2 h	15 °C	3	2	2	**100 %**
5	2,2 %	20 h	80 °C	1	-	-	**50 %**
6	2,2 %	6 j	80 °C	1	-	-	**85 %**
7	2,2 %	5 j	65 °C	9	1	-	**90 %**
8))) *	2,2 %	4 h	50 °C	9	1	-	**87 %** *

Tableau 20 : bilan des oxydations réalisées avec de l'acide oléique technique

* L*'essai 8 est réalisé sous ultrasons :* ***)))***

Les essais 1, 2, 3 et 4 montrent que la quantité de catalyseur optimisée par Sharpless permet une conversion totale de l'acide oléique (essai 4) et qu'une diminution de cette quantité conduit à une oxydation partielle de l'acide oléique dans des temps beaucoup plus longs (essais 1, 2, et 3).

Les essais 5 et 6 correspondent à des oxydations en milieu aqueux. Les résultats montrent que l'oxydation de l'acide oléique est possible en l'absence de solvants organiques mais nécessite des températures de travail plus élevées et des durées d'oxydation beaucoup plus longues. Il faut en effet plusieurs jours pour atteindre un taux de conversion de 85 % de l'acide oléique à 80°C. Dans l'essai 7, de l'acétonitrile (10% en volume du mélange de solvant) est ajouté au système, ce qui permet de diminuer la température tout en améliorant la conversion de l'acide oléique. Enfin, bien que l'essai 8 n'ait été réalisé que dans une cuve à ultrasons, on note une

diminution importante du temps et de la température de réaction pour un taux de conversion sensiblement identique à l'essai 7.

L'ensemble de ces essais indique que les réactions d'oxydation de l'acide oléique par le système $NaIO_4/RuCl_3$ sont sensibles au pourcentage de ruthénium, au temps de réaction, aux cosolvants, à la présence d'ultrasons et à la température. Pour la suite de notre étude, toutes les oxydations se feront à température ambiante et le pourcentage de ruthénium restera égale à 2,2 %. La suite de ce chapitre sera essentiellement consacrée à l'influence des cosolvants et des ultrasons.
En fin de réaction, il a été constaté que la coloration des milieux réactionnels des essais est identique, à l'exception de l'essai 4. Cette constatation a permis de déterminer un moyen simple d'estimer la fin de la réaction.

B.Cinétique de l'oxydation et contrôle de fin de réaction

La vitesse d'oxydation de la double liaison d'acide oléique pur dans les conditions de Sharpless est suivie en RMN ^1H par la disparition du signal à 5,2 ppm caractéristique des protons éthyléniques. Au bout de 4 h 30 min de réaction, plus aucun signal des protons éthyléniques n'est perceptible.
Dans le même temps, la couleur de la solution, jusqu'alors noire, devient jaune vif. Au contact de $NaIO_4$, $RuCl_3$ est oxydé en RuO_4 jaune-orangé lequel va constamment oxyder la double liaison de l'acide oléique, le ruthénium retournant à des états d'oxydation inférieurs de couleur brun foncé-noir. Ainsi au cours de l'oxydation, la solution est noirâtre (Figure 14 a). Lorsque l'acide oléique est totalement oxydé, le ruthénium reste sous la forme RuO_4 et la solution évolue vers une coloration jaune persistante (Figure 14 b).





Figure 14 a : acide oléique en cours d'oxydation **b : conversion totale de l'acide oléique**

Dans la suite de l'étude, les temps de réaction indiqués sont ceux de fin de réaction correspondant à l'apparition de la coloration jaune. Le temps est alors noté et la réaction est poursuivie pendant 15 min. Toutes les oxydations seront maintenant réalisées à partir d'acide oléique pur (99 %, Sigma).

II. *Oxydation par $NaIO_4/RuCl_3$ sans CCl_4*

Différents auteurs ont tenté, parfois avec succès, de substituer le tétrachlorure de carbone par d'autres solvants. Le choix des solvants est assez réduit dans la mesure où RuO_4 est un oxydant vigoureux. Dans des réactions de dihydroxylation, Shing et Tam [**216**] ont testé l'acétone, le chloroforme et l'acétate d'éthyle.

Dans le cas d'oxydations d'oléfines, Bäumer & Schäfer [127] montrent sur l'oxydation du déc-1-ène que le remplacement de CCl_4 par d'autres solvants chlorés ($CHCl_3$, CH_2Cl_2) se traduit par une diminution du rendement en acide carboxylique synthétisé (Tableau 21).

Réactif	Produit	CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
1-décène	Acide nonanoïque	81 %	48 %	64 %

Tableau 21 : rendement d'oxydation d'un alcène en fonction du solvant chloré

Ces mêmes auteurs utilisent alors un mélange H_2O/CH_3CN/AcOH en présence d'ultrasons ou de support poreux et l'applique à l'oxydation de l'oléate de méthyle (Tableau 22) avec ou sans régénération électrochimique.

Produit	Réactifs	$H_2O/CH_3CN/CCl_4$		Ultrasons $H_2O/CH_3CN/AcOH$		Diatomite $H_2O/CH_3CN/AcOH$	
		Sans régén.	Avec régén.	Sans régén.	Avec régén.	Sans régén.	Avec régén.
Oléate de méthyle	Acide Pélargonique	60 %	51 %	74 %	65 %	63 %	59 %
	Azélate de diméthyle	78 %	62 %	72 %	57 %	66 %	61 %

Tableau 22 : oxydation de l'oléate de méthyle par $NaIO_4/RuCl_3$ avec ou sans régénération électrochimique

Lorsque les ions périodates sont régénérés au cours de la réaction, les rendements diminuent mais restent intéressants. L'élimination de CCl_4 pour l'oxydation de l'oléate de méthyle peut être compensée par des ultrasons ou un support poreux.
Ces résultats nous ont amenés à rechercher des conditions opératoires plus performantes pour l'oxydation d'acide oléique.

A.Influence des solvants

1)Optimisation sur l'acide oléique

Le Tableau 23 présente les rendements en acide azélaïque obtenus dans le cas de différents rapports et mélanges de solvants.

Essai n°	Temps de réaction	cosolvants	ratio	Rendements d'acide azélaïque (%) *
1	4 h 30	H_2O/MeCN/CCl_4	3/2/2	70
2	6 h30	H_2O/MeCN	3/2	66
3	7 h 30	H_2O/MeCN	3/1	43
4	7 h 30	H_2O/AcOEt	3/2	46
5	4 h	H_2O/MeCN/AcOEt	3/1/3	67
6	2 h	H_2O/MeCN/AcOEt	3/2/2	73
7	4 h30	H_2O/MeCN/Acétone	3/2/2	69
8	48 h	H_2O/MeCN/Cyclohexane	3/2/2	71

Tableau 23: Oxydation de l'acide oléique par $NaIO_4$ 4,1 eq/$RuCl_3$ 2,2 % en présence de différents solvants

* *rendements de l'acide azélaïque pur isolé selon le mode opératoire décrit dans la partie expérimentale située en fin de chapitre.*

Lors des diverses oxydations d'oléfines réalisées par Sharpless dans les conditions $NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% (H_2O/CH_3CN/CCl_4 3/2/2) à température ambiante, le temps de réaction est de 2 heures [126]. En appliquant ce temps, la conversion de l'acide oléique est au maximum de 80 % (Tableau 23 essai 1). L'oxydation de l'acide oléique est terminée après 4 h 30 min. L'acide azélaïque isolé et purifié est obtenu avec un rendement de 70 %.

Si l'oxydation est réalisée sans CCl_4, le temps de réaction est plus long et le rendement diminue légèrement (essai 2). Une diminution plus accentuée du rendement est également observée lorsque la proportion de MeCN est moindre (essai 3). L'essai 4 montre que l'acétonitrile peut être remplacé par d'autres solvants mais les rendements sont plus faibles. Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse décrite par Sharpless, l'acétonitrile évite l'inactivation catalytique en empêchant la précipitation de RuO_2 [126]. Quant à CCl_4, Sharpless notait le rôle important, mais cela ne semble pas réellement être confirmé.
Les essais 5 à 8 indiquent que la substitution de CCl_4 par l'acétate d'éthyle, l'acétone ou le cyclohexane est envisageable. Le ratio 3/2/2 est le plus performant quel que soit le solvant (AcOEt, Acétone, cyclohexane). Cependant, compte tenu des temps de réaction et des rendements en acide azélaïque, c'est le mélange de solvants H_2O/MeCN/AcOEt en proportion 3/2/2 qui apparaît être le meilleur système de cosolvant (essai 6).

Avec une prise d'essai 10 fois plus importante (10 mmoles d'acide oléique), la réaction d'oxydation par [$NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% H_2O/MeCN/AcOEt (3/2/2)] est également terminée en 2 heures et le rendement en acide azélaïque est de 75 % (Le rendement en acide pélargonique isolé est de 65 %).

2)Extension à d'autres acides gras

L'utilisation de ce nouveau système oxydant [$NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% H_2O/MeCN/AcOEt (3/2/2)] est étendue à l'oxydation d'autres acides gras monoinsaturés dont un acide gras ω-insaturé. Leur oxydation conduit à l'obtention d'acide pélargonique, azélaïque et/ou d'autres acides carboxyliques. Soit les diacides ont été purifiés de la même façon que l'acide azélaïque issu de l'oxydation de l'acide oléique, soit les deux acides sont isolés sous la forme de leurs esters méthyliques (Tableau 24).

Essai n°	**Acide gras**	**Temps de réaction**	**Acides produits**	**Rendements**	
				Diacide	**Esters méthyliques***
1	Oléique	2 h	Azélaique (Nonanedioïque) Nonanoïque (Pélargonique)	73 %	73 % 69 %
2	10-Undécénoïque	2 h	Décanedioïque (Sébacique)	78 %	-
3	Palmitoléique	2 h	Azélaïque Heptanoïque	75 %	73 % 11 %
4	Pétrosélénique	2 h	Hexanedioïque (Adipique) Dodécanoique (Laurique)	47 %	71 % 29 %
5	Erucique	2 h	Tridécanedioïque (Brassylique) Pélargonique	52 %	65 % 54 %

Tableau 24 : Oxydation d'acides gras insaturés par le système oxydant $NaIO_4$ 4,1 eq/$RuCl_3$ 2,2 % H_2O/MeCN/AcOEt 3/2/2

* *Isolé en tant qu'ester de méthyle*

Le système oxydant $NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% H_2O/MeCN/AcOEt 3/2/2 est adapté à l'oxydation des acides gras et permet la synthèse de diacides carboxyliques avec des rendements satisfaisants.

3)Extension à d'autres oléfines

Afin d'évaluer le pouvoir oxydant de notre système oxydant, nous l'avons fait réagir avec des alcènes classiques. Le Tableau 25 présente les rendements obtenus.

Essai n°	Alcène	Temps de réaction	Acide produit	Rendement de l'acide (%)
1	1-décène	4 h	Nonanoïque (Pélargonique)	99
2	5E-décène	2 h	Pentanoïque (Valérique)	76
3	Cyclohexène	0 h 30	Hexanedioïque (Adipique)	91
4	Cyclooctène	2 h	Octanedioïque (Subérique)	90
5	1-méthyle cyclohexène	2 h	6-oxoheptanoïque	85
6	Norbornène	0 h30	1,3-Cyclopentane dicarboxylique acide (Norcamphorique)	93
7	Phénanthrène	2 h	acide 2,2'-biphenyldicarboxylique (Acide diphénique)	36

Tableau 25 : Oxydation d'alcènes par le système oxydant $NaIO_4$ 4,1 eq/$RuCl_3$ 2,2 % H_2O/MeCN/AcOEt (3/2/2)

Les oléfines (essais 1 et 2), les cycloalcènes (essais 3, 4 et 5), les alcènes de configuration Z ou E (essais 2 à 6) sont facilement et rapidement oxydés. L'essai 7 indique que l'oxydation du phénanthrène est également possible.

4)Extension à d'autres composés

Le pouvoir oxydant du système a enfin été vérifié sur d'autres fonctions oxydables telles que les aldéhydes, les alcools et les sulfures. Le Tableau 26 présente les rendements obtenus.

Essai n°	Réactif	Temps de réaction	Acide produit	Rendement de l'acide (%)
21	Nonanal	¼ heure ($NaIO_4$ 1eq/$RuCl_3$ 1.1%)	Acide Nonanoïque	96 %
22	1-Hexanol	¼ heure	Acide Hexanoïque	98 %
23	Sulfure de dibenzyle	2 heures	Dibenzyle sulfone	83 %

Tableau 26 : Oxydations diverses par le système oxydant $NaIO_4$ 4,1 eq/$RuCl_3$ 2,2 % H_2O/MeCN/AcOEt (3/2/2)

Les aldéhydes et les alcools (si hydrolyse) étant des intermédiaires de réaction lors de l'oxydation d'oléfines en acides carboxyliques, ils sont de manière logique rapidement oxydés en acides avec des rendements proches de 100 %. Le sulfure de dibenzyle est oxydé en sulfone avec un rendement intéressant.

5)Comparaison de systèmes oxydants

Le Tableau 27 compare différents systèmes oxydants appliqués aux alcènes précédemment oxydés. Les valeurs données correspondent aux rendements des acides carboxyliques synthétisés.

Alcènes	$NaIO_4$ 4,1 eq/$RuCl_3$ 2,2 %			H_2O_2 30 % WO_4^{2-} / Q^+
	H_2O/MeCN/AcOEt 3/2/2	H_2O/MeCN/CCl_4 3/2/2	H_2O/MeCN/AcOH [127]	
Acide oléique	73 % (azélaïque)	70 % (azélaïque)	72 % ultrason (azélate de diméthyle)	13 % ou 79 % [110] (azélaïque)
Acide 10-Undécénoïque	78 %	-	85 % diatomite 90 % ultrason	-
1-décene	99 %	89 % [126]	81 - 92 %	80 % [110]

			diatomite 83 – 91 % ultrason	
5E-Décène	76 %	88 % [126]	-	77 % [110]
Cyclohexène	91 %	-	76 % avec ultrason	90 % [108]
Cyclooctène	90 %	75 % [126]	86 % -91 % diatomite	24 % [110]
1-méthyle cyclohexène	85 %	-	-	59 % [108] 85 % [110]
Norbornène	93 %	-	73 % diatomite 72 % ultrason	-
Phénanthrène	36 %	-	-	41 % avec $H_2NCH_2PO_3H_2$ [108]
Dibenzyle sulfure	83 %	-	-	96 % avec $C_6H_5PO_3H_2$ [108]

Tableau 27 : Comparaison de différents systèmes oxydant pour l'oxydation d'alcènes

La comparaison des rendements en acides carboxyliques obtenus à partir de l'oxydation d'alcènes par les différents systèmes oxydants de $NaIO_4/RuCl_3$ montre que le système mis en place dans notre étude offre des rendements comparables sinon meilleurs par rapport à ceux de Sharpless ou de Schäfer. Les systèmes H_2O_2/WO_4^{2-} développés par Noyori et Venturello semblent un peu mieux adaptés pour l'oxydation du phénanthrène ou du sulfure de dibenzyle lorsqu'ils sont additivés d'acides phosphoniques.

6)Conclusion

Le tétrachlorure de carbone initialement présent dans le système oxydant de Sharpless a été substitué par d'autres solvants organiques tels que l'acétate d'éthyle, l'acétone et le cyclohexane en maintenant l'oxydation catalytique du ruthénium. L'oxydation de l'acide oléique par le système $NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% H_2O/MeCN/AcOEt (3/2/2) conduit à la synthèse d'acide azélaïque avec un rendement de 73 % en 2 heures.

Ce système oxydant a été validé sur d'autres acides gras insaturés. Ces oxydations permettent la synthèse d'autres acides dicarboxyliques avec de bons rendements. Enfin, des acides

monocarboxyliques ont été synthétisés à partir d'oxydations d'oléfines, d'un alcool et d'un aldéhyde par ce même système.

B.Emulsion du milieu réactionnel par ultrasons et agent de transfert de phases

1)Principe ultrasonique

Le générateur ultrasonique convertit la tension du secteur en énergie électrique de haute fréquence. Cette énergie électrique est changée dans le convertisseur en vibrations mécaniques. Les vibrations du convertisseur sont intensifiées par la sonde, créant des ondes de compression dans le liquide. Cette action génère des millions de bulles microscopiques (les cavités) qui se propagent pendant la phase de pression négative, et implosent violemment pendant la phase de pression positive. Lorsque les cavitations implosent, des fortes pressions et températures se développent localement sur les sites de dépression et les ondes de choc irradient vers l'extérieur des sites. De ce fait, l'irradiation ultrasonique est une technique particulièrement bien adaptée pour les liquides immiscibles. L'éclatement des cavitations projette un liquide sur l'autre et crée une émulsion améliorant les surfaces de contact.
Plus le diamètre de la sonde est grand, plus le volume pouvant être traité est important mais à une intensité plus faible et inversement. La zone de cavitation est limitée à un cône ayant pour base la surface de la sonde.

2)Détermination de la puissance ultrasonique optimale

Afin d'optimiser la puissance (ou l'amplitude) de travail ultrasonique exprimée en pourcentage de la puissance totale, une mmole d'acide oléique a été oxydée par le système oxydant [$NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% H_2O/MeCN/AcOEt (3/2/2)] précédemment mis en place. Le Tableau 28 présente les rendements en acide azélaïque et les temps de réaction nécessaires à la conversion totale de l'acide oléique.

Essai n°	Amplitude	Tps de réaction	Rdt en Azélaïque	Liaison sonde-

	Ultrasonique (Puissance)	nécessaire à la conv. totale		solution
0	00 %	2 h	73 %	-
1)))	20 %	1 h 15	71 %	Contact
2)))	30 %	1 h	65 %	Contact
3)))	40 %	45 min	81 %	Contact
4)))	50 %	50 min	68 %	Situation intermédiaire
5)))	60 %	1 h 30	70 %	Non-contact
6)))	80 %	50 min	79 %	Non-contact
7)))	100 %	50 min	61 %	Non-contact

Tableau 28 : Oxydation d'acide oléique par le système [$NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% H_2O/MeCN/AcOEt (3/2/2)] en fonction de la puissance ultrasonique

Dans les essais n° 1 à 3, il y a contact entre la sonde et la solution. Les phénomènes de cavitation et l'émulsion s'intensifient en fonction de l'augmentation de la puissance délivrée par la sonde ce qui a pour conséquence de diminuer les temps de réaction. L'amélioration graduelle des rendements de ces trois essais en fonction de l'intensité n'est toutefois pas clairement établie.

L'essai 4 est une situation intermédiaire, l'émulsion est bien présente mais les cavitations s'atténuent. La solution s'agite par vagues successives, elle n'est plus que partiellement en contact avec la sonde.

A partir de l'essai 5, la puissance délivrée est trop importante pour permettre le contact sonde-solution, la solution forme un cratère autour de la sonde. Les cavitations ne sont plus observées mais pour autant, l'augmentation de puissance permet une amplification du brassage et une importante émulsion.

Le meilleur essai est l'essai 3 avec une puissance ultrasonique délivrée par la sonde de 40 %. Dans ces conditions, la réaction est terminée en 45 min et l'acide azélaïque est isolé avec un rendement de 81 %.

L'apport des ultrasons dans la réaction d'oxydation de l'acide oléique est très efficace puisqu'il permet de diminuer de plus de moitié le temps de réaction (de 2 h à 45 min) tout en augmentant le rendement de production (de 73% à 81%).

Une partie de l'objectif fixé est atteinte dans la mesure où le tétrachlorure de carbone a été éliminé de la réaction tout en diminuant les temps de réaction et en augmentant les

rendements de production. Cependant, au vu de l'influence des ultrasons, l'étude des conditions d'oxydation est poursuivie dans le but de réaliser des oxydations d'acide oléique, pourtant non miscible à l'eau, en milieu aqueux ou au moins en minimisant la part des solvants organiques.

3)Recherche d'une oxydation en milieu aqueux ou organique limité

Le Tableau 29 présente des oxydations d'acide oléique par $NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% en présence d'ultrasons 20 kHz et de mélanges de solvants riches en eau.

Essai n°	Milieu réactionnel	Temps de réaction	Rdt en Azélaïque
1)))	H_2O 7 ml	8 h *	4 %
2)))	H_2O/AcOEt 4/3	1 h	35 %
3)))	H_2O/CH_3CN 6/1	1 h	41 %
4)))	H_2O/CH_3CN/AcOEt 5/1/1	1 h	51 %

Tableau 29 : Oxydation d'acide oléique par $NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% en présence d'ultrasons et de mélanges de solvants constitués principalement d'eau

* *Dans les conditions de l'essai 1, la conversion de l'acide oléique n'est pas totale (30 % de conversion) après 8 h de réaction. Cependant c'est le temps de réaction que nous nous fixons comme seuil maximum dans la mesure où une réaction de plus de 8 heures ne semble pas adaptée à ce type de réaction.*

L'essai 1 met en évidence que l'oxydation de l'acide oléique en milieu aqueux même en présence d'ultrasons ne permet qu'une production d'acide azélaïque extrêmement limitée. Les essais 2 à 4 montrent qu'en présence d'ultrasons, l'ajout d'un solvant organique, et plus particulièrement de l'acétonitrile, voire de la combinaison en faible proportion d'acétonitrile et d'acétate d'éthyle permet la conversion totale de l'acide oléique et la production d'acides carboxyliques.

Les solvants organiques permettent une solubilisation de l'acide oléique et une meilleure réaction à l'interface. Partant de cette hypothèse, des oxydations en milieux aqueux vont être tentées à l'aide d'un catalyseur par transfert de phases dans le but de compenser le rôle des solvants.

4)Synthèse d'acide azélaïque en milieu aqueux

a)Présence d'un ammonium quaternaire

Les ammoniums quaternaires sont bien adaptés pour les réactions par transfert de phase engageant des corps gras. En particulier, le méthyle trioctyle ammonium $[(C_8H_{17})_3NCH_3]^+$ noté Q^+ est fréquemment utilisé avec H_2O_2 pour ces oxydations. Cet agent de transfert de phase sous la forme QCl (Aliquat 336) est bon marché et non toxique.

Le Tableau 30 présente l'oxydation de l'acide oléique par $NaIO_4$ 4,1 eq/$RuCl_3$ 2,2 % en présence de différents pourcentages molaires d'Aliquat 336. Les temps de réaction sont de 8 heures.

Essai n°	Milieu réactionnel	CTP : Aliquat 336	Rdt en Azélaïque
1	H_2O 7ml	1 %	29 %
2		2 %	57 %
3		5 %	58 %

Tableau 30 : oxydation de l'acide oléique par $NaIO_4$ 4,1 eq/$RuCl_3$ 2,2 % en présence d'Aliquat 336

En présence d'un agent par transfert de phase, la réaction d'oxydation de l'acide oléique est possible sans solvants organiques. Ces résultats sont originaux, dans la mesure où le système $NaIO_4$/$RuCl_3$ n'avait jamais été employé avec succès en milieux aqueux.

b)Couplage ultrasons-ammonium quaternaire en milieu aqueux

Des oxydations d'acide oléique sont réalisées en présence d'ultrasons 20 kHz et de différents pourcentages molaires en Aliquat 336 (Tableau 31). Les temps de réaction sont de 8 heures.

Essai n°	Milieu réactionnel	CTP : Aliquat 336	Rdt en Azélaïque
1)))	H_2O 7ml	0 %	4 %
2)))		1 %	35 %
3)))		1,5 %	60 %
4)))		2 %	65 %
5)))		5 %	68 %

Tableau 31 : oxydation de l'acide oléique par $NaIO_4$ 4,1 eq./$RuCl_3$ 2,2 % en présence d'Aliquat 336 et d'ultrasons

Pour davantage de clarté, la Figure 15 représente les rendements en acide azélaïque obtenus en fonction de la quantité d'Aliquat, en présence ou non d'ultrasons.

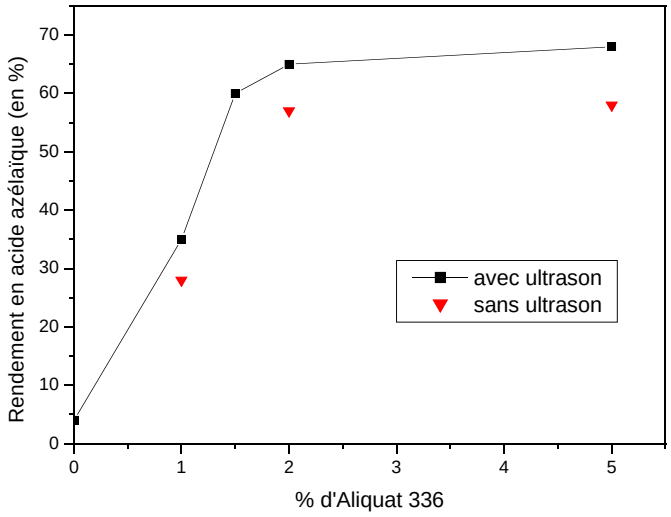


Figure 15 : Oxydation d'oléique dans l'eau en présence d'Aliquat avec ou sans ultrasons

Au vu de la Figure 15, la présence d'ultrasons, en plus de l'agent par transfert de phases, améliore les rendements en acide azélaïque en milieu aqueux. Elle permet de passer de 57 % à 65 % et de 58 % à 68 % de rendement en acide azélaïque pour des teneurs en Aliquat respectives de 2 et 5 %.

Il est intéressant de noter qu'au maximum 68 % d'acide azélaïque peut être obtenu par oxydation dans de l'eau. Cependant en présence de 2 % d'Aliquat, un rendement de 65 % est obtenu et correspond à l'amorce d'un palier visible sur la Figure 15. C'est la quantité d'agent par transfert de phase qui va maintenant être employée. En effet, nous allons tenter d'améliorer les rendements d'oxydation en présence d'ultrasons et d'agent par transfert de

phases dans des milieux réactionnels les plus concentrés possible en eau. Pour cela un plan de mélanges va être mis en place.

C.Plan de mélanges et milieu réactionnel

L'objectif de ce plan de mélanges est la modélisation des résultats dans un domaine d'étude défini afin de déterminer les proportions de solvants conduisant aux meilleurs rendements en acide azélaïque.

1)Principe

En présence d'ultrasons et de catalyseur par transfert de phases, nous souhaitons étudier l'efficacité de l'oxydation de l'acide oléique (exprimée par la quantité d'acide azélaïque isolé et par le temps de réaction) en fonction des proportions de 3 solvants : l'eau, l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle. Ici est recherchée une minimisation des quantités de solvants organiques. Pour cela une contrainte est fixée à la composition des milieux réactionnels : l'eau représente au moins 50 % en volume des mélanges.
Les mélanges de solvants que nous allons tester sont déterminés par un réseau de Scheffé centré (mélanges 1 à 7). Pour valider le modèle cubique restreint qui sera calculé à partir de ces 7 mélanges, nous réalisons 3 mélanges supplémentaires (n° 8, 9 et 10). L'ensemble de ce plan de mélange *centré augmenté* [217] est présenté sur la Figure 16 qui tient compte de la contrainte fixée.

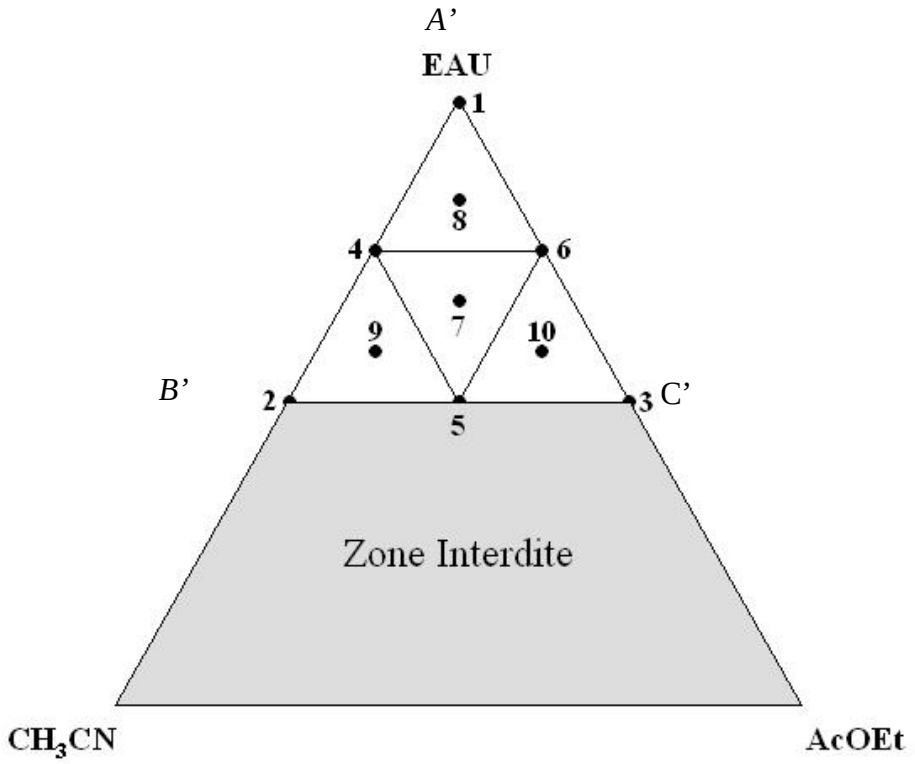


Figure 16: représentation graphique de l'ensemble des mélanges constitués à 50 % en eau minimum

Les points A', B', C' sont appelés les pseudocomposantes. Ils permettent de définir le domaine d'étude autorisé comme un plan de mélange sans contrainte. La relation $X_i = X'_i (1-\Sigma l_i) + l_i$ permet de passer des pseudocomposantes aux composantes réelles, avec X_i et X_i' les valeurs respectives des composantes et pseudocomposantes des 3 solvants (i allant de 1 à 3) et l_i les limites inférieures des proportions des solvants (0,5 pour l'eau, 0 pour l'acétonitrile et l'acétate d'éthyle).

Le Tableau 32 rassemble les 10 mélanges réalisés. Les coordonnées de ces mélanges sont indiquées en pseudocomposantes et en composantes réelles (représentant les proportions des solvants).

		Pseudocomposantes			Composantes réelles (proportions)		
	N° de mélange	**Eau**	**Acétonitrile**	**Acétate d'éthyle**	**Eau**	**Acétonitrile**	**Acétate d'éthyle**
Modèle	1	1	0	0	1	0	0
	2	0	1	0	0,5	0,5	0
	3	0	0	1	0,5	0	0,5
	4	0,5	0,5	0	0,75	0,25	0
	5	0	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25
	6	0,5	0	0,5	0,75	0	0,25
	7	0,333	0,333	0,333	0,667	0,167	0,167
Validation	8	0,667	0,167	0,167	0,833	0,083	0,083
	9	0,167	0,667	0,167	0,583	0,333	0,083
	10	0,167	0,167	0,667	0,583	0,083	0,333

Tableau 32 : plan de mélanges en pseudocomposantes et composantes réelles

2)Mode opératoire

Une mmole d'acide oléique est oxydée par $NaIO_4$ 4,1eq./$RuCl_3$ 2,2 % en présence d'ultrasons 20 kHz et d'Aliquat 336 à 2 %. Le volume total des solvants est de 7 ml. Les proportions des solvants sont ceux imposées par le plan de mélange. Les réponses mesurées à chaque essai seront les rendements en acide azélaïque et le temps de réaction.

3)Résultats

Les volumes des trois solvants dans les essais ainsi que les réponses obtenues sont présentés dans le Tableau 33.

N° de mélange	Volume des solvants (en ml)			Réponses	
	Eau	Acétonitrile	Acétate d'éthyle	Rdt en ac. azélaïque	Tps de réaction
1	7	0	0	65 %	8 h
2	3,5	3,5	0	81 %	30 min
3	3,5	0	3,5	43 %	65 min
4	5,25	1,75	0	67 %	30 min
5	3,5	1,75	1,75	73 %	35 min
6	5,25	0	1,75	51 %	50min
7	4,67	1,17	1,17	68 %	35 min
8	5,8	0,6	0,6	59 %	45 min
9	4,08	2,33	0,6	75 %	35 min
10	4,08	0,6	2,33	61 %	50 min

Tableau 33 : résultats du plan de mélange

Il est à noter que ces oxydations sont très rapides. Presque toutes sont achevées en moins d'une heure (la fin de réaction de l'essai n°1 n'étant pas notée visuellement, le temps de réaction choisi par défaut est 8 heures). Les rendements de ces oxydations varient de 43 % à 81 % en fonction des rapports de solvants dans le domaine étudié.

4)Modèle mathématique et calculs statistiques

Les essais 1 à 7 vont permettre de définir un modèle mathématique modélisant l'ensemble du domaine d'étude (teneur en eau : 50 % minimum). Les essais 8 à 10 permettront de valider le modèle en comparant les réponses expérimentales de ces essais aux réponses calculées théoriquement suivant le modèle. Le modèle mathématique permettant de modéliser le domaine d'étude est un polynôme du troisième degré appelé modèle cubique restreint [**[218]**]:

$$Y = a_1 X'_1 + a_2 X'_2 + a_3 X'_3 + a_{12} X'_1.X'_2 + a_{23} X'_2.X'_3 + a_{13} X'_1.X'_3 + a_{123} X'_1.X'_2.X'_3$$

Dans le modèle présenté ci-dessus, il n'y a pas de termes constants et pas de termes en $X_i'^2$ du fait de la contrainte fondamentale des mélanges ($\Sigma X_i' = 1$).

A partir des mélanges 1 à 7, on obtient un système de 7 équations à 7 inconnues dont la résolution par la relation matricielle [Y] = [A] [X] permet le calcul des 7 coefficients a_i du modèle. [A] représente la matrice des coefficients, [X] la matrice carrée des pseudocomposantes sur les 7 premiers essais et [Y] la matrice des réponses (rendements en acide azélaïque) sur les 7 premiers essais. Le Tableau 34 présente les matrices des pseudocomposantes et des résultats.

Pseudo-composantes (matrice X)							Rendement en ac. azélaïque
X'_1	X'_2	X'_3	$X'_1 X'_2$	$X'_2 X'_3$	$X'_1 X'_3$	$X'_1 X'_2 X'_3$	Y exp. (%)
1	0	0	0	0	0	0	65
0	1	0	0	0	0	0	81
0	0	1	0	0	0	0	43
0,5	0,5	0	0,25	0	0	0	67
0	0,5	0,5	0	0,25	0	0	73
0,5	0	0,5	0	0	0,25	0	51
0,333	0,333	0,333	0,111	0,111	0,111	0,037	68

Tableau 34 : matrices des pseudocomposantes X et des réponses Y

Le modèle mathématique estimant les rendements dans le domaine étudié, exprimé avec les pseudocomposantes, est le suivant:

$$Y = 65\ X'_1 + 81\ X'_2 + 43\ X'_3 - 24\ X'_1.X'_2 + 44\ X'_2.X'_3 - 12\ X'_1.X'_3 + 111\ X'_1.X'_2.X'_3$$

Ce modèle est exact pour les 7 mélanges est doit être validé sur tout le domaine.

5)Validation du modèle

Pour valider le modèle, on vérifie que les réponses calculées aux trois points de contrôle (mélanges 8 à 10) sont équivalentes aux réponses mesurées expérimentalement en ces mêmes points (Tableau 35). La répétition de certains essais du plan permet de donner un intervalle de confiance sur les valeurs expérimentales [219, 220]. L'intervalle de confiance sur les réponses calculées est estimé à l'aide de l'écart-type σ_y des réponses calculées [217, 238].

N° de mélange	Réponses expérimentales	Réponses calculées
8	59 ± 4	63 ± 4
9	75 ± 4	76 ± 4
10	61 ± 4	58 ± 4

Tableau 35 : comparaison des réponses expérimentales et calculées pour les essais de validation

Les valeurs expérimentales et calculées sont tout à fait comparables. Le modèle est validé et peut être utilisé pour faire des prévisions dans le domaine d'étude.

<u>Remarque</u> : l'Intervalle de Confiance (IC) sur des valeurs expérimentales est déterminé par la loi de Student (loi de distribution) [[219], [220]].
D'après :

$$IC = t_{(1-\alpha/2\,;\,ddl)} \times \frac{s}{\sqrt{N}}$$

avec :

- *le coefficient de distribution t défini par 2 paramètres :*
  le risque d'erreur α, on prend α = 5 %
  le degré de liberté ddl=N-1
- *s : l'estimateur de l'écart type*
- *N : le nombre de mesures*

6)Exploitation

Afin de dégager une première tendance, la Figure 17 présente les rendements obtenus en fonction des proportions des solvants pour tous les essais du plan.

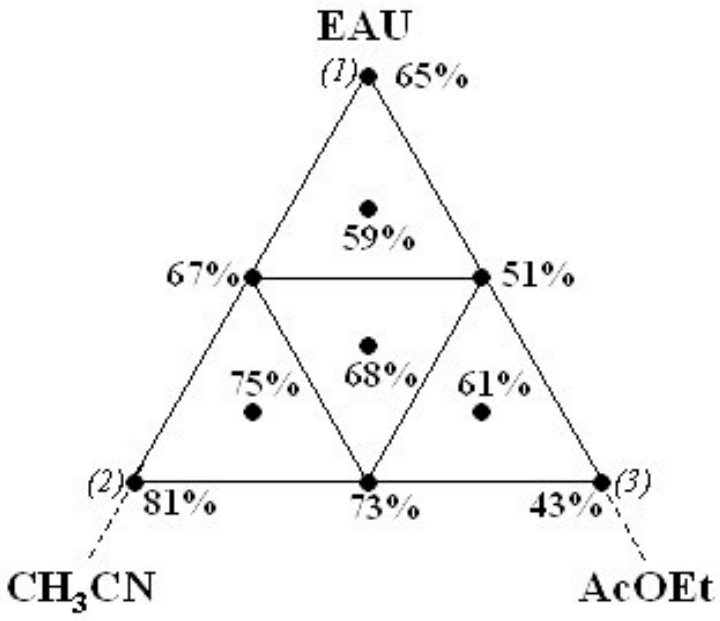


Figure 17: représentation graphique des rendements en acide azélaïque en fonction des mélanges

En terme d'efficacité d'oxydation, l'essai 2 (50 % eau – 50 % acétonitrile) est le meilleur essai avec 81 % de rendement en acide azélaïque. L'essai 3 (50 % d'eau – 50 % d'acétate d'éthyle) est le moins bon essai avec 43 % de rendement. Au vu de la Figure 17, l'ajout d'acétate d'éthyle, même en substitution à l'eau, ne favorise pas la formation des acides carboxyliques en présence d'ultrasons et d'ammonium quaternaire. De façon générale, cette figure met en évidence que plus la composition du milieu s'enrichit en acétonitrile et s'appauvrit en acétate d'éthyle, plus les rendements s'améliorent. Ce constat n'était pas souhaité dans la mesure où nous pensions diminuer les proportions d'acétonitrile en trouvant une zone riche en eau où la complémentarité des 3 solvants aurait permis de hauts rendements en acide azélaïque.

A l'aide du solveur d'Excel, l'optimum est calculé à partir du modèle établi précédemment. La composition du mélange des 3 solvants correspondant au maximum de production d'acide azélaïque et la réponse en ce point est donnée dans le Tableau 36.

Solvants	Coordonnées			Rendement maximum en acide azélaïque
	Pseudocomposantes X_i'	**Composantes X_i**	**Volume (en ml)**	
Eau	0	0,5	**3,5**	**81,2**
Acétonitrile	0,932	0,466	**3,26**	
Acétate d'éthyle	0,068	0,034	**0,24**	

Tableau 36 : coordonnées et rendement de l'optimum

Comme attendu d'après la Figure 17, l'optimum correspond quasiment au mélange 50 % eau-50 % acétonitrile. En présence d'ultrasons et de catalyseur par transfert de phase, l'acétate d'éthyle ne contribue que très faiblement à l'amélioration des rendements.

Cependant, il peut être trouvé un compromis entre les quantités d'acétonitrile utilisées et les rendements de production. En comparant certains essais à l'essai 2 du plan, le Tableau 37 montre que des rendements corrects peuvent être obtenus en substituant une partie de l'acétonitrile par de l'acétate d'éthyle et/ou de l'eau.

N° de mélange	Volume des solvants en ml			Réponses	
	Eau	**Acétonitrile**	Acétate d'éthyle	**Rdt en ac. azélaïque**	Tps de réaction
2	3,5	**3,5**	0	**81 %**	30 min
5	3,5	**1,75**	1,75	**73 %**	35 min
9	4,08	**2,33**	0,6	**75 %**	35 min

Tableau 37 : comparaison des meilleurs essais pour la substitution d'acétonitrile

Enfin, le modèle validé permet de représenter sur tout le domaine les rendements prévisionnels illustrés sur la Figure 18 par les courbes d'isoréponses et sur la Figure 19 par les zones d'isoréponses.

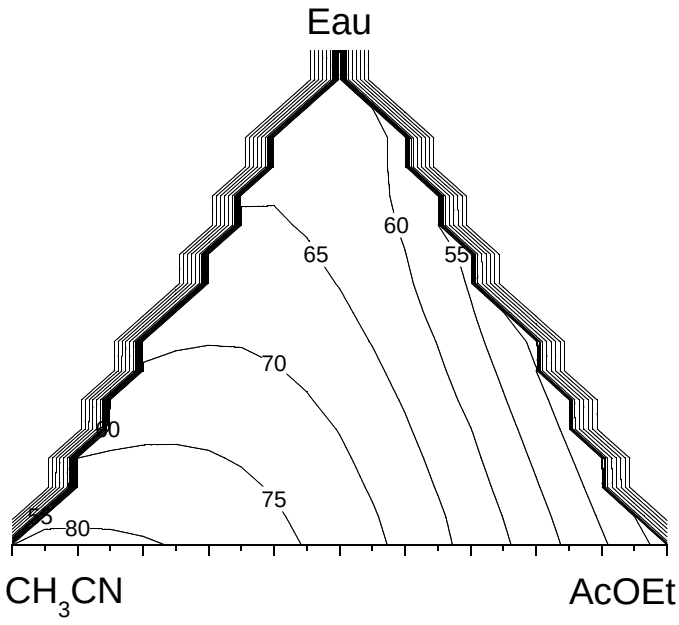


Figure 18: courbes d'isoréponses fonction des rapports de solvants

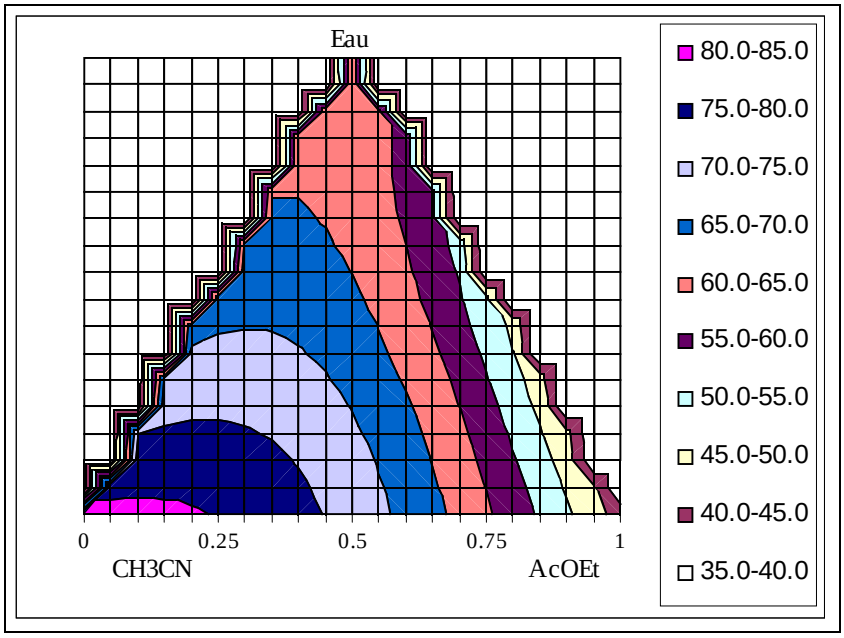


Figure 19 : zones d'isoréponses fonction des rapports de solvants

Sur les deux figures ci-dessus il apparaît clairement que les zones d'oxydation deviennent de plus en plus favorables à la synthèse d'acide azélaïque quand le milieu réactionnel tend vers des mélanges riches en acétonitrile.

D.Conclusion

Sous ultrasons et en présence d'Aliquat 336, un plan de mélanges contenant 3 solvants (eau, acétonitrile et acétate d'éthyle) a été mis en place dans le but de trouver des zones où la complémentarité des solvants et des autres paramètres permettent de bons rendements en acide azélaïque. Dans le domaine d'étude défini contenant au minimum 50 % d'eau, le rendement minimum est de 43 % et correspond à un mélange eau/acétate d'éthyle dans les proportions 50/50. Le meilleur rendement est de 81 % obtenu pour un mélange eau/acétonitrile dans les proportions 50/50. D'autres mélanges très riches en eau peuvent permettre de bonnes synthèses d'acide azélaïque. Les rendements théoriques ont été définis sur tout le domaine d'étude à l'aide d'un modèle mathématique validé par les essais expérimentaux. Dans cette zone, le meilleur rendement à attendre est de 81 %.

III. *Séparation et purification des produits*

Selon l'origine végétale et le degré de pureté de l'acide oléique utilisé initialement pour l'oxydation, d'autres acides gras monoinsaturés, des acides gras polyinsaturés ainsi que des acides saturés y sont présents en plus ou moins grandes quantités. En conséquence, le mélange de produits issu de l'oxydation peut contenir, en plus des 2 acides majoritaires (azélaïque et pélargonique), divers autres acides ou diacides carboxyliques.

Dans le cas de notre étude, les oxydations ayant été réalisées sur de l'acide oléique à 99 %, les acides carboxyliques formés sont exclusivement les acides nonanoïque et azélaïque. Cependant, nous avons constaté la présence d'une impureté formée au cours des oxydations et dont l'abondance est fonction des conditions d'oxydation. Nous reviendrons sur cette impureté dans la partie B.3.

Concernant la séparation des acides carboxyliques, d'anciens procédés proposent la dissolution des acides pélargonique et azélaique dans des éthers de glycols ou dans un mélange éthylène glycol-eau. Les acides sont alors extraits avec de l'éther de pétrole dans un extracteur liquide-liquide. L'analyse des phases indique des traces d'acide azélaique avec l'acide pélargonique dans la phase organique, mais aucune trace d'acide pélargonique n'est détectée dans la phase aqueuse avec l'acide azélaique [221].

L'acide azélaique peut également être extrait de la phase organique par de l'eau chaude [222]. C'est cette dernière voie, peu coûteuse et écologique, que nous avons envisagée. Nous allons d'abord déterminer les solubilités des acides dans l'eau avant de s'intéresser à leur séparation.

A.Solubilité des acides azélaïque et pélargonique dans l'eau

Dans le but de séparer les deux acides carboxyliques en jouant sur leurs différences de solubilités dans l'eau, leurs solubilités ont été déterminées à température ambiante et à chaud. L'acide pélargonique est une huile non miscible à l'eau. L'acide azélaïque est, quant à lui soluble dans l'eau chaude [223].

Leurs solubilités ont été déterminées à température ambiante ainsi qu'à 80°C. Pour cela, 100 ml d'eau pure sont placés dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'une sonde de température. Des masses connues et successives d'acides azélaique ou pélargonique sont introduites dans le

tricol jusqu'à apparition d'un trouble persistant de la solution. La masse totale d'acide est alors déterminée. Le Tableau 38 regroupe les valeurs des solubilités des deux acides carboxyliques à température ambiante et à 80°C.

Composés **T (°C)**	**Acide pélargonique**	**Acide azélaïque**
23°C	Insoluble	1,4 $g.L^{-1}$
80°C	0,6 $g.L^{-1}$	154,4 $g.L^{-1}$

Tableau 38: solubilités des acides pélargonique et azélaïque à température ambiante et à 80°C

La différence de solubilité de l'acide azélaïque à chaud et à froid est telle qu'il est envisageable d'effectuer sa recristallisation dans l'eau pour le purifier. Dans le cadre de cette étude, nous avons toutefois préféré son extraction de la phase aqueuse par de l'acétate d'éthyle à la recristallisation proprement dite.

En ce qui concerne les différences de solubilités entre les acides pélargonique et azélaïque, elles permettent d'envisager leur séparation à 80°C.

B.Produits issus des oxydations de l'acide oléique

Les produits issus des oxydations par $NaIO_4/RuCl_3$ de l'acide oléique conduisent à la formation de 3 composés ; l'acide azélaïque, l'acide pélargonique et une impureté qui fera l'objet d'une discussion particulière.
L'acide azélaïque présentant des enjeux industriels forts, nous nous sommes attachés à l'obtenir avec une pureté supérieure à 99 %.

1)Purification de l'acide azélaïque issu des oxydations

A l'issue de la réaction d'oxydation de l'acide oléique, l'acide azélaïque est présent avec l'acide pélargonique et l'impureté dans le milieu réactionnel. Après leur extraction à l'acétate d'éthyle, le résidu est traité par de l'eau à 80°C puis le mélange est filtré à chaud (les insolubles seront traités au point 2). Le filtrat est alors extrait et l'acide azélaïque est isolé avec une pureté de 89-91 % (l'autre composé est exclusivement l'acide pélargonique).
Un second traitement à l'eau chaude permet d'isoler l'acide azélaïque avec une pureté supérieure à 99 %. Selon les meilleures conditions d'oxydation, les rendements se situent entre 73 % et 81 %.
Les données spectroscopiques (RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, IR et GCMS) sont en accord total avec la structure du composé. Aucune présence d'impureté n'est identifiable. L'acide azélaïque ainsi synthétisé a un point de fusion de 107°C. La littérature donne 106,5°C [**223**].

2)Purification de l'acide pélargonique

Après séparation à l'eau des produits issus des oxydations de l'acide oléique, les insolubles à l'eau sont composés principalement d'acide pélargonique et de l'impureté dont les proportions dépendent des conditions opératoires. Les insolubles à l'eau contiennent également de l'acide azélaïque non solubilisé (moins de 10 % molaire).

Un second lavage à l'eau (80°C) permet d'éliminer le reste de l'acide azélaïque. La solubilisation de l'acide pélargonique dans de l'éther de pétrole permet ensuite d'éliminer l'impureté par filtration.
L'impureté peut également être éliminée de la façon suivante : suite au second lavage à l'eau (80°C), le mélange est solubilisé dans une solution de soude puis filtré. Après acidification du filtrat puis extraction, l'acide pélargonique pur (99 %) est isolé avec un rendement d'environ 65 %.

Si les acides azélaïque et pélargonique peuvent être isolés avec une excellente pureté, il n'en reste pas moins que les différentes étapes de purification affectent les rendements. Dans l'optique d'une utilisation de ces deux acides pour la précipitation sélective de cations métalliques, il peut être envisagé de valoriser directement le mélange azélaïque-pélargonique (formé dans des proportions 50%-50% environ). En effet, après une neutralisation par une solution de soude, le mélange azélate et pélargonate de sodium obtenu pourrait constituer une solution « mixte » directement utilisable pour la précipitation.

3)Discussion sur l'impureté

Les produits issus de l'oxydation de l'acide oléique par le système $RuCl_3/NaIO_4$ contiennent, en plus des acides azélaïque et pélargonique, une impureté. Cette dernière a été mise en évidence par les spectres RMN ^1H des insolubles dans l'eau chaude (Figure 20).

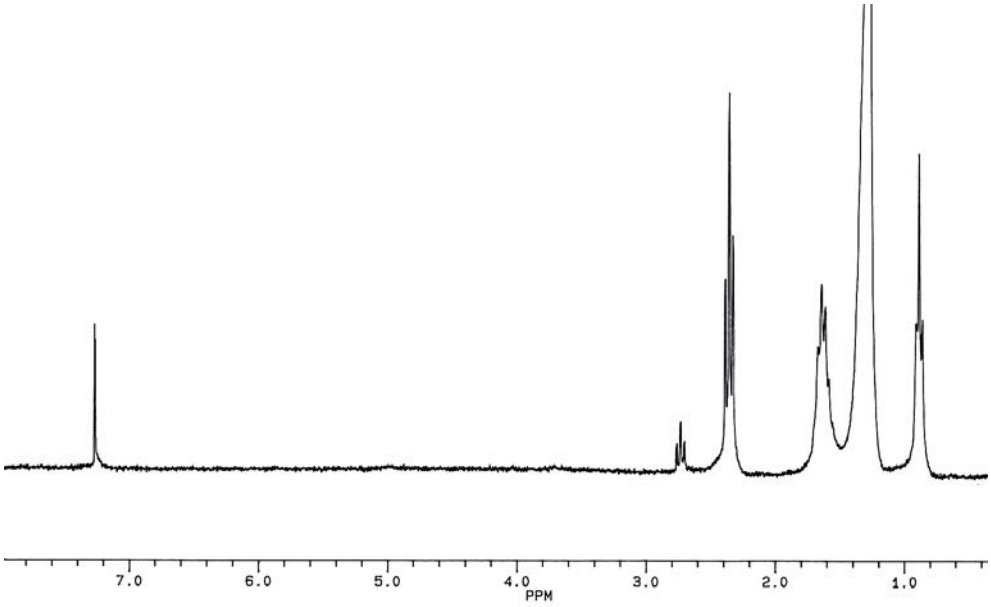
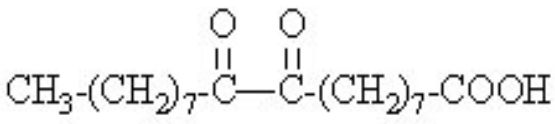


Figure 20 : spectre RMN ^{1}H des composés insolubles dans l'eau chaude issus des oxydations de l'acide oléique

Parmi les signaux observés, celui à 2,7 ppm ne peut correspondre à de l'acide pélargonique (ou azélaïque). Ce signal peut être caractéristique de protons en α d'une dicétone. Par ailleurs, la RMN ^{13}C indique la présence d'un signal à 200,1 ppm qui ne peut correspondre qu'à un dérivé carbonylé de type aldéhyde ou cétone conjuguée. Les données spectroscopiques, en accord avec celles de la littérature [224], nous permettent de proposer la structure suivante, soit l'acide 9,10-dioxostéarique :



La lipophilie d'une telle molécule explique son insolubilité dans l'eau chaude ou dans une solution de soude. Lors des oxydations en milieu aqueux ou en présence d'acétonitrile, nous avons constaté que cette dicétone n'était pas ou peu formée. En revanche, la présence de tétrachlorure de carbone ou d'acétate d'éthyle favorise sa formation ou sa stabilité. Le Tableau 39 présente les rendements (par RMN ^{1}H) de dicétone formée en fonction des solvants et de leurs rapports.

Milieu réactionnel	**Rendement en acide 9,10-dioxostéarique**	**Rapport Dicétone/Azélaïque**
H_2O	0 %	0
H_2O/CH_3CN 1/1	< 2 %	-
$H_2O/CH_3CN/CCl_4$ 3/2/2	11 %	0,15
H_2O/CH_3CN/AcOEt 3/2/2	10 % 9 % sous ultrasons	0,13 0,09 sous ultrasons
H_2O/AcOEt 1/1	39 %	0,58

Tableau 39 : rendement de la dicétone en fonction du milieu réactionnel

Ceci rejoint les observations de Lee et Chang [101] qui lors d'oxydation d'alcènes par $KMnO_4$ avaient noté que la formation de diones était favorisée par des solvants non aqueux. Par ailleurs, ils indiquent également que la présence d'eau favorise la formation d'un cétol. Lors de l'oxydation d'acide oléique par $KMnO_4$ en présence d'acide acétique, d'hexane et d'acétate d'éthyle, Sharpless a également pu observer la formation de la dicétone (46 %) [**224**] et isoler des cétols (sous leur forme acétate-cétone) [**225**]. Concernant nos travaux, nous n'avons pas noté la formation de cétols. Swern [**226**] pour sa part indique que le pH des solutions aqueuses influe sur la formation et la stabilité des formes dihydroxy, cétol et dicétone. Les concentrations en $KMnO_4$ et en émulsifiant influencent également les proportions de ces dérivés [102]. Si, lors de réactions de dihydroxylation d'oléfines par RuO_4 [216, **227**], l'intermédiaire cétol a déjà été observé, l'intermédiaire dicétone n'a, à notre connaissance, jamais été décrit.

Le schéma présenté sur la Figure 21 propose les différentes étapes d'oxydation des chaînes grasses par le système $NaIO_4/RuCl_3$. Le mécanisme généralement admis est l'obtention de l'ester cyclique ruthénate (A), qui, d'après certains auteurs, est plutôt présent sous la forme d'un dimère [**228**]. L'hydrolyse de ce dernier conduit au composé dihydroxy (B) qui, par

oxydation à l'aide de $NaIO_4$, donne la coupure oxydante produisant les deux aldéhydes, eux-même oxydés en acides.

Au regard des travaux sur $KMnO_4$ [101], nous supposons que la présence de dicétone puisse provenir d'un phénomène de suroxydation. Une hydrolyse partielle de l'ester ruthénate conduirait à (C) qui par oxydation produirait le cétol. La présence d'hydrogène sur le carbone portant le groupement hydroxy du cétol permettrait l'oxydation de ce dernier en dicétone. Ceci expliquerait l'absence du cétol lors de nos réactions d'oxydation. A l'image des réactions d'oxydation d'alcools par le Cr^{VI} [**229**], un processus d'abstraction d'atome d'hydrogène pourrait également engendrer la dicétone via des intermédiaires radicalaires.

Toutefois, le fait que nous ayons pu isoler l'acide 9,10 dioxostéarique est assez inattendu puisque les dérivés dicétones ainsi que les cétols sont généralement clivés par IO_4^- [**230**]. Cependant, compte tenu de la lipophilie de cet acide, les solvants organiques CCl_4 et AcOEt pourraient favoriser sa solubilité et tendraient à l'isoler du milieu aqueux où se trouve les ions IO_4^-. D'ailleurs, lors d'un mélange H_2O/CH_3CN (une seule phase) l'acide 9,10 dioxostéarique est quasiment absent.

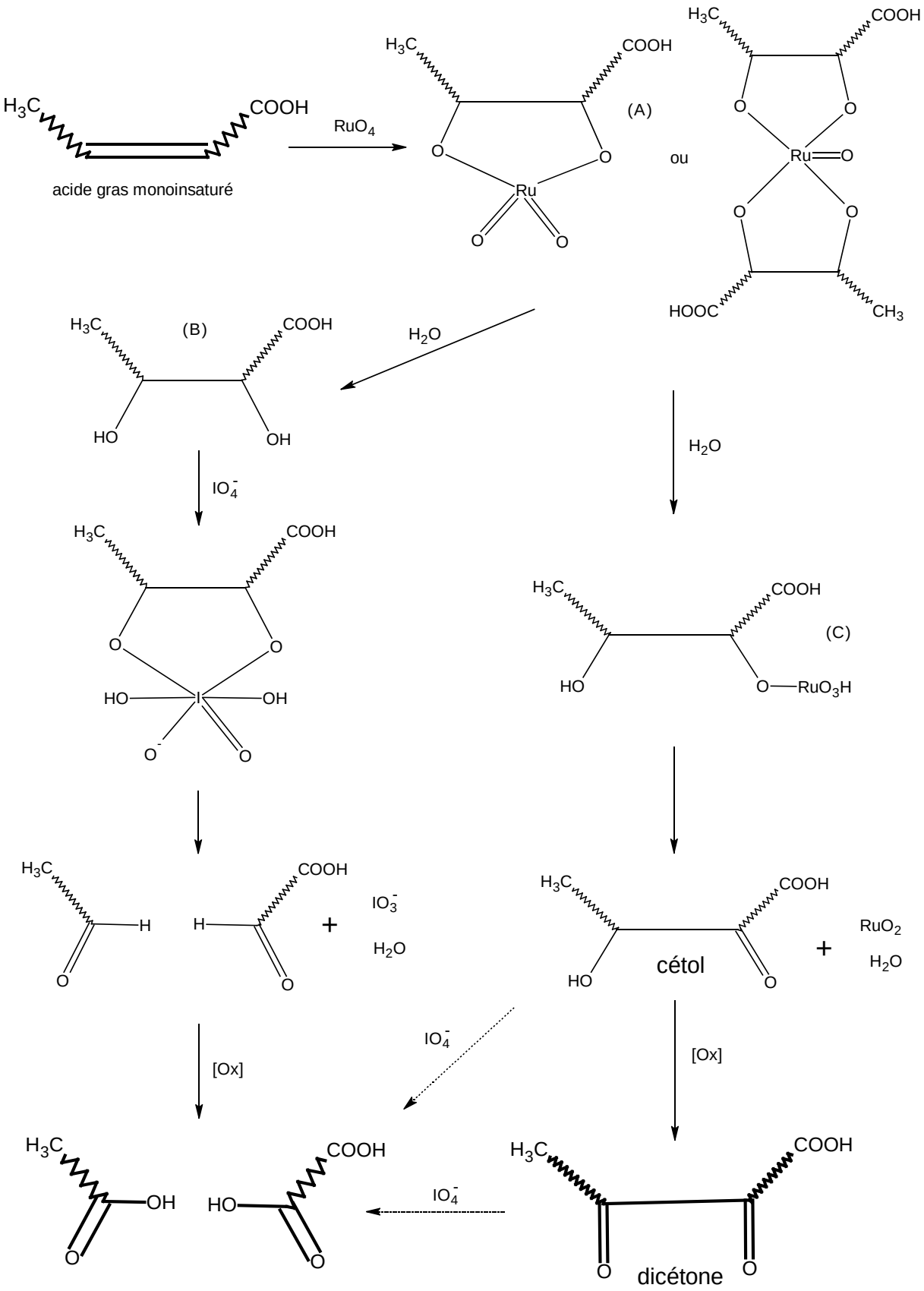

acide gras monoinsaturé
RuO4
(A)
ou
(B)
H2O
IO4-
(C)
cétol
IO3-
RuO2
[Ox]
dicétone

Figure 21 : mécanisme réactionnel de la suroxydation d'un acide gras en dicétone, sous produit et intermédiaire de réaction dans la synthèse des acides carboxyliques

Conclusion

L'objectif de ce chapitre était la mise en place de techniques d'oxydation de l'acide oléique, acide gras majoritaire des huiles végétales, afin de produire de l'acide azélaïque.

Le système oxydant $NaIO_4/RuCl_3$ a été envisagé parce qu'il permet, en plus de sa possible régénération, des oxydations douces, rapides et quantitatives d'oléfines en acides carboxyliques. Toutefois son inconvénient majeur est l'utilisation de solvants toxiques nécessaires à maintenir le cycle catalytique du ruthénium. Pour pallier ce désavantage, nous avons dans un premier temps substituer le tétrachlorure de carbone par d'autres solvants organiques tels que l'acétate d'éthyle, l'acétone ou le cyclohexane. Le système oxydant qui s'est montré le plus performant tant d'un point de vu du temps de réaction que des rendements en acide azélaïque est le système [$NaIO_4$ 4,1eq/$RuCl_3$ 2,2% H_2O/CH_3CN/AcOEt (3/2/2)]. En deux heures de réaction, 73 % d'acide azélaïque sont obtenus. Nous avons alors utilisé ce système pour l'oxydation d'autres acides gras insaturés, pour la synthèse de diacides carboxyliques ainsi que pour l'oxydation d'oléfines et de divers composés. Nous lui avons ensuite associé une énergie ultrasonique. Sous ultrasons à 20 kHz de fréquence, le système oxydant mis en place permet la production en moins d'une heure de 81 % d'acide azélaïque à partir d'acide oléique.

Après avoir constaté l'efficacité de la sonochimie, nous avons souhaité oxyder l'acide oléique en milieu strictement aqueux. Malgré l'importance de l'émulsion engendrée par les ultrasons, seuls 4 % d'acide azélaïque sont produits dans de l'eau. En y associant un ammonium quaternaire, l'Aliquat 336, l'acide azélaïque peut alors être produit en milieu aqueux à 68 %.

En maintenant la présence d'ultrasons et d'agent par transfert de phases, nous avons ensuite complété cette étude par l'optimisation des proportions des 3 solvants (H_2O, CH_3CN, AcOEt) à l'aide d'un plan de mélanges pour obtenir de hauts rendements en acide azélaïque. Nous nous sommes cependant fixés une contrainte environnementale, le milieu réactionnel devant contenir au minimum 50 % d'eau. La modélisation des rendements en acide azélaïque en fonction des proportions des solvants a permis d'établir les rendements théoriques sur tout le domaine d'étude présentés sous forme de zones ou de courbes d'isoréponses. Cette étude a mis en évidence une diminution de l'efficacité des oxydations quand l'Aliquat 336, agent de

transfert de phases, est associé à l'acétate d'éthyle. La présence de l'un semble inhiber l'effet de l'autre. Presque toutes les oxydations sont cependant terminées en moins d'une heure. Le meilleur rendement du plan est de 81 % et correspond à l'essai dont le milieu réactionnel est composé à 50% en eau et 50% en acétonitrile. Ainsi, nous obtenons sous irradiation ultrasonique des résultats identiques en terme de rendement (81 %), que l'on utilise le mélange $H_2O/CH_3CN/AcOEt$ (3/2/2) ou le système H_2O/CH_3CN - Aliquat 336 (1/1 - 2%).
De très bons rendements peuvent être obtenus dans des milieux réactionnels riches en eau. En fonction des objectifs de production et des objectifs environnementaux, des compromis peuvent alors être trouvés entre le choix des paramètres d'oxydation (solvants, Aliquat) et l'efficacité de la production d'acide azélaïque. L'oxydation en milieu aqueux, sans la présence de solvants toxiques, ouvre également de belles perspectives.

L'acide azélaïque synthétisé a été séparé des autres produits de la réaction et purifié en mettant à profit sa grande solubilité dans l'eau chaude. Une première étape de purification conduit à de l'acide azélaïque à environ 90 % de pureté. Une seconde étape permet l'obtention d'acide azélaïque pur (> 99 %).
Les insolubles à l'eau correspondent à un mélange d'acide pélargonique et d'un sous-produit qui s'est avéré être une dicétone, l'acide 9,10-dioxostéarique issu de la suroxydation de l'intermédiaire ester ruthénate cyclique. Cette dicétone n'avait jusqu'à présent jamais été mis en évidence dans le cas d'oxydation par RuO_4.

Méthodes expérimentales

C.Appareillage

1)Les ultrasons

Le matériel utilisé est un sonificateur 130 W (fréquence 20kHz) Bioblock Scientific (référence 75185) équipé d'une microsonde 3 mm bicylindrique. La sonde est syntonisée pour vibrer à une fréquence spécifique. L'amplitude nécessaire est dépendante de l'application et fonction du volume à traiter.

2)Appareillages d'analyse

Les spectres de Résonance Magnétique Nucléaire (^{1}H, ^{13}C) ont été enregistrés sur un appareil BRUCKER AC 250. Le solvant utilisé est le chloroforme-d ($CDCl_3$) pour les monoacides carboxyliques ou un mélange 20/80 DMSO-d_6/chloroforme-d. La référence interne est donnée par le signal de résonance des protons résiduels du solvant ($CHCl_3$, CHD_2SOCD_3) pour les spectres ^{1}H et les signaux de résonance des atomes de carbone du solvant en ^{13}C. Les déplacements chimiques δ sont exprimés en partie par million (ppm), les constantes de couplages J en Hertz. et la multiplicité des signaux est indiquée par les abréviations suivantes : s (singulet), d (doublet), t (triplet), q (quadruplet), m (multiplet).

Les spectres infrarouges IR sont obtenus en films liquides ou en poudre avec un spectrophotomètre PERKIN ELMER IRFT Spectrum One avec diamant ZnSe. Les nombres d'ondes ν sont donnés en cm^{-1}.

Les spectres de masses ont été enregistrés avec un appareil HEWLETT PACKARD HP GC/MS : une Chromatographie en phase gazeuse HP 5890 (la colonne HP-1 est en gomme de méthyle silicone réticulé 50m*0,2mm, 0,5µm d'épaisseur de film, le gaz vecteur est l'hélium, et le programme de température est le suivant : Ti = 60°C durant 3 minutes puis 4°C/min jusqu'à 300 °C pendant 10 min) couplée à un détecteur de masse sélectif HP 5971A.

D.Protocole de synthèse d'acides carboxyliques par oxydation d'acides gras

1)Optimisation préalable de la séparation et récupération des acides azélaïque et pélargonique

Le protocole de séparation des acides carboxyliques par de l'eau a été mis en place après quelques tests qui ont permis son optimisation.

a)Décantation à chaud du système Eau/Acide pélargonique:

20 mmoles (3,164 g) d'acide pélargonique sont introduits dans un tricol muni d'une réfrigération et d'une sonde de température. 27 ml d'eau sont ajoutés (1,1 fois le volume qui serait nécessaire à la solubilisation à chaud de 20 mmoles d'acide azélaïque). Le tout est agité et chauffé à 80°C puis placé dans une ampoule à décanter conditionnée à la température de l'étude. L'acide pélargonique constitue la phase supérieure. La phase aqueuse est isolée et extraite à l'acétate d'éthyle. La quantité d'acide pélargonique présent dans la phase aqueuse est égale à 35 mg. Cette masse est supérieure à la valeur de solubilité de l'acide pélargonique. De fines particules d'huiles doivent se trouver émulsionnées à l'eau.

b)Décantation à chaud du système Eau/Acide pélargonique avec filtration de la phase aqueuse:

Ce second test est sensiblement le même que le précédent à la différence qu'après la récupération par décantation de la phase aqueuse, une étape de filtration à chaud sur coton de cette phase est réalisée afin d'éliminer les particules d'huiles émulsionnées. Dans ce cas, la quantité d'acide pélargonique présent dans la phase aqueuse n'est plus que de 11 mg.

La séparation d'un système à 80°C composé de 20 mmoles d'acide pélargonique et 27 ml d'eau par la filtration sur coton de la phase aqueuse permet de diminuer de 67 % la quantité

d'acide pélargonique présent dans la phase aqueuse en éliminant les particules d'huiles émulsionnées.

c)Test de séparation des deux acides carboxyliques dans l'eau :

20 mmoles d'acide pélargonique et 20 mmoles d'acide azélaïque sont introduites dans un tricol en présence de 27 ml d'eau. Le tout est agité, chauffé à 80°C puis placé dans une ampoule à décanter conditionnée à cette température. Les deux phases sont difficilement séparables. La concentration en acide azélaïque dans l'eau est trop importante et entraîne des phénomènes d'émulsions rendant la séparation délicate. Un volume d'eau proche du volume nécessaire à la solubilisation de l'acide azélaïque est insuffisant pour assurer la séparation des deux acides.
En procédant de façon empirique par augmentation du volume d'eau, l'utilisation de 100 ml d'eau est nécessaire pour éviter l'émulsion de 20 mmoles d'acide pélargonique et azélaïque dans l'eau.
Dans les expériences d'oxydation menées, 1 mmole d'acide oléique conduit au mieux à la production de 1 mmole de chacun des deux acides carboxyliques. Le volume d'eau utilisé pour le protocole de récupération sera de 5 ml (+ 20 ml d'eau de lavage).

d)Test de récupération de l'acide azélaïque dans l'eau

A présent, 1 mmole (188 mg) d'acide azélaïque est solubilisée à 80°C dans 25 ml d'eau, volume d'eau final contenant l'acide azélaïque purifié dans les réactions d'oxydations. Après retour à température ambiante, la solution est filtrée sur membrane en acétate et nitrate de cellulose (diamètre des pores 0,22 μm).
La masse d'acide azélaïque récupérée par filtration après séchage est égale à 115 mg et correspond à 61% de la quantité initiale. Le filtrat est alors acidifié et extrait avec de l'acétate d'éthyle. La masse d'acide azélaïque extraite est égale à 59 mg (93 % de l'acide azélaïque initialement solubilisé à chaud sont ainsi récupérés).

Remarque:
1- La masse d'acide solubilisée dans l'eau chauffée à 80°C puis refroidie à T ambiante correspond à une solubilité dans l'eau supérieure à celle précédemment déterminée à T

ambiante. Cela peut être dû à une cinétique lente de recristallisation de l'acide à T ambiante ou à un phénomène comparable à la surfusion.
2- Dans une production d'acide azélaïque à plus grande échelle, la même eau de séparation peut constamment être réutilisée. Elle s'en trouverait saturée à température ambiante en acide azélaïque et la filtration permettrait alors une récupération totale. Dans le cas plus fondamental de notre étude, l'eau utilisée pour les purifications est renouvelée à chaque séparation et, pour une meilleure récupération, l'acide azélaïque présent dans la phase aqueuse est récupéré par extraction.

2)Oxydation d'acides gras par le système $NaIO_4/RuCl_3$

A titre d'exemple, l'oxydation par $NaIO_4/RuCl_3$ est donnée dans le cas de l'oxydation d'acide oléique mais peut être étendue à tous les acides gras insaturés.
Dans un ballon de 50 ml sont introduits en proportions variables de l'eau, de l'acétonitrile et de l'acétate d'éthyle. Sont ensuite ajoutés au mélange 877 mg de périodate de sodium $NaIO_4$ (4,1 équivalents), 5 mg de trichlorure de ruthénium $RuCl_3$ (2,2% molaire), 282 mg d'acide oléique (1 mmol) et éventuellement 8 mg d'Aliquat 336 (2 % molaire). La solution biphasique est alors agitée à l'aide d'un barreau aimanté ou d'ultrasons. En fin de réaction, le mélange est extrait par de l'acétate d'éthyle.

3)Séparation des acides carboxyliques

Les produits extraits issus des oxydations sont introduits dans un ballon de 50 ml muni d'un barreau aimanté. 5 ml d'eau sont ajoutés au mélange. Le tout est amené à 80°C et agité pendant 30 minutes à l'aide d'un agitateur magnétique. La solution est alors filtrée à chaud sur coton. Le ballon et l'entonnoir de filtration sont lavés avec 20 ml d'eau à 80°C. Les produits présents dans la phase aqueuse sont extraits avec 3 X 20 ml d'acétate d'éthyle. L'opération est renouvelée dans le but d'obtenir un acide azélaïque pur à 99 %. Les composés non-solubles dans la phase aqueuse sont récupérés et analysés. Tous les produits sont caractérisés par RMN ^{1}H, RMN ^{13}C et IR.

4)Séparation sous forme d'esters de méthyles

Les produits issus des oxydations sont introduits dans un ballon de 50 ml muni d'un barreau aimanté. 1 ml de $SOCl_2$ avec 15 ml de CH_3Cl sont ajoutés, le système est agité pendant 2 heures avant évaporation. 15 ml de méthanol sont alors ajoutés aux chlorures d'acides formés. Après 2 heures d'agitation, le méthanol est évaporé et les esters de méthyle sont séparés sur colonne de silice avec un mélange d'éther (2 %) et d'éther de pétrole (98 %) afin d'éluer l'ester monométhylique puis un mélange d'éther (10 %) et d'éther de pétrole (90 %) pour éluer le diester (à l'exception du mélange des acides adipique et laurique où l'ester diméthylique, de plus courte chaîne carbonée, est élué le premier). Les produits sont caractérisés en RMN ^{1}H, RMN ^{13}C, IR, GCMS.

E.Caractérisation spectroscopique des produits

Acide Pélargonique:

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 11 (1H, s) ; 2,3 (2H, t, J=7,5 Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,3 (10H, m), 0,9 (3H, t, J=6,1 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$ / TMS): δ 180,7 ; 34,3 ; 31,9 ; 29,3 ; 29,2 (2C) ; 24,8 ; 22,7 ; 14,1.

FT-IR (CCl_4): 1712 cm^{-1}.

Acide Azélaïque:

RMN ^{1}H (DMSO-d_6 / TMS 250 MHz): δ 11,9 (2H, s) ; 2,2 (4H, t, J=7,4 Hz) ; 1,5 (4H, m) ; 1,2 (6H, m).

RMN ^{13}C (DMSO-d_6 / TMS): δ 174,4 (2C) ; 33,7 (2C) ; 28,4 (2C) ; 28,5 ; 24,5 (2C).

FT-IR (KBr) 1701 cm^{-1}.

Point de fusion : 107,0 °C (littérature 106,5 °C)

Nonanoate de méthyle :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 3,7 (3H, s) ; 2,3 (2H, t, J=7,5Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,3 (10H, m) ; 0,9 (3H, t, J=6,2 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$ / TMS): δ 174,2 ; 51,4 ; 34,2 ; 32,0 ; 29,4 ; 29,3 ; 29,2 ; 25,1 ; 22,8 ; 14,1.

GC-MS (70 eV) m/z: 172 (2%), 141 (9%), 87 (41%), 74 (100%).

FT-IR (CCl_4) 1740 cm^{-1}.

Azélate de diméthyle :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 3,7 (6H, s) ; 2,3 (4H, t, J=7,4 Hz) ; 1,6 (4H, m) ; 1,3 (6H, m).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$ / TMS): δ 174,1 (2C) ; 51,4 (2C) ; 34,1 (2C) ; 29,0 (3C) ; 24,9 (2C).

GC-MS (70 eV) m/z: 216 (0.5%), 185 (45%), 152 (100%), 124 (24%), 111 (54%), 83 (62%), 74 (76%), 55 (54%).

FT-IR (Film) 1737 cm^{-1}.

Acide 9,10-dioxostéarique:

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 11 (1H, s) ; 2,7 (-H_2CCOCOCH_2-, t, 7,5 Hz); 2,3 (2H, t, J=7,5 Hz) ; 1,6-1,3 (22H, m), 0,9 (3H, t, J=6,1 Hz).

FT-IR (CCl_4) : 1712 cm^{-1}

Point de fusion : 76 °C.

Acide pentanoïque :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 12 (1H, s) ; 2,3 (2H, t, J=7,5 Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,4 (2H, m), 0,9 (3H, t, J=6,1 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$ / TMS): δ 181 ; 34 ; 27 ; 22 ; 14.

FT-IR (CCl_4): 1712 cm^{-1}.

Acide hexanoïque :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 11 (1H, s) ; 2,3 (2H, t, J=7,5 Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,3 (4H, m), 0,9 (3H, t, J=6,1 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$ / TMS): δ 181 ; 34 ; 31 ; 24 ; 22 ; 14.

FT-IR (CCl_4): 1711 cm^{-1}.

Acide adipique :

RMN ^{1}H (DMSO-d_6 / TMS 250 MHz): δ 12,0 (2H, s) ; 2,2 (4H, t, J=7,4 Hz) ; 1,5 (4H, m).

RMN ^{13}C (DMSO-d_6 / TMS): δ 174 (2C) ; 33 (2C) ; 24 (2C).

FT-IR (KBr) 1703 cm^{-1}.

Point de fusion : 152,3 °C (littérature 152 °C)

Heptanoate de méthyle :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 3,7 (3H, s) ; 2,3 (2H, t, J=7,4 Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,3 (6H, m) ; 0,9 (3H, t, J=6,2 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$ / TMS): δ 174 ; 51 ; 34 ; 32 ; 29 ; 25 ; 23 ;14.

FT-IR (CCl_4) : 1740 cm^{-1}.

Acide octanedioïque :

RMN ^{1}H (DMSO-d_6 / TMS 250 MHz): δ 12,0 (2H, s) ; 2,2 (4H, t, J=7,4 Hz) ; 1,5 (4H, m), 1,3 (4H, m).

RMN ^{13}C (DMSO-d_6 / TMS): δ 174 (2C) ; 33 (2C) ; 24 (2C), 22 (2C).

FT-IR (KBr) 1702 cm^{-1}.

Point de fusion : 125 °C

Dodécanoate de méthyle :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 3,7 (3H, s) ; 2,3 (2H, t, J=7,5 Hz) ; 1,6 (2H, m) ; 1,3 (16H, m) ; 0,9 (3H, t, J=6,2 Hz).

RMN ^{13}C ($CDCl_3$ / TMS): δ 174 ; 51 ; 34 ; 32 ; 30 (3C) ; 29 (3C) ; 25 ; 23 ; 14.

FT-IR (CCl_4) 1743 cm^{-1}.

Acide décanedioïque :

RMN ^{1}H (DMSO-d_6 / TMS 250 MHz): δ 12,0 (2H, s) ; 2,2 (4H, t, J=7,4 Hz) ; 1,5 (4H, m), 1,3 (8H, m).

RMN ^{13}C (DMSO-d_6 / TMS): δ 174 (2C) ; 34 (2C) ; 29 (4C), 25 (2C).

FT-IR (KBr) 1699 cm^{-1}.

Point de fusion : 131 °C (littérature : 132 °C)

Dibenzyle sulfone :

RMN ^{1}H ($CDCl_3$ / TMS 250 MHz): δ 4,1 (4H, s) ; 7,4 (10H, s).

Chapitre 3

L'azélate de sodium, réactif de précipitation des cations métalliques divalents

I. *Préparation et contrôle des solutions d'azélate de sodium*

A.Préparation de l'azélate de sodium

La synthèse de l'azélate se fait par déprotonation de l'acide azélaique par l'hydroxyde de sodium selon la réaction :

$$HOOC\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH_{(s)} + 2\ OH^- \rightarrow\ ^-OOC\text{-}(CH_2)_7\text{-}COO^- + 2\ H_2O$$

Cinétiquement amélioré par le caractère exothermique de la solubilisation de la soude, la déprotonation de l'acide azélaïque entraîne, en quelques minutes, la formation d'azélate de sodium soluble. Néanmoins, un faible précipité cotonneux peut persister. Dans ce cas la solution est filtrée avant d'être titrée.

B.Détermination du titre des solutions

La détermination du titre de solutions d'azélate de sodium est réalisée par pHmétrie. Les ions azélates sont dosés par une solution d'acide sulfurique de titre connu, selon la réaction :

$$^-OOC\text{-}(CH_2)_7\text{-}COO^- + 2\ H^+ \rightarrow\ HOOC\text{-}(CH_2)_7\text{-}COOH_{(s)}$$

Afin de noter facilement le volume d'acide nécessaire à la reprotonation des anions azélates Az^{2-}, 4 ml de soude 0,1 M sont ajouté à la prise d'essai de 5 ml du carboxylate.

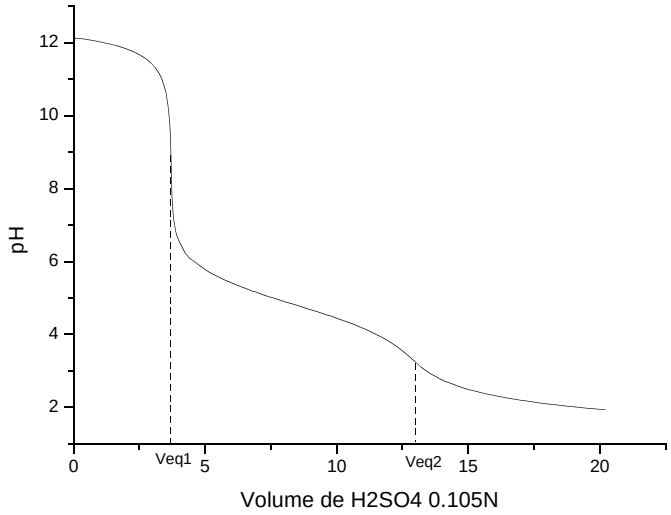


Figure 22 : courbe de dosage d'un mélange Na_2Az-NaOH par de l'acide sulfurique

Le premier saut de pH correspond à la neutralisation de l'excès de soude, puis l'acide sulfurique réagit avec le carboxylate. Dans la mesure où les 2 pK_a de l'acide azélaïque sont proches, l'existence de la forme HAz^- est extrêmement limitée. Un seul saut de pH correspond aux deux reprotonations de Az^{2-}. Le volume équivalent de cette protonation spécifique est $Veq_2 – Veq_1$.

Le titre de la solution d'azélate est alors déterminé par la relation :

$$[Az^{2-}] = [H^+] * (Veq_2 – Veq_1) / 2\ V_{Azélate}$$

C.Solubilité de l'azélate de sodium

Dans le but de connaître la concentration maximale d'une solution de réactif précipitant de Na_2Az, la détermination de la solubilité de l'azélate de sodium a été réalisée par évaporation de solutions de Na_2Az environ 1 M à l'aide d'un épiradiateur. Dès qu'un précipité d'azélate

de sodium apparaît dans la solution, celle-ci est refroidie à 20°C, filtrée et dosée par de l'acide sulfurique. Ce mode opératoire est répété trois fois afin d'en tester la répétabilité et donner un intervalle de confiance sur la mesure. Les valeurs de solubilité de Na_2Az obtenues sont données dans le Tableau 40.

Essai n°	**Solubilité (en mol.L^{-1})**
1	2,0
2	1,9
3	2,0
Solubilité moyenne de l'azélate de sodium	
2,0 ± 0,1 mol.L^{-1}	

Tableau 40 : solubilité de l'azélate de sodium

Cette étude montre que dans le cas d'une application industrielle, il est possible de préparer des solutions précipitantes d'azélate de sodium proche de 2 mol.L^{-1}.

II.*Synthèse et caractérisation des azélates de cations divalents*

Les carboxylates présentent la propriété de former des précipités avec les cations métalliques. La synthèse et la caractérisation des nonanoates métalliques ont fait l'objet des travaux de thèse de Franck Pénéliau [214, 215]. Ces travaux ont montré que la précipitation de cations divalents conduisait à la formation exclusive de carboxylates métalliques. Le phénomène est décrit selon la réaction :

$$M^{2+} + 2\ C_x^- \rightarrow M(C_x)_{2\ (s)}$$

Concernant les dicarboxylates, certains auteurs [140**, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147**] ont montré que les cations métalliques précipitent en présence de dicarboxylates par une réaction du type :

$M^{2+} + {}^-OOC(CH_2)_nCOO^- + xH_2O \rightarrow M[OOC(CH_2)_nCOO].xH_2O_{(s)}$ *avec x compris entre 0 et 2*

La précipitation d'azélates métalliques n'a toutefois pas été étudiée dans le cas des composés engageant les cations divalents Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}. Ce sont les cations divalents les plus présents dans les effluents industriels liquides.

A.Description de la précipitation

La solution d'azélate de sodium ainsi que toutes les solutions de cations métalliques employés ont des concentrations voisines de 0,1 $mol.l^{-1}$. 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 des équations ci-dessus. La solution de cation métallique est introduite dans un bécher. On ajoute alors le carboxylate de sodium sous agitation. L'agitation est maintenue pendant quelques minutes, puis le précipité obtenu est filtré et lavé trois fois dans 200 ml d'eau pour éliminer les traces de cation métallique ou de carboxylate de sodium qui n'auraient pas réagi. L'étape suivante est le séchage des précipités obtenus.

Pour toutes les études du solide concernant les précipités d'azélates métalliques, nous appliquerons un séchage à l'étuve à 110°C, température qui permet un séchage des précipités minéraux sans généralement dégrader les précipités. Néanmoins l'acide azélaïque étant un composé organique biodégradable, nous nous sommes assurés de sa stabilité à 110°C pendant 6 jours lorsqu'il est engagé dans un précipité métallique.

B.Détermination de la stœchiométrie des précipités

1)Solubilisation acide des azélates métalliques

Cette méthode de détermination des stœchiométries permet la solubilisation des azélates métalliques formés en jouant sur le caractère basique de l'anion azélate. Pour cela, une quantité connue de précipité est introduite dans un bécher avec environ 50 ml d'eau permutée. La solution, en équilibre avec le précipité, est ensuite dosée par ajout très lent d'acide (33 µl/min).

Les courbes de dosages des azélates métalliques divalents par de l'acide sulfurique 0,105 N qui peuvent être exploitées par cette technique sont représentées sur la Figure 23.

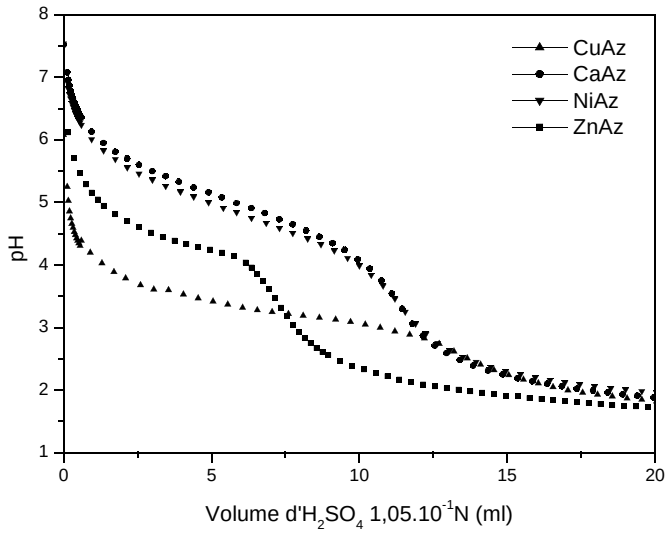


Figure 23 : suivi pHmétrique de la solubilisation d'azélates métalliques par de l'acide sulfurique

La solubilisation acide de l'azélate de calcium est réalisée par une solution d'HCl $1{,}20.10^{-1}$ M afin d'éviter la précipitation de sulfate de calcium.

Lors de l'ajout de l'acide sulfurique, de l'acide azélaïque se forme tandis que les métaux divalents sont solubilisés. La quantité d'azélate engagée dans le précipité peut être déterminée puisqu'elle réagit avec les protons ajoutés selon la réaction :

$$MAz_{(s)} + 2H^{+} \rightarrow H_2Az_{(s)} + M^{2+}$$

La solution est ensuite récupérée et le cation métallique est dosé en spectrométrie d'absorption atomique (S.A.A.).

Dans le cas de l'azélate de plomb, le précipité étant très insoluble, cette réaction n'est pas suffisamment quantitative. Nous avons alors mis en place une seconde technique de détermination de la stœchiométrie qui met à profit le suivi pHmétrique de la formation de l'azélate de plomb.

2)Suivi pHmétrique de la formation de l'azélate de plomb

6 ml d'une solution de $Pb(NO_3)_2$ $1{,}46\ 10^{-1}$ M légèrement acidifiée par de l'acide nitrique sont introduits dans un bécher puis une burette automatisée ajoute l'azélate de sodium. La courbe de dosage pHmétrique de la formation de l'azélate de plomb est présentée sur la Figure 24 :

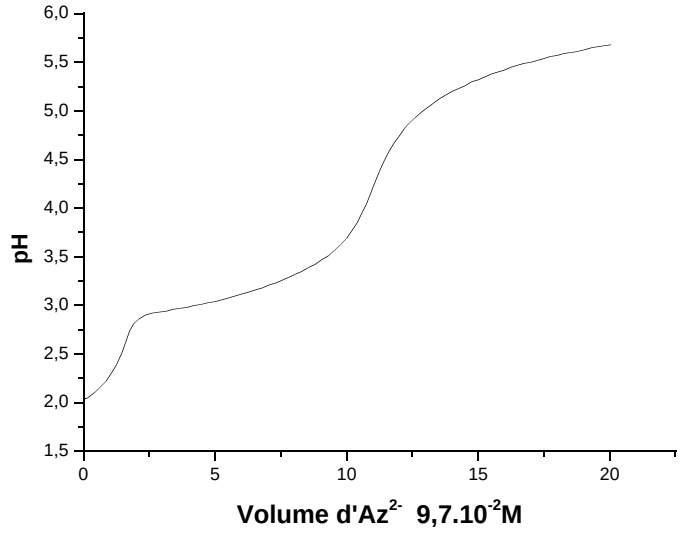


Figure 24 : suivi pHmétrique de la formation d'azélate de plomb

Le premier saut de pH correspond à la neutralisation de l'acidité libre selon la réaction :

$$Az^{2-} + 2\ H^{+} \rightarrow H_2Az_{(s)}$$

Puis l'azélate ajouté réagit avec le cation métallique pour former le précipité selon la réaction :

$$Pb^{2+} + Az^{2-} \rightarrow PbAz_{(s)}$$

3)Calcul des stœchiométries

Les masses initiales des précipités, les nombres de moles de cations métalliques solubilisés et dosés ainsi que les nombres de moles d'azélate déterminées à l'aide des points équivalents de la Figure 23 permettent de déterminer les formules des azélates de Ca^{II}, Cu^{II}, Ni^{II} et Zn^{II} (Tableau 41).

Le rapport Pb^{2+}/Az^{2-} est déterminé par la quantité initiale de plomb introduite en solution ainsi que la quantité d'azélate de sodium déterminée par le point équivalent de la Figure 24. Enfin,

la formule complète de l'azélate de plomb est obtenue par attaque d'une masse de précipité sec. Le nombre de moles de plomb présent dans ce précipité préalablement pesé est indicée par * dans le Tableau 41. Les masses théoriques présentées dans la ligne 6 du tableau sont calculées en fonction des quantités de cations métalliques et d'azélate présents dans les précipités et indiquées dans les lignes 3 et 4.

Cations métalliques	**Zn^{2+}**	**Cu^{2+}**	**Ni^{2+}**	**Ca^{2+}**	**Pb^{2+}**
Masse d'azélate pesée	102,6 mg	171,8 mg	167,4 mg	171,8 mg	175,6 mg
Nb de moles de M^{2+}	$4,09.10^{-4}$	$7,04.10^{-4}$	$6,17.10^{-4}$	$7,06.10^{-4}$	*$8,76.10^{-4}$* $4,52.10^{-4*}$
Nb de moles de Az^{2-}	$3,81.10^{-4}$	$6,93.10^{-4}$	$6,05.10^{-4}$	$6,84.10^{-4}$	*$9,07.10^{-4}$*
Rapport M^{2+}/Az^{2-}	**1,07**	**1,03**	**1,02**	**1,03**	***0,97***
Masse théorique calculée	97,7 mg	173,7 mg	148,9 mg	155,6 mg	177,8 mg
Δ masse	4,9	-1,9	18,5	16,2	-2,2
Mol d'H_2O proposé	0	0	$10,3.10^{-4}$	$9,00.10^{-4}$	0
Formules des précipités	**ZnAz**	**CuAz**	**NiAz, $2H_2O$**	**CaAz, $1H_2O$**	**PbAz**

Tableau 41 : stœchiométrie des azélates métalliques

Les azélates de zinc, de cuivre et de plomb sont du type MAz tandis que les azélates de nickel et de calcium engagent des molécules d'eau dans leur constitution. Des études précédentes avaient mis en évidence la formation de composés similaires pour des dicarboxylates cobalt [140, 141] et de manganèse [142, 143].

III. *Analyse radiocristallographique des précipités*

L'analyse radiocristallographique est employée ici comme outil nous permettant de confronter les diagrammes de diffraction X des produits synthétisés à des diagrammes de référence contenus dans une base de données (JCPDS-ICDD). Nous ne chercherons pas à déterminer la structure des composés mais plutôt à vérifier que les produits synthétisés correspondent à des carboxylates ou hydroxy-carboxylates métalliques.

La littérature ne fait pas 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 dicarboxylates métalliques de référence, les clichés obtenus sont systématiquement comparés avec ceux des hydroxydes métalliques correspondants, mais aussi avec les clichés de quelques monocarboxylates métalliques [154, 158, [231]].

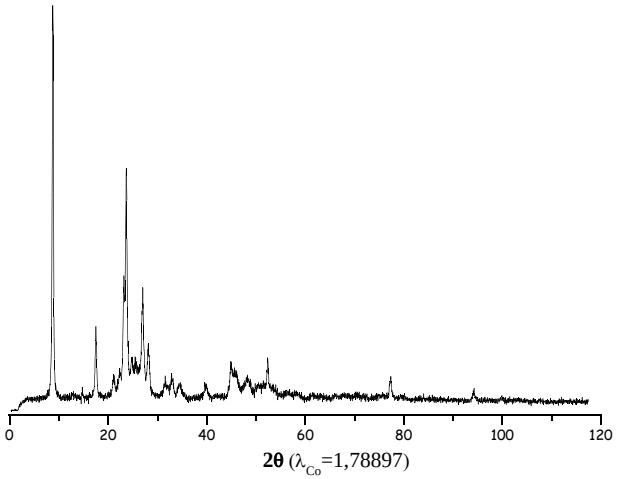


Figure 25 : diffractogramme de l'azélate de zinc

d_{hkl}	2 Théta	I en (%)
11,69	8,77	100
5,87	17,52	21,3
4,45	23,18	24,3
4,36	23,68	62,6
3,83	26,99	37,8
3,68	28,17	12,2
3,16	32,93	12,9
2,30	45,68	21,6

Tableau 42 : valeurs des distances interréticulaires et angles de Bragg des raies de l'azélate de zinc

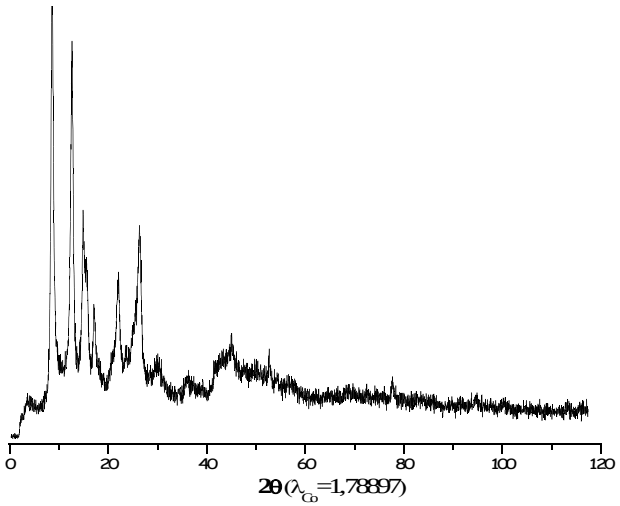


Figure 26 : diffractogramme de l'azélate de cuivre

d_{hkl}	2 Théta	I en (%)
12,07	8,50	100
8,22	12,50	82,7
6,95	14,79	38,0
4,08	25,34	59,3
3,93	26,29	45,8

Tableau 43 : valeurs des distances interréticulaires et angles de Bragg des raies de l'azélate de cuivre

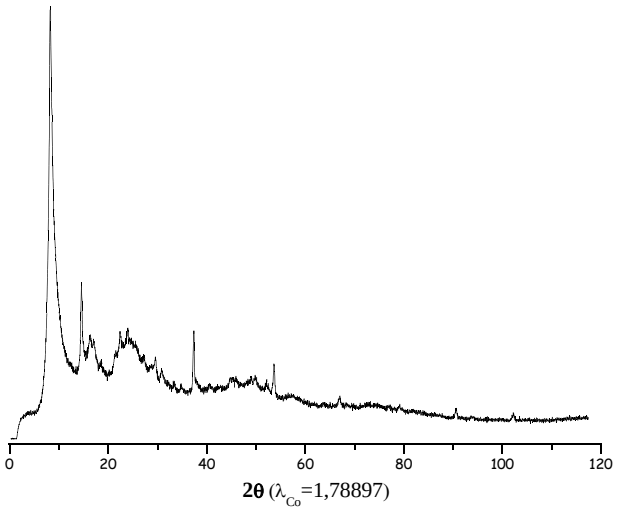


Figure 27 : diffractogramme de l'azélate de nickel

d_{hkl}	2 Théta	I en (%)
12,19	8,42	100
6,30	16,32	19,2
4,30	24,02	8,9

Tableau 44 : valeurs des distances interréticulaires et angles de Bragg des raies de l'azélate de nickel

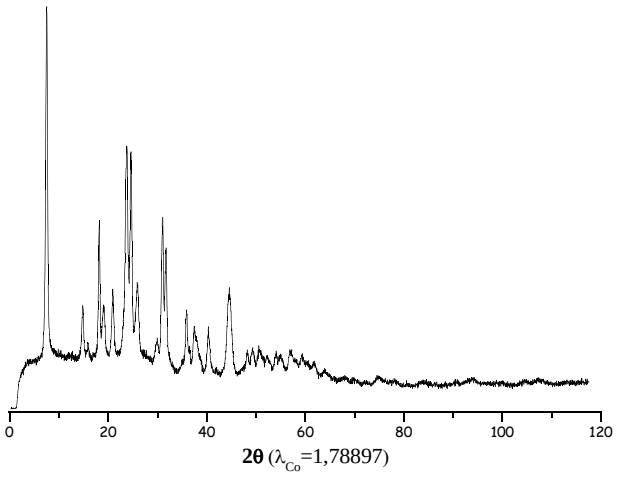


Figure 28 : diffractogramme de l'azélate de calcium

d_{hkl}	2 Théta	I en (%)
13,66	7,51	100
4,35	23,73	86,2
3,99	25,91	41,1
4,19	24,64	40,3
3,35	31,01	35,7
2,36	44,58	34,9

Tableau 45 : valeurs des distances interréticulaires et angles de Bragg des raies de l'azélate de calcium

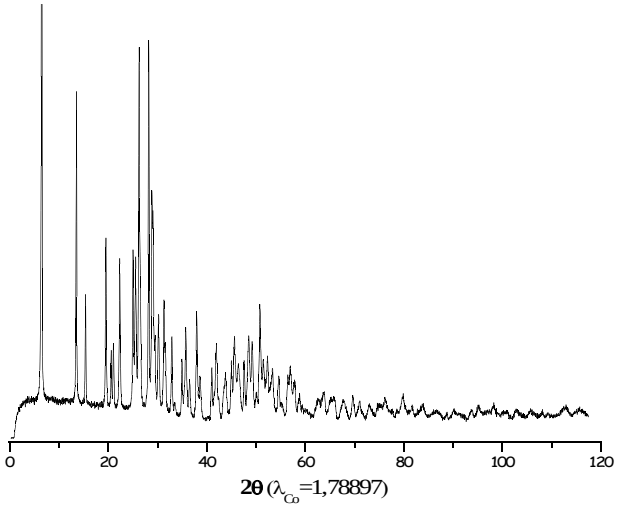


Figure 29 : Diffractogramme de l'azélate de plomb

d_{hkl}	2 Théta	I en (%)
15,77	6,50	100
7,58	13,56	45,5
3,94	26,27	72,5
3,67	28,23	61,6
3,56	29,10	48,9

Tableau 46 : valeurs des distances interréticulaires et angles de Bragg des raies de l'azélate de plomb

Aucun des produits analysés ne présente de raies communes avec les hydroxydes métalliques correspondants. Tous les carboxylates ont des structures en feuillet qui se caractérisent dans le cas des azélates métalliques divalents étudiés par une raie à bas angle de valeur de 2θ compris entre 6 et 9.

IV. *Solubilités et diagrammes de solubilité des azélates métalliques divalents*

A. Détermination des solubilités des azélates métalliques dans l'eau pure

1) Protocole opératoire

Une quantité de chaque azélate métallique fraîchement précipité, lavé et non séché est introduite dans de l'eau pure jusqu'à saturation de la solution. La solution est ensuite agitée à 500 $tr.min^{-1}$. Pour chaque composé, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre cinétique est déterminé par un suivi conductimétrique (Figure 30). Chaque solution est alors filtrée sur membrane en nitrocellulose/acétate de cellulose (diamètre des pores : 0,22 μm). Le pH des filtrats est mesuré et les cations solubilisés sont dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique. Les déterminations de solubilité sont répétées cinq fois pour chaque azélate métallique étudié.

2) Résultats expérimentaux

La Figure 30 donne l'évolution de la conductance des azélates métalliques en solution aqueuse. Tant que l'équilibre cinétique des solubilisations n'est pas atteinte, les ions M^{2+} et Az^{2-} se concentrent en solution et ont pour effet d'augmenter la conductance du milieu. Lorsque la conductance n'évolue plus, on suppose l'équilibre atteint.

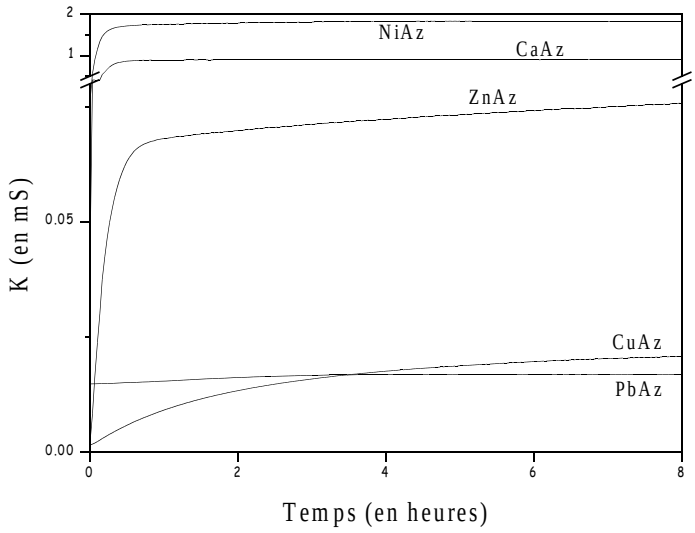


Figure 30 : suivis conductimétriques de la solubilisation des azélates métalliques divalents

Après 8 heures de mise en solution, tous les azélates métalliques ont atteint leur équilibre de solubilisation. C'est le temps minimum de mise en solution qui a été appliqué dans chaque cas.

Le Tableau 47 fournit les solubilités des azélates métalliques en $g.L^{-1}$ et $mol.L^{-1}$ aux pH d'équilibre. Afin de comparer les solubilités des azélates avec leurs équivalents monocarboxylés, l'étude a été complétée par la détermination de la solubilité du nonanoate de cuivre $Cu(C_9)_2$ et de plomb $Pb(C_9)_2$, les solubilités des nonanoates de zinc $Zn(C_9)_2$, nickel $Ni(C_9)_2$ et calcium $Ca(C_9)_2$ ayant déjà été déterminées par Franck Pénéliau [214].

Cations	Précipitants	Formule des précipités	Solubilités (g/l)	Solubilités (mol/l)	pH
Zn^{2+}	Nonanoate	$Zn(C_9)_2$	$(1,35 \pm 0,05).10^{-2}$	$(2,06 \pm 0,07).10^{-4}$	4,6
	Azélate	**ZnAz**	$\mathbf{(1,24 \pm 0,08).10^{-1}}$	$\mathbf{(1,89 \pm 0,13).10^{-3}}$	**6,7**
Ni^{2+}	Nonanoate	$Ni(C_9)_2$	$(1,45 \pm 0,09).10^{-1}$	$(2,46 \pm 0,16).10^{-3}$	6,2
	Azélate	**$NiAz,2H_2O$**	**2,19 ± 0,01**	$\mathbf{(3,72 \pm 0,02).10^{-2}}$	**6,9**
Cu^{2+}	Nonanoate	$Cu(C_9)_2$	$(9,65 \pm 2,92).10^{-4}$	$(1,52 \pm 0,46).10^{-5}$	4,8
	Azélate	**CuAz**	$\mathbf{(7,85 \pm 1,52).10^{-3}}$	$\mathbf{(1,24 \pm 0,24).10^{-4}}$	**6,0**
Pb^{2+}	Nonanoate	$Pb(C_9)_2$	$(2,02 \pm 0,12).10^{-3}$	$(9,73 \pm 0,06).10^{-5}$	6,2
	Azélate	**PbAz**	$\mathbf{(3,92 \pm 0,81).10^{-3}}$	$\mathbf{(1,89 \pm 0,39).10^{-5}}$	**6,1**
Ca^{2+}	Nonanoate	$Ca(C_9)_2$	$(4,92 \pm 0,12).10^{-3}$	$(1,23 \pm 0,03).10^{-3}$	5,6
	Azélate	**$CaAz,H_2O$**	$\mathbf{(4,71 \pm 0,40).10^{-1}}$	$\mathbf{(1,17 \pm 0,10).10^{-2}}$	**6,9**

Tableau 47 : solubilités comparées des azélates et nonanoates métalliques

D'après le Tableau 47, on s'aperçoit que pour un même cation métallique, l'azélate est plus soluble que le nonanoate. Ceci est vrai pour tous les cations métalliques. Cela s'explique par le fait que le dicarboxylate possède deux sites hydrophiles alors que le monocarboxylate n'en possède qu'un.

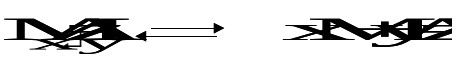
Dès lors que ces solubilités expérimentales sont déterminées, il nous est possible de calculer la solubilité absolue de chaque azélate métallique et de tracer les diagrammes de solubilité conditionnelle en fonction du pH.

B.Etablissement des diagrammes de solubilité

1)Solubilités absolues et constantes de solubilités

Les solubilités des carboxylates métalliques sont des données thermodynamiques qui dépendent du pH, non seulement en raison des propriétés acides du cation métallique, mais également en raison des propriétés basiques de l'anion carboxylate. Le développement qui va suivre tient compte de précédents travaux [232, 233, 234].

A partir des données expérimentales, il est possible de calculer le produit de solubilité K_s de chaque azélate métallique. En faisant abstraction des charges des ions, la solubilité des azélates métalliques se traduit par l'équilibre:



Le produit de solubilité de cet équilibre noté K_{sp} est donné par :

$$K_s = a(M)^x.a(Az)^y$$

Avec a(M) et a(Az) les activités respectives du cation métallique et de l'azélate en solution tel que $a(X) = \gamma_X [X]$

Dans le cas de solutions diluées, la force ionique peut être considérée comme négligeable et le coefficient d'activité γ peut être supposé égal à 1. Les activités deviennent égales aux concentrations.

Avec [M] la somme des concentrations de toutes les formes acido-basiques du cation métallique telle que : $[M] = [M^{n+}] + [M(OH)^{(n-1)+}] + \ldots + [M(OH)_{n+1}{}^{1-}]$

et [Az] la somme des concentrations de toutes les formes acido-basiques de l'acide azélaïque telle que : $[Az] = [Az^{2-}] + [HAz^-] + [H_2Az_{aq}]$,

le produit de solubilité conditionnel d'un azélate métallique s'écrira :

$$K_s^{cond} = [M]^x.[Az]^y$$

Pour calculer cette constante, on utilise les coefficients de Schwarzenbach notés α_M et α_{Az}:

$$\alpha_M = \frac{[M]}{[M^{c+}]} = 1 + \frac{k_{a_1}}{[H^+]} + \frac{k_{a_1}.k_{a_2}}{[H^+]^2} + \ldots + \frac{k_{a_1}.k_{a_2}\ldots k_{a_n}}{[H^+]^n}$$

où k_{a_1}, k_{a_2},…, k_{a_n} sont les constantes d'acidités des différentes formes acido-basiques du cation.

$$\alpha_{Az} = \frac{[Az]}{[Az^{2-}]} = 1 + \frac{[H^+]}{k'_{a_1}} + \frac{[H^+]^2}{k'_{a_1}.k'_{a_2}}$$

où k'_{a_1} et k'_{a_2} sont les deux constantes d'acidité de l'acide azélaïque et valent respectivement 5,42 et 4,55 [**235**].

Le produit de solubilité conditionnel s'exprime alors par:

$K_s^{cond} = K_s \,.\, \alpha_M \,.\, \alpha_{Az}$ pour un cation divalent

Connaissant la relation mathématique entre le produit de solubilité et la solubilité pour les azélates divalents : $K_s^{cond} = (s^{cond})^2$

il est possible de déterminer K_s en calculant K_s^{cond} à partir de la solubilité expérimentale et en remplaçant dans les expressions de α_M et α_{Az}, $[H^+] = 10^{-pH}$ par la valeur mesurée au cours de l'étude de solubilité.

Composés	CaAz, H_2O	CuAz	NiAz, $2H_2O$	PbAz	ZnAz
Solubilité expérimentale ($mol.L^{-1}$)	$1{,}17.10^{-2}$	$1{,}24.10^{-4}$	$3{,}72.10^{-2}$	$1{,}89.10^{-5}$	$1{,}89.10^{-3}$
pH expérimental	6,9	6,0	6,9	6,1	6,7
α_M	1	1,032	1,001	1,032	1,005
α_{Az}	1,035	1,356	1,035	1,268	1,056
K_s	$1.32\ 10^{-4}$	$1.10\ 10^{-8}$	$1.35\ 10^{-3}$	$2.69\ 10^{-10}$	$3.35\ 10^{-6}$
$pK_s = -\log K_s$	3,88	7,96	2,87	9,57	5,48

Tableau 48 : solubilités et produit de solubilité des azélates métalliques divalents

Certaines solubilités sont relativement élevées et la force ionique peut alors influencer les activités des espèces. Pour vérifier cette hypothèse, nous allons calculer les constantes de solubilité corrigés noté K_s^{corr} tel que :

$$K_s^{corr} = a(M).a(Az) = \gamma_M \,.\, \gamma_{Az}\, K_s$$

Les coefficients d'activités sont calculés avec la loi de Debye-Hückel simplifiée valable pour des solutions de concentrations inférieures à 0,1 M :

$$\log\gamma_i = -\frac{0.5 z_i^2 \sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$$

avec I la force ionique telle que

$$I = \tfrac{1}{2}\, \Sigma[C_i\, z_i^2]$$

Dans les conditions de solubilisation, $\gamma_M = \gamma_{Az}$ puisque le métal divalent et l'azélate ont la même charge et la même concentration en solution.
Le Tableau 49 présente et compare les pKs et les pK_s^{corr} (tenant compte de la force ionique) des azélates métalliques divalents.

Composés	CaAz,H_2O	CuAz	NiAz,$2H_2O$	PbAz	ZnAz
K_s	$10^{-3,88}$	$10^{-7,96}$	$10^{-2,87}$	$10^{-9,57}$	$10^{-5,48}$

pK_s	**3.88**	**7.96**	**2.87**	**9.57**	**5.48**
Force ionique ($mol.L^{-1}$)	$4.70\ 10^{-2}$	$4.96\ 10^{-4}$	$1.49\ 10^{-1}$	$7.56\ 10^{-5}$	$7.56\ 10^{-3}$
$\gamma_M = \gamma_{Az}$	0.44	0.90	0.28	0.96	0.67
K_{sp}	$2.55\ 10^{-6}$	$8.91\ 10^{-9}$	$1.06\ 10^{-4}$	$2.48\ 10^{-10}$	$1.50\ 10^{-6}$
pK_s^{corr}	**5.59**	**8.05**	**3.97**	**9.60**	**5.82**

Tableau 49 : produits de solubilité corrigés des azélates métalliques divalents

Comme attendu, les pKs et pKs^{corr} sont très proches pour les composés faiblement solubles comme PbAz ou CuAz. Par contre, les résultats obtenus pour les composés nettement plus solubles tels que CaAz ou NiAz montrent que les activités ne peuvent plus être assimilées aux concentrations.

2)Diagrammes de solubilités des azélates métalliques en fonction du pH

Les tracés des diagrammes de solubilité apparente des azélates métalliques vont permettre de prévoir la sélectivité attendue pour la précipitation d'un cation métallique dans un mélange donné. Les courbes de solubilité des différents azélates étudiés sont superposées sur le graphique de la Figure 31. Elles ont été tracées à l'aide du logiciel MINEQL + Chemical Equilibrium Modeling System (version 4.5 for Windows) [237].

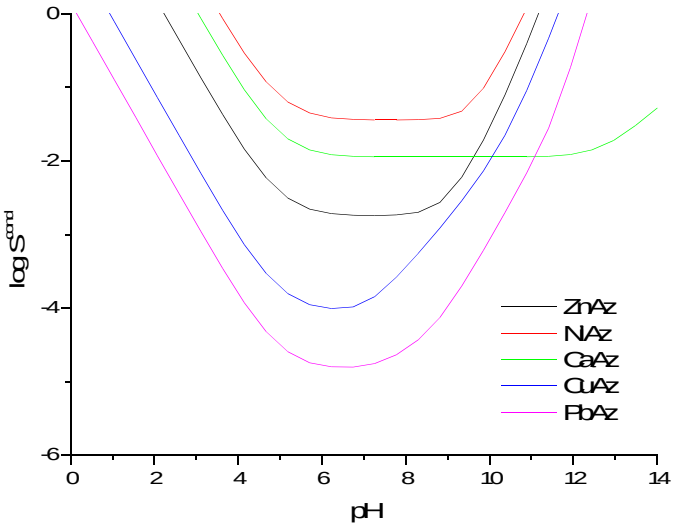


Figure 31 : diagrammes de solubilité apparente des azélates métalliques

Si l'on tient compte de la possible formation des hydroxydes métalliques lorsqu'on approche des milieux basiques, on obtient les courbes présentées sur la Figure 32.

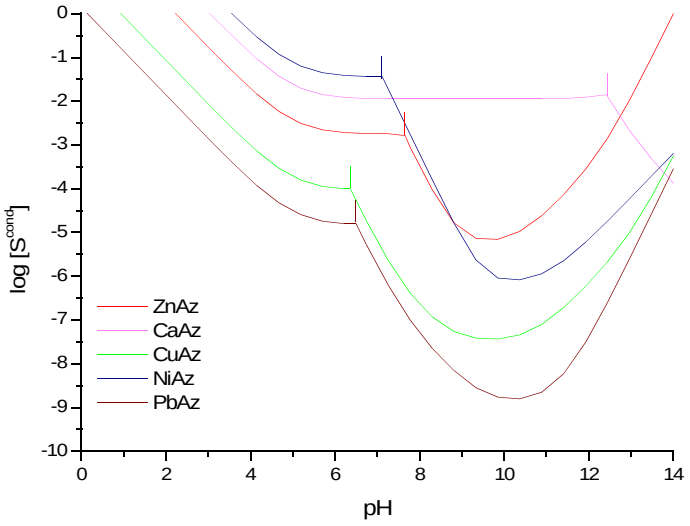


Figure 32 : diagrammes de solubilité des azélates métalliques

Pour des pH inférieurs aux traits verticaux, ce sont les azélates métalliques qui sont les composés les plus insolubles. Pour des pH se situant au-delà de ces traits, ce sont les hydroxydes métalliques correspondants qui imposent leurs solubilités.

La Figure 32 permet de prédire la faisabilité d'une séparation d'un point de vue théorique. Nous considérons comme critère de sélectivité qu'une séparation d'un mélange binaire de cations métalliques M_1-M_2 est possible dans la mesure où les rapports de concentrations $[M_2]/[M_1]$ sont supérieurs à 100 après précipitation de M_2. Dans ce cas, la séparation sera efficace pour log $([M_2]/[M_1]) > 2$. Le Tableau 50 présente les critères de séparation pour tous les systèmes M_1-M_2. Pour chaque mélange M_1-M_2, nous recherchons sur les diagrammes de

solubilités de la Figure 32 les plus grandes différences de solubilité entre M_1 et M_2. Les valeurs de log ($[M_2]/[M_1]$) sont alors calculées (colonne 2) et les pH correspondants sont indiqués en colonne 3. Enfin, la dernière colonne indique les concentrations résiduelles théoriques de M_1 en solution après la précipitation de M_1Az.

Mélange M_1-M_2	Valeur maximale de log ($[M_2]/[M_1]$)	Valeur maximale de pH	Concentration résiduelle en M_1
Pb^{2+} + Cu^{2+}	0.79	6,4	Pb : 3,6 $mg.L^{-1}$
Pb^{2+} + Zn^{2+}	1.89		
Pb^{2+} + Ca^{2+}	**2.49**		
Pb^{2+} + Ni^{2+}	**2.79**		
Cu^{2+} + Zn^{2+}	1.12	6,3	Cu : 6,5 $mg.L^{-1}$
Cu^{2+} + Ca^{2+}	1.72		
Cu^{2+} + Ni^{2+}	**2.03**		
Zn^{2+} + Ca^{2+}	0.60	7,6	Zn : 84,8 $mg.L^{-1}$
Zn^{2+} + Ni^{2+}	0.90	7,3	Zn : 84,8 $mg.L^{-1}$
Ca^{2+} + Ni^{2+}	0.30	7,3	Ca : 410,3 $mg.L^{-1}$

Tableau 50 : Critères théoriques sur la séparation d'un mélange de cations métalliques par l'azélate de sodium

L'azélate de sodium peut théoriquement séparer 3 mélanges de cations divalents en solution. Il s'agit des mélanges Pb^{2+}-Ca^{2+}, Pb^{2+}-Ni^{2+} et Cu^{2+}-Ni^{2+}. La concentration résiduelle théorique de plomb dans la solution est de 3,6 $mg.L^{-1}$, celle de cuivre est de 6,5 $mg.L^{-1}$.

C.Solubilité des azélates métalliques en présence de complexants

Dans les effluents liquides industriels issus des ateliers de traitements de surface, des complexants tels que l'éthylène diamine tétraacétate (EDTA), le nitrilotriacétate (NTA), l'ammoniaque (NH_3) ou encore les chlorures peuvent être présents. Ces ligands peuvent influencer la solubilité des azélates métalliques par formation de complexes avec les métaux de transition. Il est donc important d'estimer l'influence de ces différents ligands sur la solubilité conditionnelle des azélates.

1)Mode opératoire

Les concentrations des complexants ont été choisies par rapport aux concentrations maximales que l'on peut trouver dans les bains de traitement de surface. Le Tableau 51 donne

ces concentrations ainsi que le pH des solutions complexantes avant introduction des précipités.

Complexants	Concentration (en mol.L^{-1})	Concentration (en g.L^{-1})	pH initial
Cl^-	4 M	142,0	7,6
NTA $N(CH_2CO_2Na)_3,H_2O$	$1,8.10^{-2}$ M	5,0	10,9
EDTA $C_{10}H_{14}N_2O_8Na_2,2H_2O$	0,35 M	130,3	10,7
$NH_{3\ aq.}$	10^{-1} M	1,7	11,1

Tableau 51 : concentrations et pH des complexants

Les azélates métalliques sont introduits dans les solutions complexantes données ci-dessus. La solution est alors agitée pendant 8 heures afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Elle est ensuite filtrée et dosée par S.A.A.. La concentration de métal solubilisé correspond à la solubilité apparente de l'azélate métallique dans la solution complexante à un pH donné. Seuls les trois azélates métalliques les plus insolubles ont été étudiés.

2)Résultats et discussion

Le Tableau 52 et les histogrammes de la Figure 33 présentent les solubilités des azélates de plomb, zinc et cuivre en milieu complexant.

Solutions complexantes	Paramètres de solubilité de M^{2+}	PbAz	ZnAz	CuAz
H_2O pur	pH	6,1	6,7	6,0
	g/l	$3,92.10^{-3}$	$1,24.10^{-1}$	$7,85.10^{-3}$
	mol/l	$1,89.\ 10^{-5}$	$1,89.\ 10^{-3}$	$1,24.\ 10^{-4}$
Cl^- 4M	pH		7,3	5,4
	g/l		0,3668	$4,62.10^{-3}$
	mol/l		$5,61.10^{-3}$	$7,27.10^{-5}$
NTA^{3-} $1,8.10^{-2}$M	pH	7,4	7,7	7,6
	g/l	3,74	1,20	1,23
	mol/l	$1,80.10^{-2}$	$1,83.10^{-2}$	$1,93.10^{-2}$

Y^{4-} 0,35M	pH	7,9	7,3	9,8
	g/l	39,23	19,61	15,72
	mol/l	$1,89.10^{-1}$	$3,00.10^{-1}$	$2,47.10^{-1}$
NH_3 10^{-1}M	pH		10,3	10,0
	g/l		$5,26.10^{-2}$	$8,18.10^{-2}$
	mol/l		$8,04.10^{-4}$	$1,29.10^{-3}$

Tableau 52 : solubilité des azélates métalliques en présence de complexants

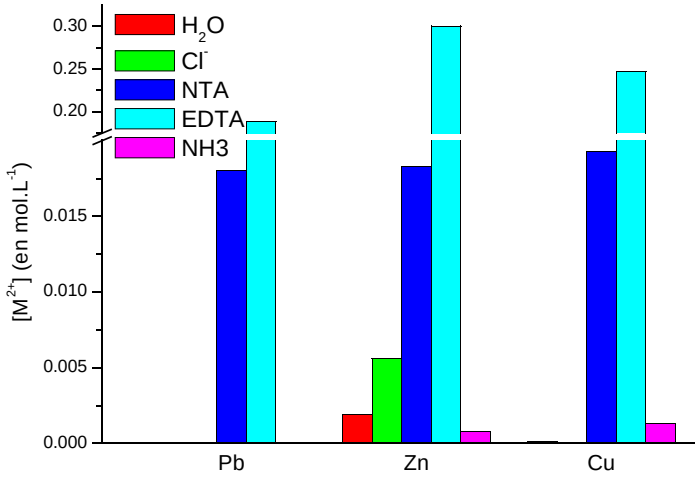


Figure 33 : solubilité des azélates de plomb, zinc et cuivre en milieux complexants

Ces résultats montrent globalement que la solubilité des azélates métalliques augmente en présence de complexants. Plus particulièrement, la présence dans le milieu d'EDTA ou de NTA influence de manière considérable la solubilisation des cations métalliques. Le Tableau 53 donne les constantes de stabilité des complexes formés en solution [232, [236]].

	Complexants	
	Cl^-	NH_3
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + Cl^- \Leftrightarrow CuCl^+$ log β = 0,1	$Cu^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow CuNH_3^{2+}$ log β = 4,0
	$Cu^{2+} + 2Cl^- \Leftrightarrow CuCl_2$ log β = -0,6	$Cu^{2+} + 2NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{2+}$ log β = 7,3
	$Cu^{2+} + 3Cl^- \Leftrightarrow CuCl_3^-$ log β = -2,1	$Cu^{2+} + 3NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_3^{2+}$ log β = 10,1

		$Cu^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$ log β = 12,0
Zn^{2+}	$Zn^{2+} + Cl^- \Leftrightarrow ZnCl^+$ log β = -0,5 $Zn^{2+} + 2Cl^- \Leftrightarrow ZnCl_2$ log β = -1,0 $Zn^{2+} + 3Cl^- \Leftrightarrow ZnCl_3^-$ log β = 0,0 $Zn^{2+} + 4Cl^- \Leftrightarrow ZnCl_3^-$ log β = -1,0	$Zn^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow ZnNH_3^{2+}$ log β = 2,2 $Zn^{2+} + 2NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)_2^{2+}$ log β = 4,4 $Zn^{2+} + 3NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)_3^{2+}$ log β = 6,7 $Zn^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow Zn(NH_3)_4^{2+}$ log β = 8,7
	EDTA (Y^{4-})	NTA^{3-}
Cu^{2+}	$Cu^{2+} + Y^{4-} \Leftrightarrow CuY^{2-}$ log β = 18,8	$Cu^{2+} + NTA^{3-} \Leftrightarrow CuNTA^-$ log β = 12,7
Pb^{2+}	$Pb^{2+} + Y^{4-} \Leftrightarrow PbY^{2-}$ log β = 18,0	$Pb^{2+} + NTA^{3-} \Leftrightarrow PbNTA^-$ log β = 11,8
Zn^{2+}	$Zn^{2+} + Y^{4-} \Leftrightarrow ZnY^{2-}$ log β = 16,5	$Zn^{2+} + NTA^{3-} \Leftrightarrow ZnNTA^-$ log β = 10,5

Tableau 53 : constantes de stabilité des complexes en solution

Les espèces telles que l'éthylène diamine tétraacétate ou le nitrilotriacétate forment des complexes très stables avec les cations métalliques en solution. La formation de tels complexes déplacent les équilibres de solubilité des azélates métalliques et a pour conséquence l'augmentation des espèces métalliques en solution et le nivellement des valeurs de solubilités des azélates de cuivre, plomb et zinc (très marqué en présence de NTA^{3-}).

V. *Comportement thermique des carboxylates métalliques divalents*

A.Généralités

Cette étude présente le comportement thermique des azélates mais également des nonanoates métalliques divalents, composés qui n'avaient pas été étudiés thermiquement dans le cadre de la thèse de F. Pénéliau.

Pour cela des Analyses ThermoGravimétriques en atmosphère non contrôlée sont réalisées pour chaque carboxylate métallique. Le composé solide résiduel est identifié par DRX. Dans le cas de l'azélate de plomb, une étude complémentaire a été menée afin d'identifier les gaz issus de la dégradation. Elle a été réalisée par analyse thermogravimétrique couplée à un

spectromètre infrarouge et par pyrolyse flash couplée à une GC/MS (chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse). Ces différentes analyses ont été réalisées à l'IUT de St Avold (57). Toutefois, avant d'étudier les dégradations des composés, nous déterminerons leur point de fusion.

B.Détermination des points de fusion

Un appareil numérique de type Melting Point Apparatus SMP3 Stuart Scientific (limite de l'appareillage 270°C) nécessitant l'introduction d'une petite quantité de produit (environ 1 mg) dans un capillaire, a été utilisé. La montée en température est de 1°C/min et est contrôlée électroniquement. Les points de fusion sont déterminés à partir d'une observation visuelle.

1)Point de fusion des nonanoates métalliques

Le Tableau 54 présente les températures de fusion de quelques nonanoates métalliques divalents.

Composés	Températures de fusion (°C)
$Pb(C_9)_2$	97,7
$Cu(C_9)_2$	107,5
$Zn(C_9)_2$	138,6
$Ni(C_9)_2$	218

Tableau 54: température de fusion de quelques nonanoates métalliques

Le nonanoate de nickel a un comportement particulier au cours de l'évolution de la montée en température. A partir de 170°C, son aspect et ses caractéristiques se modifient, il devient luisant et fusionne en une masse sans toutefois réellement fondre avant 218°C.

2)Point de fusion des azélates métalliques

Aucun point de fusion n'a pu être déterminé pour des températures inférieures à 270°C (limite supérieure des études). Visuellement, aucun changement d'aspect n'est observé pour ZnAz et NiAz. En revanche, l'azélate de plomb prend une couleur grise vers 245°C et noircit à 260°C. L'azélate de cuivre quant à lui, noircit légèrement vers 270°C.

C.Analyse thermogravimétrique des azélates et nonanoates métalliques

1)Développement expérimental

Environ 20 mg de carboxylates métalliques sont placés dans un creuset en aluminium et sont dégradés par une montée en température de 5°C/min à l'aide d'un appareillage ATG 2050 TA Instruments muni d'une thermobalance. Les thermogrammes des nonanoates et azélates de plomb, zinc cuivre et nickel sont présentés dans les figures ci-après.

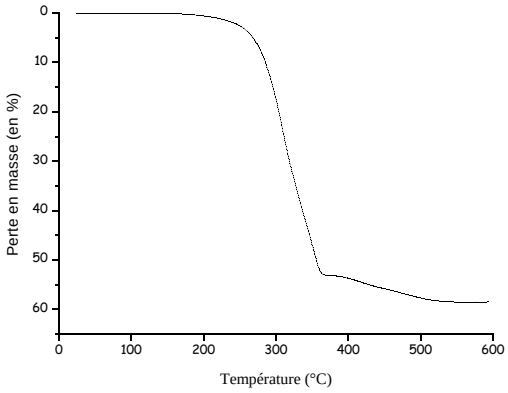


Figure 34 : ATG du nonanoate de plomb

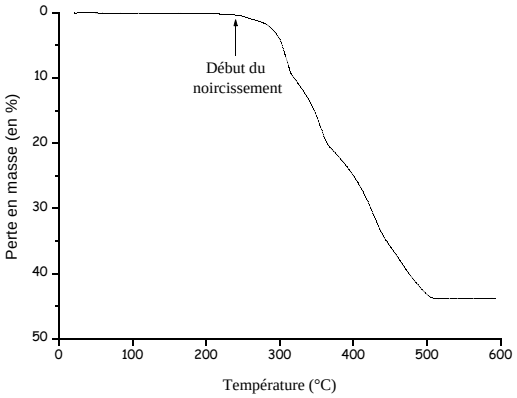


Figure 35 : ATG de l'azélate de plomb

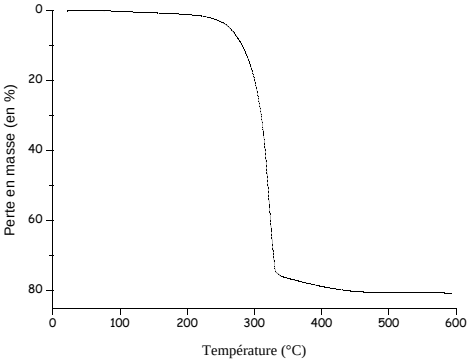


Figure 36 : ATG du nonanoate de zinc

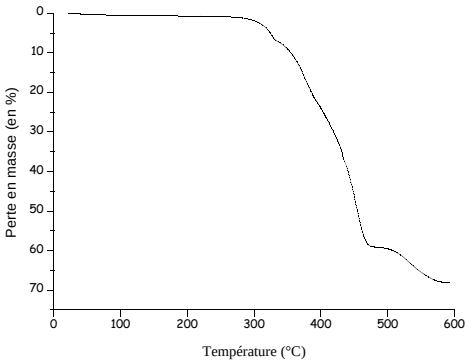


Figure 37 : ATG de l'azélate de zinc

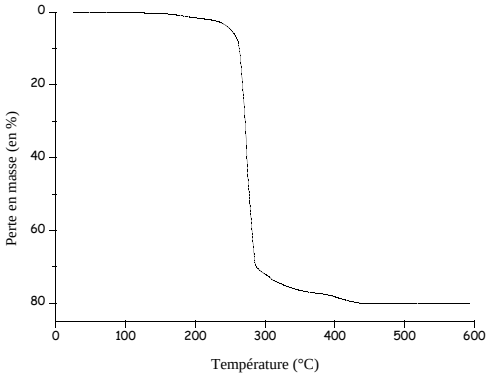


Figure 38 : ATG du nonanoate de cuivre

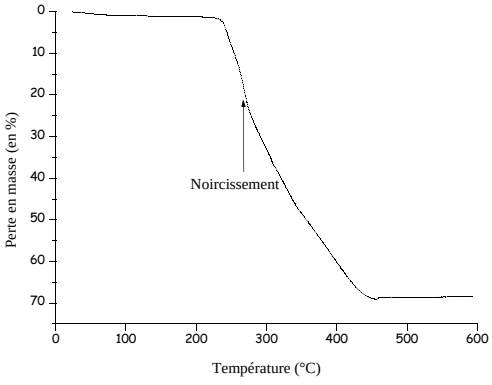


Figure 39 : ATG de l'azélate de cuivre

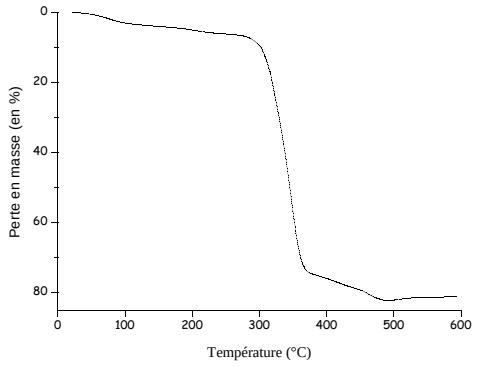


Figure 40 : ATG du nonanoate de nickel

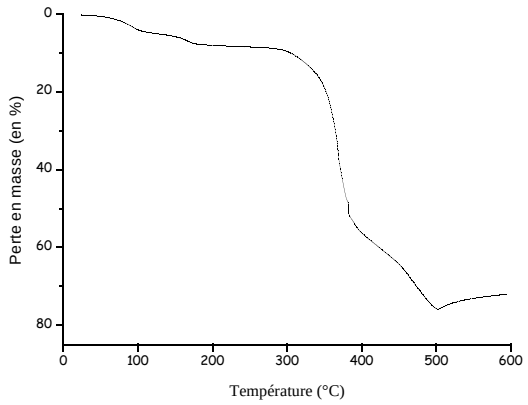


Figure 41 : ATG de l'azélate de nickel

2)Exploitation et analyse des résidus solides

A la fin des analyses thermogravimétriques, les échantillons sont récupérés et caractérisés en DRX. Le Tableau 55 présente l'exploitation des courbes d'ATG ; la température des paliers de dégradation, les produits supposés formés à ces températures ainsi que les composés finaux et leur température d'obtention. Sur la base de travaux précédemment menés par d'autres auteurs [151, 156, 157, 158], les hypothèses émises pour la formation des produits intermédiaires sont les suivantes :

- hypothèse 1 :

$M(C_9)_2 \rightarrow M(C_nH_{2n+1}COO)$ avec $n < 8$ ou $MAz \rightarrow M(OOC\text{-}C_nH_{2n}\text{-}COO)$ avec $n < 7$

- hypothèse 2 : $M(C_9)_2$ ou $MAz \rightarrow M(Acétate)_2$

- hypothèse 3 : $M(C_9)_2$ ou $MAz \rightarrow MCO_3$

- hypothèse 4 : $M(C_9)_2$ ou $MAz \rightarrow MO$

Nature des composés avant dégradation	Nombres d'étapes et températures des paliers	Produits intermédiaires supposés	Nature du composé après dégradation finale (600°C)	Température d'obtention des oxydes métalliques
$Pb(C_9)_2$	2 étapes 370°C	$PbCO_3$	PbO	540 °C
PbAz	3-4 étapes 320°C 365°C 440°C	$Pb(C_6H_8O_4)$ $Pb(CH_3CO_2)_2$ $PbCO_3$	PbO	510 °C
$Zn(C_9)_2$	1 étape	-	ZnO	460 °C
ZnAz	2-3 étapes 330°C, 480°C	- $ZnCO_3$	ZnO	580 °C
$Cu(C_9)_2$	1-2 étapes 300-370°C	$CuCO_3$	CuO	430 °C
CuAz	1 étape	-	CuO	450 °C
$Ni(C_9)_2$	3 étapes 100°C, 375°C	$NiCO_3$	NiO	480 °C
NiAz, $2H_2O$	3-4 étapes 120°C 200°C 420°C	NiAz,H_2O NiAz $NiCO_3$	NiO + Ni°	500 °C

Tableau 55 : dégradation thermique des nonanoates et azélates métalliques

Au cours des dégradations thermiques des nonanoates et azélates, des carbonates, des acétates ou des carboxylates à plus courtes chaînes hydrocarbonées sont formés en tant que produits de décompositions intermédiaires entre 320 et 480°C. Les produits finaux sont des oxydes métalliques obtenus entre 430 et 580°C. La perte en masse finale correspond dans tous les cas à la transformation du carboxylate métallique en oxyde sauf dans le cas de l'azélate de nickel où l'on obtient un mélange NiO-Ni^0 en proportions inconnues. Dans ce cas particulier, la présence de nickel métal est certainement due à l'atmosphère réductrice des gaz résultants de la dégradation.

La nature des gaz issus de la dégradation de l'azélate de plomb, l'azélate le plus insoluble, va maintenant faire l'objet d'une étude particulière.

Il est cependant à noter que pour tous les azélates métalliques, aucun point de fusion n'a été constaté en dessous de 270°C. Or la perte en masse de la plupart des azélates métalliques débute avant 270 °C. Ainsi, les composés se dégradent sans fondre. Les azélates métalliques n'ont donc pas de point de fusion.

D.Analyse des gaz issus de la dégradation thermique des carboxylates métalliques : application à $Pb(C_9)_2$ et PbAz

La Figure 42 présente les spectres infrarouges des gaz émis lors de la dégradation des azélate et nonanoate de plomb.

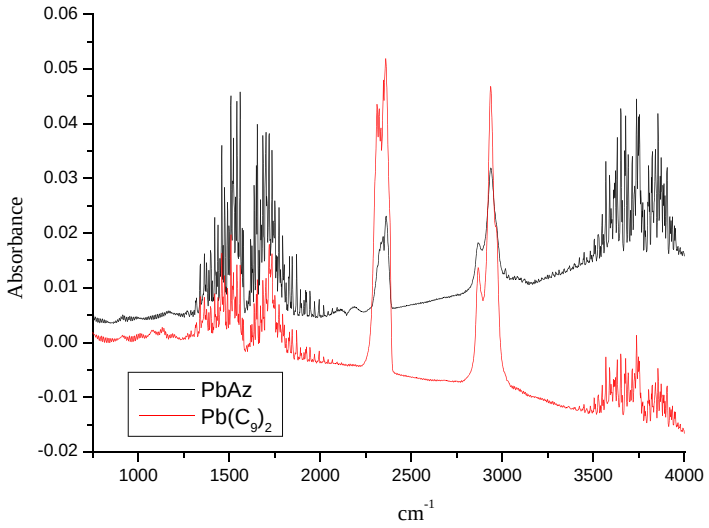


Figure 42 : Spectre IR des gaz émis lors de la dégradation thermique de $Pb(C_9)_2$ et PbAz

Les spectres infrarouges des gaz émis lors de la dégradation de l'azélate ou du nonanoate de plomb sont relativement similaires. En plus d'un dégagement de CO_2 (bandes à 2320 et 2360 cm^{-1}) et de vapeur d'eau (bandes situées entre 1300-1900 cm^{-1} et 3500-4000 cm^{-1}), on observe des bandes à 2870 et 2940 cm^{-1} caractéristiques du vibrateur C-H aliphatique. Il est probable que les bandes à 1700-1725 cm^{-1} soient caractéristiques du vibrateur C=O. Ces bandes indiquent le dégagement de composés aliphatiques présentant des fonctions carbonyles.

Afin d'apporter davantage d'informations concernant la nature des composés gazeux formés lors de la dégradation, les gaz vont être analysés en chromatographie gazeuse couplée à une spectroscopie de masse (GC-MS). Le chromatogramme des gaz issus de la pyrolyse flash de $Pb(C_9)_2$ à 600°C, température légèrement supérieur à la dégradation totale du carboxylate en oxyde, est présenté sur la Figure 43.

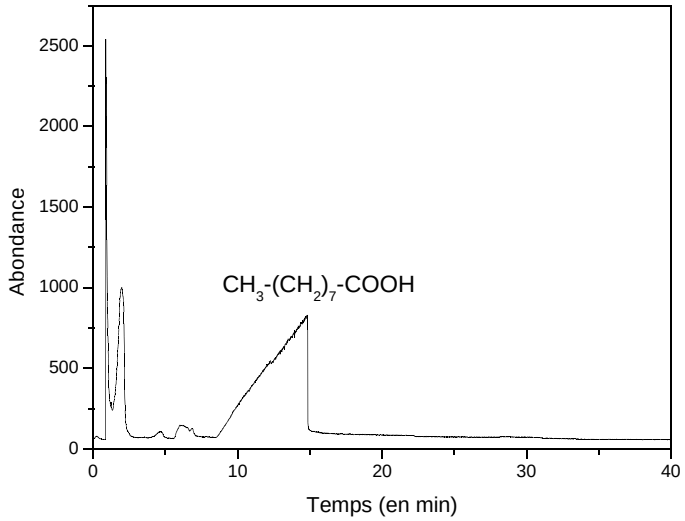


Figure 43 : Chromatographie gazeuse des produits issus de la dégradation de $Pb(C_9)_2$

L'analyse Py-GCMS du nonanoate de plomb indique la présence majoritaire d'acides carboxyliques (l'acide nonanoïque mais également de l'acide octanoïque ou hexanoïque)

comme gaz de dégradation. Toutefois, on note des traces de produits secondaires de dégradation comme le nonanal (CH_3-$(CH_2)_7$-COH) ou la 2-décanone (CH_3-$(CH_2)_7$-CO-CH_3)

Il est intéressant de constater la reformation en quantité importante d'acide nonanoïque et autres acides carboxyliques qui pourraient être collectés et constituer une voie de valorisation. Cependant il se pose le problème du devenir des Composés Organiques Volatils produits lors de la dégradation tels que les cétones ou les aldéhydes.

Conclusion

Cette étude a montré que l'anion azélate Az^{2-} forment avec les cations divalents Ca^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Pb^{2+} et Zn^{2+} des carboxylates métalliques plus ou moins solubles. Il était nécessaire de vérifier la nature de ces sels et leur solubilité conditionnelle en fonction du pH.
Les expériences menées démontrent qu'il y a formation exclusive de carboxylates métalliques de type MAz. Les azélates de nickel et de calcium engagent toutefois des molécules d'eau dans leur constitution.

Les valeurs de solubilité mesurées de ces carboxylates métalliques 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, nous sommes en mesure d'affirmer que les azélates, comme le nonanoate et d'autres carboxylates étudiés par F. Pénéliau, ne peuvent pas être employés à des fins de détoxication parfaite des effluents, du fait de leur solubilité trop élevée. En effet, ces solubilités sont supérieures aux normes de rejet imposées par la loi.
Les courbes de solubilité conditionnelle tracées dans ce chapitre sont des outils prévisionnels et les données théoriques qui en découlent permettent d'envisager les séparations des mélanges Pb^{2+}-Ca^{2+}, Pb^{2+}-Ni^{2+} et Cu^{2+}-Ni^{2+}, la concentration résiduelle de plomb dans la solution serait théoriquement de 3,6 $mg.L^{-1}$, celle de cuivre de 6,5 $mg.L^{-1}$.
La présence de complexants tels l'ammoniaque, l'EDTA ou la NTA améliore la solubilisation des sels d'azélate métalliques divalents et a un effet de nivellement des solubilités de ces sels pour un même complexant.

La dégradation thermique des azélates et nonanoates métalliques divalents conduit à l'obtention d'oxydes métalliques (et de métal pour le cas particulier de l'azélate de nickel) pour des températures inférieures à 580°C. Ces carboxylates métalliques subissent différentes étapes de dégradation, les composés intermédiaires étant principalement des carbonates. La caractérisation des gaz de décomposition révèle la formation d'acides carboxyliques en présence de traces d'aldéhydes ou de cétones. Le traitement pyrométallurgique peut constituer une voie de valorisation des métaux récupérés par précipitation.

Chapitre 4

Approche de la précipitation sélective par l'azélate de sodium

Introduction

Dans le cadre de ses travaux, F. Pénéliau [214] a étudié la séparation Fe^{III}-Zn^{II} à l'aide du nonanoate de sodium. Ce monocarboxylate permet la récupération à pH 1,5 de 99,9% du fer, avec moins de 2 % de zinc entraîné. Cette étude a montré une influence de l'acidité du milieu, de la vitesse d'addition du réactif et du rapport molaire Fe/Zn. Nous étudierons également ce type de paramètres pour la séparation Fe^{III}-Zn^{II} à l'aide d'azélate de sodium. La stœchiométrie des composés formés lors de la précipitation du fer n'a toutefois pas clairement été établie. Nous proposons une étude préliminaire sur la précipitation de l'azélate de fer trivalent.
Enfin, nous initierons l'utilisation de mélanges de carboxylates pour la précipitation des métaux.

I. *Etude de l'azélate de fer trivalent*

A.Considérations théoriques

La tendance des métaux en solution à coordinner les molécules d'eau et à réagir avec les ions hydroxydes peut conduire à des complexes basiques. Les liaisons de ces complexes étant principalement ioniques, les cations métalliques trivalents très chargés et possédant de faibles rayons ioniques peuvent facilement s'hydrolyser pour former des complexes hydroxo stables, même en solution acide [232]. Pour le fer (III), les équilibres en solution sont du type $[Fe(H_2O)_6]^{3+} \Leftrightarrow [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$.
L'ajout d'azélate de sodium dans une solution de Fe^{3+} peut théoriquement conduire à plusieurs composés de type Fe_2Az_3, FeOHAz, $Fe(OH)_2Az_{1/2}$ ou à un mélange des trois dont la formation potentielle et la composition dépendent du pH. De précédentes études ont mis en évidence la formation d'hydroxystéarate de chrome [148] et d'hydroxyversatate de fer [149]. Afin d'approcher ces phénomènes, la précipitation du fer (III) par de l'azélate de sodium a été étudiée à différentes valeurs de pH. Pour cela, il nous est nécessaire au préalable de connaître la répartition des espèces du fer en solution aqueuse en fonction du pH. Le Tableau 56 donne les constantes d'acidités (sous forme de pK_a) des espèces du fer(III) [235, [237]].

Equilibre entre les espèces	$Fe^{3+}/Fe(OH)^{2+}$	$Fe(OH)^{2+}/Fe(OH)_2^{+}$	$Fe(OH)_2^{+}/Fe(OH)_3$	$Fe(OH)_3/Fe(OH)_4^{-}$
pK_a	2,19	2,40	7,97	9,03

Tableau 56 : pKa des espèces du fer(III)

Soit C_T la concentration totale de fer en solution, la contribution de chaque espèce est représentée par le bilan de conservation de la matière

$$C_T = [Fe^{3+}] + [FeOH^{2+}] + [Fe(OH)_2^{+}] + [Fe(OH)_3] + [Fe(OH)_4^{-}]$$

La concentration de chaque forme peut être exprimée en fonction des autres, grâce aux constantes d'acidité. Ainsi, les concentrations des formes Fe^{3+} et $FeOH^{2+}$ sont liées par la relation

$$[FeOH^{2+}] = \frac{K_{a_1} * [Fe^{3+}]}{[H^+]} \qquad (1)$$

Pour les formes $FeOH^{2+}$ et $Fe(OH)_2^{+}$, on a la relation

$$[Fe(OH)_2^{+}] = \frac{K_{a2} * [FeOH^{2+}]}{[H^+]} \qquad (2)$$

En remplaçant $FeOH^{2+}$ par l'expression trouvée dans (1), il vient

$$[Fe(OH)_2^{+}] = \frac{K_{a1}K_{a2} * [Fe^{3+}]}{[H^+]^2} \qquad (3)$$

De la même manière, la concentration de la forme aqueuse $Fe(OH)_3$ s'exprime par

$$[Fe(OH)_3] = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3} * [Fe^{3+}]}{[H^+]^3} \qquad (4)$$

Et celle de la forme $Fe(OH)_4^-$ s'exprime par :

$$[Fe(OH)_4^-] = \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} * [Fe^{3+}]}{[H^+]^4} \qquad (5)$$

Le bilan de conservation de la matière s'écrit alors

$$C_T = [Fe^{3+}] + \frac{K_{a1} * [Fe^{3+}]}{[H^+]} + \frac{K_{a1}K_{a2} * [Fe^{3+}]}{[H^+]^2} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3} * [Fe^{3+}]}{[H^+]^3} + \frac{K_{a1}K_{a2}K_{a3}K_{a4} * [Fe^{3+}]}{[H^+]^4}$$

Soit

$$C_T = [Fe^{3+}] * \left[1 + \sum_{i=1}^{4} \left(\frac{\prod_{j=1}^{i} Ka_j}{[H^+]^i} \right) \right] \qquad (6)$$

Nous pouvons introduire le coefficient d'acidité $\alpha_{Fe^{3+}}$ qui varie uniquement en fonction du pH et qui s'écrit

$$\alpha_{Fe^{3+}} = 1 + \sum_{i=1}^{4} \left(\frac{\prod_{j=1}^{i} Ka_j}{[H^+]^i} \right) \qquad (7)$$

La concentration en Fe^{3+} libre s'exprime par

$$[Fe^{3+}]_l = \frac{C_T}{\alpha_{Fe3+}} \qquad (8)$$

La fraction molaire de Fe^{3+} correspondant à la proportion de cette espèce dans la concentration totale s'écrit alors

$$\frac{[Fe^{3+}]_l}{C_T} = \frac{1}{\alpha_{Fe3+}} \qquad (9)$$

De la même manière, nous pouvons calculer la fraction molaire des autres espèces du fer et tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH. Les courbes obtenues sont présentées sur la Figure 44.

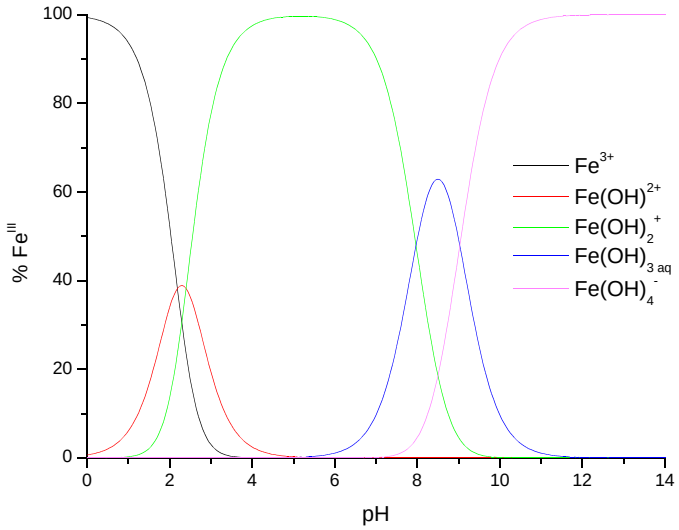


Figure 44 : Diagramme de répartition des espèces du fer(III) en fonction du pH

B.Suivi de la précipitation de fer^{III} par l'azélate de sodium

1)Suivi pHmétrique et conductimétrique

2 ml d'une solution de sulfate de fer (III) à 1,21 M en fer sont introduits dans un bécher. Le pH de la solution est amené à la valeur désirée par ajout d'une solution d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium. La solution de fer est complétée à 50 ml par de l'eau permutée puis de l'azélate de sodium 0,43 M est ajouté à l'aide d'une burette automatisée. La précipitation est

suivie par pHmétrie et conductimétrie. La Figure 45 présente les courbes pHmétriques de la précipitation de l'azélate de fer à 3 valeurs différentes de pH.

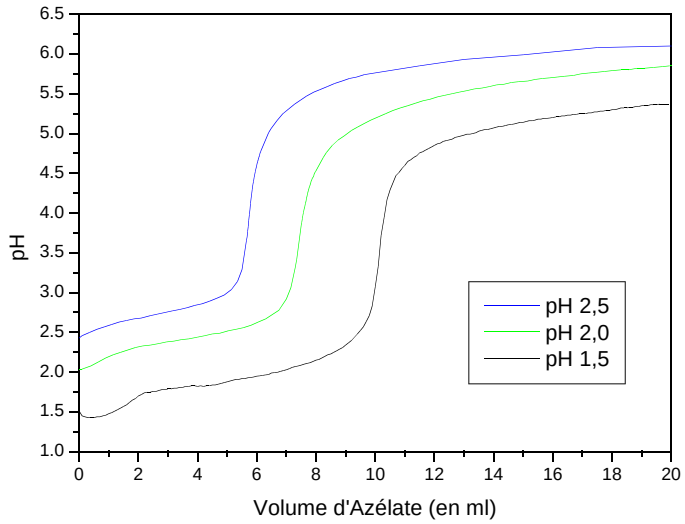


Figure 45 : suivi pHmétrique de la précipitation d'azélate de fer (III) à pH 1,5 ; 2,0 et 2,5

Le volume théorique d'azélate de sodium attendu dans le cas de la formation du composé Fe_2Az_3 est de 8,4 ml. Or les volumes équivalents sont de 10,1 ml, 7,2 ml et 5,7 ml pour des pH initiaux de la solution de fer^{III} respectivement de 1,5 ; 2 et 2,5.

La Figure 46 et la Figure 47 présentent les superpositions des courbes conductimétriques et pHmétriques de la précipitation du fer par l'azélate de sodium aux pH initiaux 1,5 et 2.

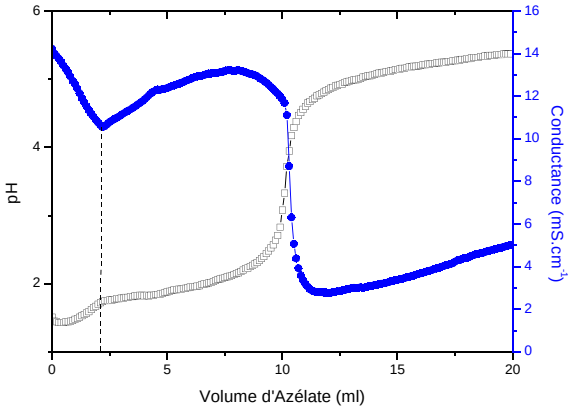


Figure 46: courbes conductimétrique et pHmétrique de la précipitation de l'azélate de fer à pH 1,5

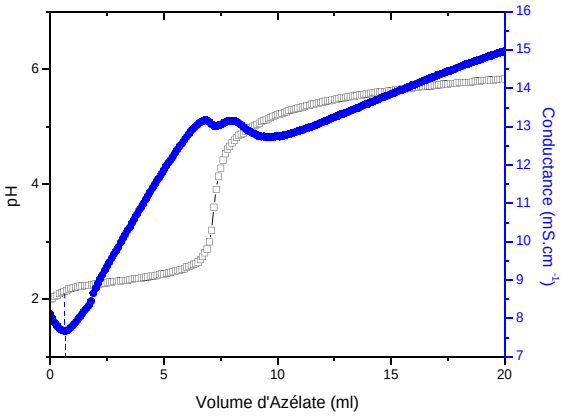


Figure 47: courbes conductimétrique et pHmétrique de la précipitation de l'azélate de fer à pH 2

Les solutions à pH 1,5 et 2,0 présentent une acidité libre. Les courbes conductimétriques de ces suivis, présentées sur les deux figures précédentes, permettent de visualiser très distinctement la fin de la neutralisation de l'acidité libre. En effet, la conductivité limite équivalente des ions H^+ en solution est élevée et leur disparition au début des suivis se caractérise par une diminution importante de la conductance. Le point d'inflexion qui en résulte correspond à la fin du dosage des ions H^+ et au début de la précipitation du fer^{III} par l'azélate.

D'après la Figure 46, relative au dosage de la solution de fer^{III} à pH 1,5, le volume équivalent d'azélate (V_{eq1}) correspondant au dosage de l'acidité libre est égal à 2,2 ml. Le volume équivalent d'azélate (V_{eq2}) correspondant au dosage de l'acidité libre puis au dosage du fer est égal à 10,1 ml. Le volume d'azélate de sodium ayant uniquement servi à la précipitation du fer est $V_{eq} = V_{eq2} - V_{eq1} = 7,9$ ml. Dans ces conditions, le rapport Az/Fe des espèces présentes dans le précipité est égal à 1,41.

D'après la Figure 47, relative au dosage de la solution de fer^{III} à pH 2, le volume équivalent d'azélate (V_{eq1}) correspondant au dosage de l'acidité libre est égal à 0,65 ml. Le volume équivalent d'azélate (V_{eq2}) correspondant au dosage de l'acidité libre puis au dosage du fer est égal à 7,2 ml. Le volume d'azélate de sodium ayant uniquement servi à la précipitation du fer est donc $V_{eq} = V_{eq2} - V_{eq1} = 6,55$ ml. Dans ces conditions, le rapport Az/Fe des espèces présentes dans le précipité est égal à 1,17.

A pH 2,5, il n'y a plus d'acidité libre. Le volume équivalent d'azélate correspondant au dosage du fer est égal à 5,7 ml. Le rapport Az/Fe des espèces présentes dans le précipité est égal à 1,02.

2)Analyse des précipités formés

Les précipités issus des trois suivis précédents sont filtrés et lavés puis séchés à l'étuve à 110 °C

a)Analyse élémentaire

Les analyses sont réalisées par Fluorescence X et par Spectrométrie d'Absorption Atomique. A l'aide d'un broyeur planétaire, les précipités sont mélangés intimement à de l'acide borique utilisé comme liant, dans les proportions respectives ¼ - ¾ et pastillés sous 5 tonnes de pression. Après analyse en fluorescence X, les pastilles sont attaquées à l'acide sulfurique et le fer est dosé en SAA. Le Tableau 57 donne les pourcentages massiques de fer déterminés par analyse en fluorescence X et par Spectrométrie d'Absorption Atomique pour les trois précipités formés.

pH initial des solutions	**1,5**	**2,0**	**2,5**
pH final	5,4	5,8	6,1
% Fe exp. (Fluo X)	16,7 %	17,65 %	20,2 %
% Fe exp. (SAA)	16,4 %	17,4 %	21,1 %

Tableau 57 : pourcentage massique de fer dans les précipités

Le pourcentage massique de fer attendu dans le cas de la formation du composé Fe_2Az_3 est de 16,66 %. La teneur en fer dans le composé formé à un pH initial de 1,5 est proche de celle correspondant à l'azélate de fer pur. Les teneurs en fer dans les composés formés augmentent quand les pH initiaux des solutions de fer augmentent, il ne s'agit alors plus de Fe_2Az_3 pur.

b)Analyse radiocristallographique

Les 3 précipités obtenus ont été analysés par Diffraction des Rayons X. La Figure 48 présente les clichés obtenus.

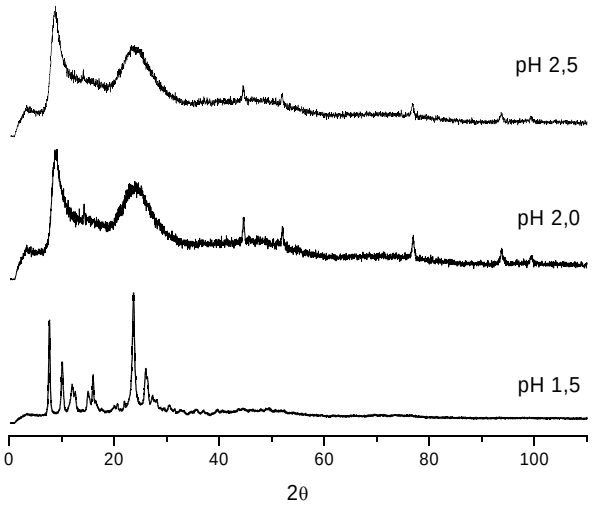


Figure 48 : clichés DRX des azélates de fer(III) synthétisés à différentes valeurs de pH

Les clichés des composés réalisés à pH initial 2,0 et pH 2,5 correspondent apparemment à un mélange d'un produit mal cristallisé présentant les pics très larges observés pour des valeurs de 2θ inférieures à 30 et d'un produit cristallisé qui fait apparaître 5 petits pics de diffraction pour des valeurs de 2θ comprises entre 40 et 100. L'indexation des pics ne permet pas d'identifier la phase cristalline présente.

Le cliché du composé réalisé à pH initial 1,5 ne présente pas de raies communes avec l'hydroxyde de fer. L'indexation des pics de ce composé, correspondant à de l'azélate ferrique pur, non répertorié dans les bases de données, est présentée dans le Tableau 58.

d_{hkl}	2 Théta	I en (%)
4,36	23,67	100
13,39	7,66	44,7
10,15	10,12	34,1
8,54	12,02	31,7

Tableau 58 : valeurs des distances interréticulaires et angles de Bragg des raies de l'azélate de fer

3)Résultats et discussion

Les rapports de précipitation Az/Fe déterminés à l'aide des Figure 45, Figure 46 et Figure 47 ainsi que les teneurs en fer dans les précipités présentées dans le Tableau 57 permettent de proposer les stœchiométries des composés.

pH initial	Stoechiométries proposées		
	Par suivi pH- et σ-métrique	Par attaque des précipités	
		Analyse SAA	Analyse FX
1,5	$Fe(OH)_{0,2}Az_{1,4}$	Fe_2Az_3	Fe_2Az_3
2,0	$Fe(OH)_{0,6}Az_{1,2}$	$Fe(OH)_{0,2}Az_{1,4}$	$Fe(OH)_{0,2}Az_{1,4}$
2,5	Fe(OH)Az	Fe(OH)Az	$Fe(OH)_{0,8}Az_{1,1}$

Tableau 59 : stoechiométries proposées des hydroxyazélates de fer

La Figure 49 présente le diagramme de répartition des espèces du fer^{III} pour le domaine de pH étudié.

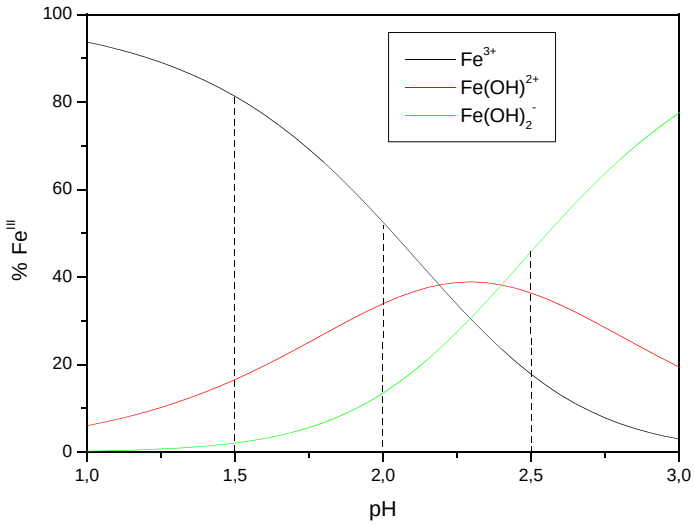


Figure 49 : diagramme de répartition des espèces du Fe^{III} entre pH 1 et 3

Le Tableau 60 compare les rapports théoriques Az/Fe pour des précipitations à différentes valeurs de pH (obtenus d'après le diagramme de répartition des espèces) aux rapports expérimentaux (obtenus d'après les suivis de précipitation et les analyses en SAA et FX). Cette comparaison est fondée sur l'hypothèse que le pH varie peu avec l'ajout de réactif.

pH initial des solutions	Forme du Fer(III)	Répartition théorique des espèces du Fer	n_{Az} nécessaire à la précipitation du Fe^{total} ($2,42.10^{-3}$ mol)	Rapport global Az/Fe théorique (Σcolonne3/n_{Fe}^{total})	Rapport global Az/Fe exp.
1,5	Fe^{3+}	81 %	$2,94.10^{-3}$	**1,4**	**1,4*** **1,5****
	$Fe(OH)^{2+}$	17 %	$4,11.10^{-4}$		
	$Fe(OH)_2^{+}$	2 %	$2,42.10^{-5}$		
2,0	Fe^{3+}	53 %	$1,92.10^{-3}$	**1,2**	**1,2*** **1,4****
	$Fe(OH)^{2+}$	34 %	$8.23.10^{-4}$		
	$Fe(OH)_2^{+}$	13 %	$1,57.10^{-4}$		
2,5	Fe^{3+}	18 %	$6,53.10^{-4}$	**0,9**	**1,0#** **1,1##**
	$Fe(OH)^{2+}$	36 %	$8,71.10^{-4}$		
	$Fe(OH)_2^{+}$	46 %	$5,57.10^{-4}$		

Tableau 60 : répartition des espèces du fer à différentes valeurs de pH et rapport théorique Az/Fe_{total} comparé à l'expérience

* : par suivi pHmétrique et conductimétrique de la formation du précipité, ** : par analyse SAA et FX

: par suivi pHmétrique et conductimétrique de la formation du précipité et par analyse SAA, ## : par analyse FX

Le Tableau 61 résume et compare les stœchiométries globales théoriques, calculées d'après le diagramme de répartition des espèces du fer, aux stœchiométries globales expérimentales. Deux stœchiométries expérimentales sont proposées, relatives aux suivis de la formation des composés et à leur analyse chimique.

	Stoechiométrie globale	
pH initial	**Théorique**	**Expérimentale**
1,5	$Fe(OH)_{0,2}Az_{1,4}$	Fe_2Az_3 $Fe(OH)_{0,2}Az_{1,4}$
2,0	$Fe(OH)_{0,6}Az_{1,2}$	$Fe(OH)_{0,2}Az_{1,4}$ $Fe(OH)_{0,6}Az_{1,2}$
2,5	$Fe(OH)_{1,2}Az_{0,9}$	$Fe(OH)_{0,8}Az_{1,1}$ Fe(OH)Az

Tableau 61 : comparaison entre l'expérience et la théorie des stoechiométries globales des hydroxycarboxylates.

Bien que le pH des solutions varie, ce qui n'est pas pris en compte pour établir les stœchiométries théoriques, les stœchiométries globales expérimentales sont proches de celles obtenues par les calculs théoriques. Dans les deux cas les rapports Az/Fe des composés ne correspondent pas forcément à un simple carboxylate métallique.

Ainsi, lors de l'ajout de l'azélate, les espèces Fe_2Az_3, Fe(OH)Az et $Fe(OH)_2Az_{1/2}$ peuvent coexister dans le précipité formé donnant des stœchiométries globales de la forme $Fe(OH)_{(3-2x)}Az_x$.

Ces hydroxycarboxylates métalliques se forment lors de l'augmentation de pH initiée par le réactif titrant. Nous allons maintenant étudier la formation des précipités lorsque le pH reste constant au cours de la précipitation.

C.Précipitation de l'azélate de fer^{III} à pH régulé

1)Principe

Des précipités d'azélate de fer sont formés à des pH fixés compris entre 1,5 et 2,5. Pour cela, 7,6 ml de Na_2Az 0,43 M sont ajoutés très lentement à 50 ml de fer 5.10^{-2} M dont le pH est stabilisé à la valeur souhaitée. Une burette automatisée ajoute simultanément des volumes d'H_2SO_4 1N nécessaire à maintenir le pH à cette valeur.

A la fin des dosages, le système est maintenu au pH fixé et agité pendant 1 heure. Le précipité est ensuite filtré et abondamment lavé (5 X 200 ml). En effet, lors du maintien du pH à des valeurs maximales de 2,5 durant l'ajout du carboxylate, il y a compétition entre la réaction de formation du carboxylate métallique et la réaction de protonation du carboxylate. Cette

dernière réaction devient majoritaire quand le pH diminue. Des lavages répétés permettent de solubiliser la totalité de l'acide azélaïque potentiellement formé.

Les précipités sont ensuite séchés à 110°C. Après analyse en DRX, la totalité des précipités est attaquée à chaud avec HCl. Après refroidissement, la solution est filtrée pour récupérer l'acide azélaïque solide. Les filtrats sont alors dosés par SAA afin de déterminer le pourcentage massique du fer dans les différents précipités.

2)Résultats

Le Tableau 62 propose les stœchiométries des composés formés à différents pH

pH régulé	**% massique Fe dans les précipités**	**Rapport molaire n_{Az}/n_{Fe}**	**Stœchiométrie proposée**	**Remarque**
1,5 à 2,0	Pas de précipité	Pas de précipité	Pas de précipité	Tout l'azélate ajouté se reprotonne en H_2Az
2,1	16,25	1,6	Fe_2Az_3	Excès de 4 % mol. d'Az^{2-} dans le composé
2,2	17,07	1,5	Fe_2Az_3	Défaut de 3 % mol. d'Az^{2-} dans le composé
2,3	14,29	1,9	-	Excès de 24 % mol. d'Az^{2-} dans le composé pour la formulation Fe_2Az_3
2,4	16,67	1,5	Fe_2Az_3	Stœchiométrie respectée
2,5	14,04	1,9	-	Excès de 27 % mol. d'Az^{2-} dans le composé pour la formulation Fe_2Az_3

Tableau 62 : pourcentage massique de fer et stœchiométrie des précipités d'azélate de fer formés à pH régulé

Au vu du tableau ci-dessus, on constate que l'azélate de fer ne se forme pas en dessous de pH 2,1. En dessous de cette valeur de pH, la totalité de l'azélate de sodium se reprotonne, même en présence de fer, et ne permet pas la formation d'azélate ferrique.
A partir de pH 2,1 a lieu la formation d'un précipité qui semble être Fe_2Az_3. Mais compte tenu du pourcentage de fer dans les précipités formés à pH 2,3 et 2,5, on peut difficilement leur attribuer la stœchiométrie Fe_2Az_3. Lorsque le pH de la solution est inférieur ou égal à 2,5, les

précipités formés semblent, au vu des rapports molaires n_{Az}/n_{Fe}, ne pas contenir d'hydroxydes dans leur structure.

3)Analyse minéralogique des précipités formés

La Figure 50 présente les clichés de diffraction des rayons X des 5 précipités obtenus.

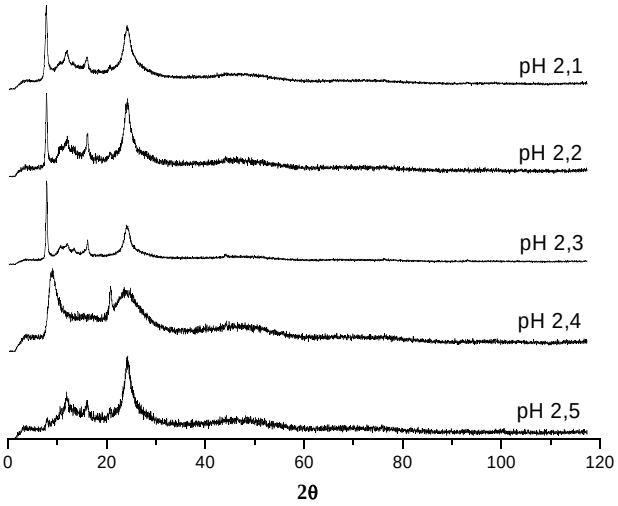


Figure 50 : clichés DRX des azélates de fer formés à pH stabilisé

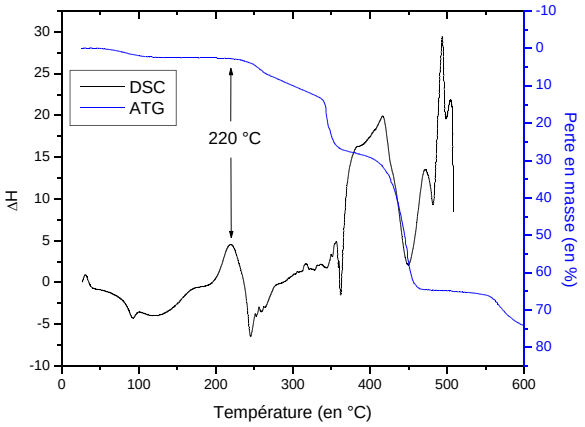
Les précipités formés à pH 2,1, 2,2 et 2,3 ont une structure relativement similaire. Lorsque les précipités sont formés à des pH de 2,4 et 2,5, les composés s'amorphisent davantage.

D.Propriétés thermiques de l'azélate de fer

La démarche, les appareillages et les protocoles opératoires de cette partie sont les mêmes que pour l'étude concernant les propriétés thermiques des carboxylates métalliques divalents présentée dans le chapitre 3.

Comme pour les autres azélates métalliques, l'hydroxyazélate de fer formé à un pH initial de 2 n'a pas de point de fusion inférieur à 270°C. Il noircit cependant vers 220°C avec augmentation de sa viscosité (le nonanoate de fer quant à lui, a un point de fusion de 103,2°C).

La Figure 51a présente la superposition des variations enthalpiques et gravimétriques au cours de la dégradation thermique de 26,6 mg d'azélate de fer (III). La Figure 51b présente les spectres IR des gaz émis à des températures particulières de la dégradation du précipité.



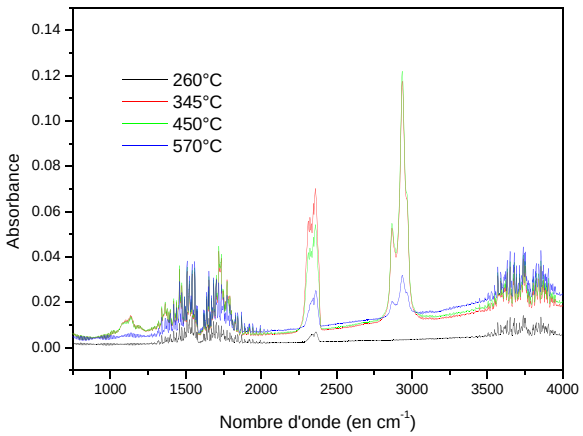


Figure 51 a : Variation enthalpique et perte en masse de l'azélate de fer en fonction de la température

Figure 51 b : Spectres IR des gaz issus de la dégradation de l'azélate de fer

L'hydroxyazélate de fer présente une première perte en masse débutant avant 100°C et pouvant correspondre à de l'humidité résiduelle. Puis le composé amorce sa dégradation vers 220°C. Cette température mise en évidence sur la Figure 51a correspond à la température de début de dégradation du composé, réaction exothermique qui se traduit visuellement par un noircissement.

Au vu de la Figure 51 b, lors de la perte en masse à 260°C, nous pouvons identifier un dégagement de CO_2 (bandes à 2320 et 2360 cm^{-1}) ainsi que de la vapeur d'eau (bandes situées entre 1300-1900 cm^{-1} et 3500-4000 cm^{-1}). Lors des pertes de masses suivantes (à 345°C, 450°C et 570°C), en plus de l'eau et du CO_2, on observe des bandes à 2870 et 2940 cm^{-1} caractéristiques du vibrateur C-H aliphatique ainsi que des bandes à 1700-1725 cm^{-1} caractéristiques du vibrateur C=O. L'analyse IR de l'azélate de fer indique la présence des mêmes gaz de décomposition que le nonanoate et l'azélate de plomb ; dégagement de CO_2, d'H_2O et de composés aliphatiques présentant des fonctions carbonyles.

La Figure 52 présente les caractéristiques de la dégradation thermique d'un hydroxyazélate de fer.

Nature des composés avant dégradation	**Nombres d'étapes et températures des paliers**	**Nature du composé après dégradation finale (600°C)**	**Perte en masse finale par analyse thermique**	**% de perte en masse finale par hypothèse de la stœchiométrie du composé avant dégradation**
Hydroxyazélate ferrique formé à un pH initial de 2	4 étapes 260°C 370°C 470°C	Fe_2O_3	71 %	$Fe(OH)_{0,6}Az_{1,2}$: 72 $Fe(OH)_{0,2}Az_{1,4}$: 75 Fe_2Az_3 : 76

Figure 52 : dégradation thermique d'hydroxyazélate de fer

Aucun produit intermédiaire n'a pu être identifié. La stœchiométrie du type $Fe(OH)_{0,6}Az_{1,2}$ établie précédemment pour un pH initial de 2 semble être confirmée par la perte en masse totale du composé.

II. *Etude de la séparation Fe^{III}-Zn^{II} par l'azélate de sodium*

A.Introduction

La présente étude concerne la séparation d'un mélange Fe(III)-Zn(II) en solution par précipitation du fer à l'aide de l'azélate de sodium. Cette étude supposera en premier lieu la seule formation d'azélate de fer Fe_2Az_3. Le recours à un plan d'expérience, indépendamment de l'étude précédente sur la précipitation du fer^{III}, permettra d'adapter la quantité de réactif à ajouter.

Le diagramme de solubilité de l'azélate de fer simplifié, en supposant la formation exclusive de Fe_2Az_3, est obtenu sur le même modèle que pour les cations divalents. La solubilité du précipité formé à un pH initial de 1,5 est de $1{,}58.10^{-6} \pm 0{,}26.10^{-6}$ M pour un pH d'équilibre de 4,5. Ces données conduisent à un $pK_S^{Fe_2Az_3}$ de 9,60.

D'après la Figure 53 présentant les diagrammes théoriques de solubilité de l'azélate de fer et de zinc, la précipitation sélective du fer par l'azélate de sodium est envisageable.

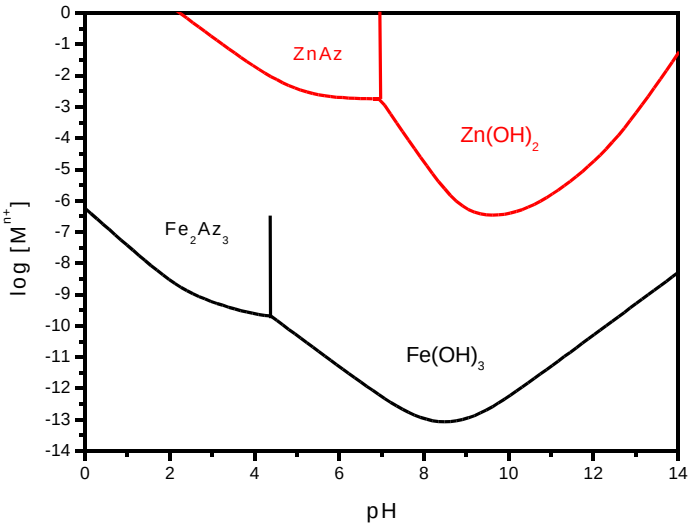


Figure 53 : diagrammes de solubilité des azélates de fer et de zinc

B.Dispositif expérimental

1)Présentation du plan d'expériences

a)Généralités

La séparation des cations métalliques par un précipitant donné dépend de plusieurs facteurs. A la différence d'une méthode classique, le plan d'expériences fait varier tous les niveaux des facteurs choisis à la fois. Le fait de faire varier tous les paramètres à la fois, dans le cadre d'un plan d'expériences établi, n'est pas un inconvénient mais offre, au contraire, de nombreux avantages :

- ✓ étudier un maximum de facteurs en un minimum d'essais,
- ✓ détecter les interactions entre les facteurs,
- ✓ améliorer la précision sur les résultats,
- ✓ optimiser les résultats,
- ✓ modéliser les résultats.

b)Description du plan d'expériences

Le plan d'expériences utilisé ici prend en compte 4 facteurs. Pour chaque facteur, deux niveaux sont fixés, le niveau + et le niveau –, qui sont les bornes du domaine étudié. Pour tester toutes les combinaisons de 4 facteurs variant d'un niveau à l'autre, le nombre d'expériences serait 2^4 soit 16 et correspondrait à un plan d'expériences complet. Afin de minimiser le nombre d'essais, nous réaliserons un plan factoriel 2^{4-1} soit 8 expériences.
Pour une description plus technique mais cependant indispensable, ce plan 2^{4-1}, de résolution IV, a pour relation de définition I = ABCD. Par cette relation de dépendance, le facteur D est aliasé à l'interaction ABC (D = ABC). Cela signifie que l'effet du facteur D et l'effet de l'interaction entre les facteurs A, B et C seront confondus [238]. Si on néglige les interactions d'ordre supérieur à 2, on peut calculer, en plus de la moyenne, les effets des 4 facteurs (A, B, C, D) et des 3 contrastes regroupant les 6 interactions doubles possibles entre les 4 facteurs (AB+CD, AC+BD, BC+AD). Ces effets sont obtenus à partir d'un calcul matriciel [239].

Aux 8 essais du plan s'ajouteront 5 points centraux permettant de :

- ✓ vérifier l'absence de dérives au cours des expériences,
- ✓ tester le centre du domaine d'étude,
- ✓ vérifier la linéarité du modèle,
- ✓ déterminer un intervalle de confiance sur les mesures et les effets.

L'ordre d'exécution des expériences est déterminé aléatoirement, à l'exception des points centraux (PC) répartis de façon ordonnée. 3 PC sont réalisés en début d'étude, 1 PC au milieu des 8 essais et 1 PC à la fin. Ce plan d'expériences comportera 13 essais au total.

Les 4 facteurs testés sont les suivants :

A : le pH initial de la solution de cations métalliques (ou le rapport Fe^{3+}/H^{+}),
B : la concentration en zinc (ou le rapport Fe^{3+}/Zn^{2+}),
C : la vitesse d'ajout du réactif,
D : la durée d'agitation.

Afin de minimiser les incertitudes sur les réponses, tous les autres paramètres pouvant influencer les résultats sont maintenus constants :

- ✓ ajout du réactif dans les conditions $n_{Az}/n_{Fe} = 1,5$ correspondant à la formation théorique de Fe_2Az_3,
- ✓ volume de mélange à traiter = 50 ml,
- ✓ concentration en fer du mélange à traiter = 10^{-1} $mol.L^{-1}$,
- ✓ concentration du réactif Na_2Az = 0,43 $mol.L^{-1}$,
- ✓ vitesse d'agitation = 500 $trs.min^{-1}$,
- ✓ volume de lavage des précipités = 50 ml.

Le Tableau 63 résume les facteurs choisis et leurs niveaux :

		Facteurs			
		A : pH (ou rapport Fe^{3+}/H^{+})	**B : $[Zn^{2+}]$** (ou rapport Fe^{3+}/Zn^{2+})	**C : Vitesse d'ajout de Na_2Az ($ml.s^{-1}$)**	**D : durée d'agitation**
niveaux	**-1**	**1,5** (3,2)	**0,05M** (2)	**0,01**	**1 h**
	0 (point central)	**2,0** (10)	**0,1M** (1)	**0,055**	**2 h**
	+1	**2,5** (31,6)	**0,15M** (0,67)	**0,1**	**3 h**

Tableau 63 : niveaux des facteurs du plan d'expériences

Le plan d'expériences réalisé, représenté sous forme de matrice d'expériences, est présenté dans le Tableau 64.

N° de manip	A : pH	B : $[Zn^{2+}]$	C : Vitesse d'ajout de Na_2Az	D : durée d'agitation
PC 1	0	0	0	0
PC 2	0	0	0	0
PC 3	0	0	0	0
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1	1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	-1	-1
PC 4	0	0	0	0
5	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
7	-1	1	1	-1
8	1	1	1	1
PC 5	0	0	0	0

Tableau 64 : matrice d'expériences

L'ordre d'exécution des expériences est déterminé aléatoirement (à l'exception des points centraux). Il sera le suivant :

PC 1 PC 2 PC 3 4 8 3 5 PC 4 7 1 6 2 PC 5

Une fois ces expériences réalisées, deux réponses seront étudiées:

- ✓ Le pourcentage de fer résiduel dans le filtrat (Y1),
- ✓ Le pourcentage de zinc coprécipité (Y2).

Ces deux réponses seront à minimiser.

2)Protocole opératoire

Les solutions mères utilisées pour la préparation des mélanges Zn^{2+}-Fe^{3+} sont préparées à partir de sulfates. Le pH des solutions de mélanges est ajusté à l'aide d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique. Le volume est complété à 50 ml avec de l'eau désionisée. La solution est agitée puis 17,44 ml de Na_2Az 0,43 M sont introduits à la vitesse choisie à l'aide d'une burette automatisée. Le volume ajouté correspond à la quantité théorique d'azélate nécessaire à la précipitation totale de Fe^{3+}. L'agitation est maintenue constante durant toute la durée de l'expérience et le temps d'agitation est comptabilisé dès le début de l'ajout du réactif. La solution est ensuite filtrée sous vide sur filtre à membrane. Le précipité est lavé sur le système de filtration avec 50 ml d'eau. Le filtrat et les eaux de lavage sont ajustés en fiole jaugée.
Le gâteau est séché à 110 °C pendant 24 heures, pesé, puis attaqué à chaud à l'acide sulfurique 6 N. Après refroidissement, l'acide azélaique recristallise. La solution est filtrée et mise en fiole.

C.Résultats et discussion

1)Résultats

Les résultats, exprimés en taux de zinc coprécipité et en taux de fer résiduel, sont présentés dans le Tableau 65:

N°	**Facteurs**				**Réponses**	
	pH	**[Zn] ($mol.L^1$)**	**Vitesse d'ajout réactif ($ml.s^{-1}$)**	**Durée totale (heures)**	**Y_1 % de fer résiduel**	**Y_2 % de Zn coprécipité**

1	1,5	0,05	0,01	1 h	1,4	3,2
2	2,5	0,05	0,01	3 h	0,1	86,6
3	1,5	0,15	0,01	3 h	20,1	0,7
4	2,5	0,15	0,01	1 h	0,1	58,8
5	1,5	0,05	0,1	3 h	17,3	2,1
6	2,5	0,05	0,1	1 h	0,1	87,8
7	1,5	0,15	0,1	1 h	11,7	1,4
8	2,5	0,15	0,1	3 h	0,1	30,8
PC1	2	0,1	0,055	2 h	0,1	25,9
PC2	2	0,1	0,055	2 h	0,1	21,3
PC3	2	0,1	0,055	2 h	0,1	22,0
PC4	2	0,1	0,055	2 h	0,1	18,2
PC5	2	0,1	0,055	2 h	0,1	17,2

Tableau 65 : résultats du plan d'expériences

D'après ce tableau, les 5 points centraux montrent des réponses très reproductibles sur le fer, mais moins sur le zinc. Ces variations peuvent s'expliquer par l'insuffisance du lavage des précipités ou par une dérive au cours du temps d'un facteur influençant la coprécipitation du zinc.

Avant une analyse plus approfondie des résultats, on constate que dans certains essais:

- ✓ le fer peut être récupéré à plus de 99 % (points centraux et essais 2, 4, 6, 8 correspondant aux essais à pH 2,5),
- ✓ le zinc peut être laissé en solution à plus de 97 % (essais 3, 5, 7).

Malheureusement, aucun essai n'est totalement satisfaisant dans la mesure où aucun ne minimise à la fois les deux réponses pour des taux de séparation acceptables. De plus, ces essais mettent en évidence un problème important. Dans les essais 2 et 6, alors que le réactif est introduit en quantité stœchiométrique par rapport au fer et que tout le fer est précipité, près de 90 % du zinc est coprécipité. Afin d'améliorer la sélectivité, nous allons maintenant exploiter l'ensemble des essais du plan afin d'attribuer à chaque facteur son effet exact.

2)Discussion

a)Exploitation des résultats

L'effet d'un facteur correspond à la variation de la réponse quand il passe du niveau – au niveau +. Le Tableau 66 rassemble la moyenne des réponses, tous les effets des facteurs, leurs interactions et les intervalles de confiance calculés à partir des points centraux [238].

		% Fe en solution.		% Zn engagé dans le précipité	
	moyenne	**6,3** ± 0,0		**33,9** ± 4,3	
Effets des facteurs	A : pH	**-12,6**	±0,0	**64,1**	±4,9
				-22,0	
	B : [Zn]	3,3		-6,8	
				-7,8	
	C : Vitesse	1,9		**-20,4**	
				-6,6	
	D : durée	**6,1**			
Interactions entre les facteurs	AB+CD	-3,3			
	AC+BD	-1,9			
	BC+AD	**-6,1**		-6,9	

Tableau 66 : calculs des moyennes et des effets des facteurs

Avant d'analyser les effets des facteurs, on constate que les réponses moyennes des 8 essais (Tableau 66) sont différentes de la moyenne des réponses des points centraux (Tableau 65). Puisque l'on fait varier les facteurs des 8 essais du plan entre les niveaux –1 et +1, le niveau moyen est de 0. Dans le cas d'un modèle linéaire, la réponse moyenne des 8 essais devrait correspondre à la réponse obtenue pour les points centraux puisque leurs niveaux sont, par définition, fixés à 0.

En prenant pour exemple la réponse sur le fer, la moyenne des 8 essais est de 6,3 % de fer laissé en solution (Tableau 66) et la moyenne de la réponse des points centraux est de 0,1 % de fer laissé en solution (Tableau 65). Les réponses des PC et de la moyenne des 8 essais étant différentes, cela signifie qu'il y a une courbure. Un modèle linéaire est inadapté puisque la variation des réponses n'est pas linéaire par rapport à la variation des facteurs dans le domaine étudié.

i)Réponse sur le fer

Le fer résiduel en solution dans les essais 1 à 8 est en moyenne de 6,3 %. Le pH (ou le rapport Fe^{3+}/H^{+}) est le facteur dominant avec un effet sur la précipitation du fer de –12,6 %. Cela signifie que lorsqu'on passe d'un pH de 1,5 à un pH de 2,5 (ou d'un rapport Fe^{3+}/H^{+} de 3,2 à 31,6), la précipitation du fer est améliorée de 12,6 % (-12,6% de fer dans la solution). La durée d'agitation est également un facteur influent avec un effet de 6,07 %. Nous supposons

que le fer piégé sous l'effet de masse dans le précipité est libéré en solution au cours de l'agitation.

L'augmentation de la concentration en zinc dans la solution a pour conséquence de diminuer la quantité de fer précipité de 3,3%. La vitesse d'addition du réactif a une faible influence bien que le fer soit davantage précipité (1,9 %) quand la vitesse d'ajout du réactif est lente.

La somme des interactions de BC et AD est influente avec un effet de –6,1. Compte tenu de l'influence du pH et de la durée d'agitation sur la précipitation du fer, il est fort probable que ce soit l'interaction de ces 2 facteurs (AD) qui impose la majeure partie de la valeur du contraste. Lorsque le pH et la durée d'agitation ont le même niveau (-- ou ++) le fer est mieux récupéré.

ii)Réponse sur le zinc

Le taux de zinc coprécipité est en moyenne de 33,9 %. Le pH est à nouveau le facteur dominant. Son influence est considérable puisque la variation d'une unité de pH augmente la coprécipitation du zinc (+ 64,1 %).

La concentration initiale de zinc dans la solution a un effet également influent de –22,0 %. Le taux de zinc précipité (rapport $Zn_{ppté}/Zn_{initial}$) dans le gâteau est inévitablement influencé par la concentration en zinc initiale.

Le contraste de l'interaction des facteurs AB et/ou CD est conséquent (–20,4 %). Au vu de l'importance des facteurs A (pH) et B ($[Zn^{2+}]$), il est fort probable que ce soit l'interaction entre ces deux facteurs qui impose la majeure partie de la valeur de ce contraste.

a) <u>Conclusion</u>

Du point de vue de la sélectivité, les réponses obtenues ne donnent pas satisfaction. Comme le montre le Tableau 67, il parait difficile de choisir un niveau aux 4 facteurs testés dans la mesure où le niveau des facteurs n'est jamais favorable à la minimisation des deux réponses à la fois.

Facteurs	% Fer résiduel (à minimiser)		% Zn précipité (à minimiser)		Synthèse
	Effet	Niveau favorable	Effet	Niveau favorable	
pH	-12,6	+	64,1	-	Conflit
$[Zn^{2+}]$	3,3	-	-22,0	+	Conflit

Vitesse	1,9	-	-6,8	+	Conflit
Durée	6,1	-	-7,8	+	Conflit

Tableau 67 : niveau favorable des facteurs

L'étude précédente sur la précipitation du fer^{III} a montré que lorsque le pH de la solution de cations métalliques augmente, des ions hydroxydes complexent le fer en solution. Lors de l'ajout du réactif précipitant, ces ions hydroxydes participent à la précipitation formant un hydroxy-azélate de fer(III). Le réactif en excès précipite alors le second cation métallique en solution. Cela explique pourquoi la variation d'une unité de pH peut faire varier de plus de 64 % la coprécipitation du zinc et pourquoi, dans certains essais, le taux de zinc précipité peut être proche de 90 % alors que le réactif est ajouté en quantité stœchiométrique par rapport au fer et que, dans le même temps, la totalité du fer est précipitée. A pH 2,0 et 2,5, la stœchiométrie de 3 anions Az^{2-} pour 2 cations Fe^{3+} n'est plus respectée.

Le plan d'expériences va permettre d'évaluer le rapport stœchiométrique entre le fer et l'azélate à pH 2, pH des points centraux pour lequel des essais complémentaires seront réalisés. En moyenne sur les 5 points centraux, 20 % du zinc est coprécipité alors que la totalité du fer (99,9 %) est précipitée. Nous allons calculer, quel est le rapport adéquat Az/Fe à pH 2, en supposant que les 20 % de zinc engagés dans les précipités l'ont été par formation de ZnAz.

Dans les points centraux du plan d'expérience :

$$n_{Fe}^{total} = n_{Zn}^{total} = \frac{2}{3} n_{Az}^{\text{int}\,roduit} \qquad (1)$$

or

$$n_{Az}^{\text{int}\,roduit} = n_{Az}^{(Fe)} + n_{Az}^{(Zn)} \qquad (2)$$

avec $n_{Az}^{(Fe)}$ *et* $n_{Az}^{(Zn)}$ les quantités d'azélate précipitant respectivement le fer et le zinc.

Dans ce cas, $n_{Az}^{(Zn)} = \frac{1}{5} n_{Zn}^{total} = \frac{1}{5} n_{Fe}^{total}$ (3)

En introduisant (3) dans (2) puis (2) dans (1), il est déduit :

$$\frac{n_{Az}^{(Fe)}}{n_{Fe}^{total}} = 1,3$$

D.Optimisation de la séparation Fe^{III}-Zn^{II}

Le paramètre sur lequel nous allons maintenant jouer pour améliorer la séparation Fe^{III}-Zn^{II} est la quantité d'azélate ajoutée. Nous avons vu lors du plan d'expériences que les niveaux favorables à la diminution du zinc dans le précipité sont systématiquement défavorables à la diminution du fer dans le filtrat. Pour les essais complémentaires, ils seront choisis à leur niveau central. Les réponses des points centraux ont l'avantage d'offrir un très bon taux de récupération du fer et la coprécipitation du zinc n'est pas trop importante.
D'après l'étude précédente sur la précipitation de l'azélate de fer, le rapport stœchiométrique entre l'azélate et le fer varie entre 1,2 et 1,4 à pH 2 en fonction des méthodes de détermination. Si les solutions de fer (III) étaient totalement dépourvues d'acidité libre à pH 2, la quantité d'azélate à ajouter déterminée par les suivis de précipitation serait telle que le rapport Az/Fe soit de 1,2. Or d'après ces suivis de précipitation de l'azélate de fer à pH 2 (Figure 47), la quantité totale d'azélate nécessaire à la neutralisation préalable de l'acidité libre et à la précipitation de tout le fer équivaut à un rapport Az/Fe de 1,3. Le plan d'expériences précédemment mené confirme ce rapport.

La stratégie d'optimisation est de se placer dans les conditions des points centraux en ajoutant au mélange Fe^{III}-Zn^{II} la quantité d'azélate nécessaire à la seule précipitation du fer (rapport Az/Fe = 1,3), puis de tester les rapports voisins:



Le meilleur des 3 essais d'optimisation sera alors répété 2 fois. Ces expériences d'optimisation sont présentées dans le Tableau 68. Le pH initial des solutions des essais complémentaires est

de 2. La concentration en zinc est de 0,1 M. La vitesse d'ajout du réactif est de 0,055 ml.s^{-1} et la durée totale de l'agitation est de 2 heures.

Essai n°	Nouveau facteur		réponses	
	Rapport n_{Az}/n_{Fe}	Equivalent en Vol. de Na_2Az	Y_1 fer résiduel (en %)	Y_2 Zn précipité (en %)
9	1,25	14,53 ml	0,1	2,5
10	1,3	15,12 ml	0,1	2,8
11	1,35	15,70 ml	0,1	18,7
12	1,25	14,53 ml	0,1	4,3
13	1,25	14,53 ml	0,1	2,1

Tableau 68 : Optimisation de la séparation

Au vu des essais 9 à 11 du Tableau 68, la séparation du fer(III) et du zinc(II) en solution est envisageable par l'azélate de sodium. Avec un ratio Az/Fe compris entre 1,25 et 1,3 et à pH 2, la séparation est quantitative avec 99,9 % de fer récupéré et seulement 2,1 % de zinc entraîné dans le précipité pour le meilleur essai. La solution épurée a une concentration finale en zinc de $5{,}3.10^{-2}$ M avec un rapport Zn/Fe supérieur à 700.

E.Conclusion

La séparation Fe^{III}-Zn^{II} a été envisagée en utilisant comme réactif précipitant l'azélate de sodium. Pour cela, un plan d'expériences a été mis en place. 4 facteurs ont été testés: le pH initial de la solution de cations métalliques, la concentration en zinc, la vitesse d'addition du réactif et la durée d'agitation du précipité formé. Le facteur dominant est le pH.

Les premiers résultats de ce plan ont démontré que le fer peut être précipité quantitativement dans des conditions qui ne sont toutefois pas favorables à la minimisation de la coprécipitation du zinc. De plus, ce plan a confirmé la variation de la stœchiométrie de l'azélate de fer en fonction du pH. En adaptant la quantité de réactif pour la seule précipitation du fer à un pH donné, nous avons montré qu'à pH 2 et pour un rapport Az/Fe de 1,25, le fer peut être sélectivement précipité à hauteur de 99,9 % sans entraîner plus de 2,1 % du zinc dans le précipité, pour le meilleur essai.

En plus d'une bonne sélectivité, la précipitation de fer par l'azélate de sodium à pH 2 permet une utilisation moindre de réactif (17 % d'azélate de sodium en moins) par rapport à la formation d'azélate de fer de formule Fe_2Az_3.

III. *Approche de la précipitation de cations métalliques par des mélanges de carboxylates*

L'objectif de cette étude est la précipitation des métaux en solution par un mélange de carboxylates. Le précipité formé pourrait alors être un composé unique, cristallisé et peu soluble. Les propriétés et la structure d'un tel composé que l'on appellera composé « mixte » sont actuellement inconnues. L'intérêt est d'éviter une étape de séparation des deux acides carboxyliques issus des oxydations de l'acide oléique. Dans ce cas, après neutralisation par de la soude, le nonanoate de sodium possèdera un site nucléophile alors que l'azélate de sodium en possèdera deux. La structure du précipité formé en sera affectée. Dans un premier temps, il est souhaitable d'étudier la formation possible d'un composé mixte à partir de 2 monocarboxylates, pour un premier modèle moins complexe.

A. Etude de la précipitation des métaux par un mélange de nonanoate-décanoate de sodium

1) Principe

Si un composé mixte se forme, la réaction de précipitation des cations métalliques par un mélange de nonanoate et de décanoate s'écrit :

$$M^{2+} + x\ C_9^- + y\ C_{10}^- \rightarrow M(C_9)_x(C_{10})_y$$

avec x + y = 2 pour le cas d'un cation divalent.

Les spectres de diffraction des rayons X de 3 précipités de cations métalliques formés à partir de solutions, soit de nonanoate, soit de décanoate, soit d'un mélange de nonanoate et de décanoate vont être comparés. Cette étude sera réalisée sur les carboxylates de plomb dans la mesure où leurs clichés de diffraction des rayons X sont bien définis.

2)Mode opératoire

3 solutions de monocarboxylates de sodium sont préparées:

- une solution de nonanoate de sodium : C_9^- 1 M,
- une solution de décanoate de sodium : C_{10}^- 1M,
- une solution d'un mélange de nonanoate et de décanoate de sodium : C_9^- 0,5 M-C_{10}^- 0,5 M.

Dans 3 béchers contenant chacun le même volume d'une solution de nitrate de plomb, on introduit la quantité stœchiométrique d'une des solutions de carboxylate nécessaire à la précipitation totale de Pb^{2+}.
Les 3 solutions sont agitées pendant ½ heure. Les précipités sont lavés et séchés. Ces précipités sont ensuite broyés, homogénéisés et caractérisés par Diffraction des Rayons X.

3)Résultats et interprétations

Les diffractogrammes des 3 composés obtenus sont représentés sur la Figure 54.

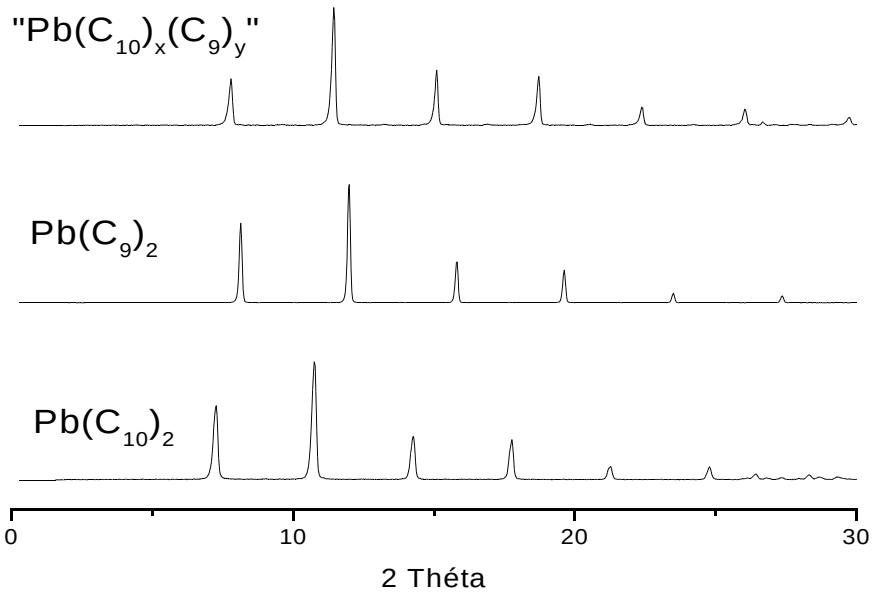


Figure 54 : Diffractogramme de $Pb(C_{10})_2$, $Pb(C_9)_2$, et "$Pb(C_9)(C_{10})$"

Le Tableau 69 comparent les $d_{h,k,l}$ (avec $2d_{h,k,l} \sin \theta = n \lambda$ où $\lambda_{Co} = 1,78897$ Å) des principales raies de "$Pb(C_9)_x(C_{10})_y$", $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$.

Intensité des raies (en %)	100	44,1	40,3	41,0	16,5	16,1
d_{hkl} de "$Pb(C_9)(C_{10})$"	8,99	6,82	13,20	5,51	4,61	3,97
d_{hkl} de $Pb(C_9)_2$	8,58	6,51	12,62	5,25	4,39	3,78
d_{hkl} de $Pb(C_{10})_2$	9,57	7,22	14,18	5,80	4,85	4,17

Tableau 69 : distances interréticulaires de "$Pb(C_9)(C_{10})$", $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$

Au vu de la Figure 54, le diffractogramme de "$Pb(C_9)_x(C_{10})_y$" développe une structure qui se traduit par des d_{hkl} similaires au nonanoate et au décanoate de plomb. D'après le Tableau 69, le composé mixte présente des distances interréticulaires se situant entre celles du nonanoate et du décanoate de plomb.

A titre de comparaison, le cliché de diffraction obtenu à partir d'un mélange intime de $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$ est présenté sur la Figure 55.

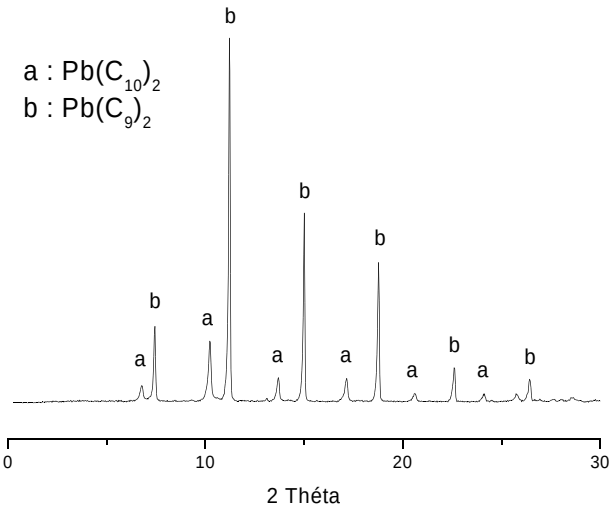


Figure 55 : Spectre RX d'un mélange de $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$

La comparaison des Figure 54 et Figure 55 indique que le composé mixte n'est pas un mélange de 2 carboxylates de plomb mais présente bien la structure d'un seul carboxylate de plomb. Ainsi, la précipitation de Pb^{2+} par un mélange en solution de C_9^- et C_{10}^- conduirait à la formation d'une phase cristalline unique.

4)Evolution d'un mélange de poudres de $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$

Un mélange équimolaire des deux poudres de $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$, réalisé à température ambiante et sans traitement spécifique, est analysé en DRX en fonction du temps. La Figure 56 présente les clichés obtenus.

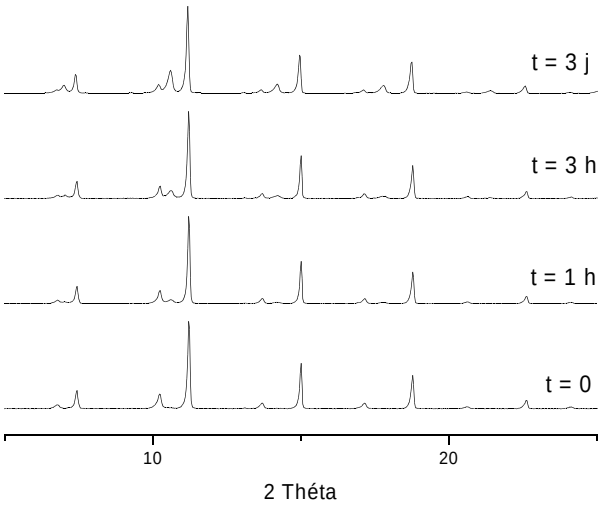


Figure 56 : évolution d'un mélange de $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$ en fonction du temps

La Figure 56 indique que le mélange des précipités $Pb(C_9)_2$ et $Pb(C_{10})_2$ évolue en fonction du temps. L'indexation des nouvelles raies formées en fonction du temps souligne une évolution de la réponse du mélange biphasique vers celle du composé mixte dont les principales distances interréticulaires ont été présentées dans le Tableau 69.
Ces résultats indiquent une réaction en phase solide de type :

$$Pb(C_9)_2 \quad + \quad Pb(C_{10})_2 \quad \rightarrow \quad 2\ Pb(C_9)(C_{10})$$

L'énergie mécanique apportée lors du mélange des poudres et/ou l'énergie apportée par le faisceau des rayons X permettent cette réaction en phase solide.

5)Solubilité des composés formés

Les solubilités de $Pb(C_9)_2$, $Pb(C_{10})_2$ et $Pb(C_9)(C_{10})$ sont déterminées en solution aqueuse et comparées dans le Tableau 70. Les tests de solubilités sont reproduits 5 fois.

Composés	**$Pb(C_9)_2$**	**$Pb(C_{10})_2$**	**$Pb(C_9)(C_{10})$**
Solubilités expérimentales (mol/L)	$9{,}73.10^{-6}$	$1{,}36.10^{-6}$	$6{,}18.10^{-6}$
pH du filtrat	6,2	4,6	5,9
α_M (pH)	1,03983	1,00100	1,01996
$\alpha_{Carboxylate}$ (pH)	1,05754	3,34423	1,11482 (C_9) 1,11749 (C_{10})
Solubilités absolues (mol/L)	**$1{,}02.10^{-5}$**	**$3{,}04.10^{-6}$**	**$6{,}69.10^{-6}$**

Tableau 70 : comparaison des solubilités des nonanoate, décanoate et du carboxylate mixte de plomb

Le composé mixte formé $Pb(C_9)(C_{10})$ est très stable. Sa solubilité est inférieure à celle de $Pb(C_9)_2$ mais reste légèrement supérieure à celle de $Pb(C_{10})_2$.

Ayant montré la possibilité de réactions particulières entre un cation métallique et deux monocarboxylates, nous souhaitons nous diriger vers des réactions engageant un cation métallique, un monocarboxylate et un dicarboxylate, mélanges qui seraient issus de l'oxydation de l'acide oléique. L'étude à venir aborde modestement ces conditions.

B.Etude de la précipitation des métaux par un mélange de nonanoate et d'azélate de sodium

Si un composé mixte se forme, la réaction de précipitation des cations métalliques par un mélange de nonanoate et d'azélate s'écrit :

$M^{2+} + xC_9^- + \left(1-\frac{x}{2}\right)Az^{2-} \rightarrow M(C_9)_x(Az)_{x/2}$ pour le cas d'un cation divalent,

et $M^{3+} + xC_9^- + \frac{1}{2}(3 - x)\,Az^{2-} \rightarrow M(C_9)_x(Az)_{\frac{1}{2}(3-x)}$ pour le cas d'un cation trivalent

L'étude cristallographique des azélates de plomb, nonanoates de plomb et carboxylates mixtes de plomb préparés à partir d'un mélange molaire 50 % d'azélate-50 % de nonanoate est menée par DRX sur un détecteur courbe (λ_{Co} = 1,7889 Å). La Figure 57 permet la comparaison des diffractions de ces 3 composés.

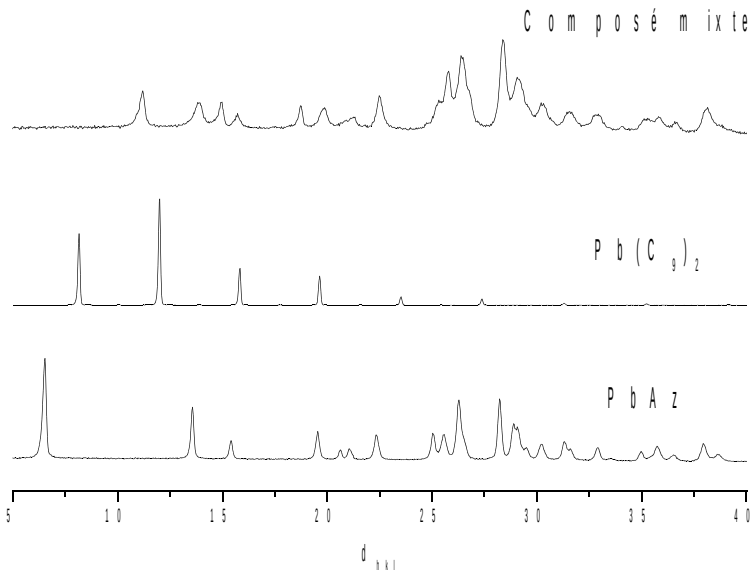


Figure 57 : clichés DRX des azélates, nonanoates et carboxylates mixtes de plomb

La Figure 57 indique que le composé formé à partir d'un mélange Az^{2-}-C_9^- présente un système cristallin propre, différent de $Pb(C_9)_2$ et de PbAz.

Conclusion

L'étude de la précipitation du fer trivalent par l'azélate de sodium a montré que la teneur en fer dans les précipités formés dépend du pH auquel a lieu la précipitation. Les composés qui précipitent, du fait de la présence du fer sous la forme d'hydroxo complexes stables en solution, sont des hydroxy-azélates ferriques dont la teneur en hydroxyde augmente avec le pH. Lorsque la précipitation a lieu à des pH régulés, des composés insolubles ne se forment qu'au delà de pH 2. Jusqu'à pH 2,5, ces composés semblent ne pas contenir d'hydroxydes dans leur structure et, dans la plupart des cas, on peut leur attribuer la stœchiométrie Fe_2Az_3.

La précipitation sélective du fer par l'azélate de sodium a ensuite été entreprise dans des mélanges Fe^{III}-Zn^{II}. A l'aide d'un plan d'expériences, nous avons étudié l'influence de 4 paramètres sur la séparation. La formation d'hydroxy-azélate de fer a en outre été confirmée. Après optimisation par ajout d'une quantité moindre de réactif, le fer est précipité à 99,9 %, le filtrat est une solution de zinc de concentration supérieure à 5.10^{-2} M avec un rapport Zn/Fe supérieur à 700.

Enfin, la précipitation par des mélanges de carboxylates a été envisagée en vue d'éviter des étapes de séparation des acides carboxyliques. Que ce soit pour des mélanges de monocarboxylates (C_9^--C_{10}^-) ou bien de mono et dicarboxylates (C_9^--Az^{2-}), il semblerait que dans tous les cas, des carboxylates mixtes se forment. Cette approche devra toutefois être approfondie.

Méthodes expérimentales

A.Produits utilisés

L'acide azélaique utilisé est un produit solide commercialisé par Fluka de pureté supérieure à 99 %, de masse molaire 188,23 g/mol et de point de fusion de 106,5°C. L'acide nonanoïque de masse molaire 158,24 g/mol est un produit liquide commercialisé par Aldrich, pur à 96 %. Les différentes solutions de cations métalliques utilisées dans ces travaux ont été préparées à partir des sels répertoriés dans le Tableau 71.

	Sels utilisés	**Caractéristiques du produit commercial employé**
Zn^{2+}	Chlorure de zinc	$ZnCl_2$ – Fisher Chemicals – pureté > 97% – MM = 136,29 g/mol
	Sulfate de zinc	$ZnSO_4$, $7H_2O$ – Aldrich – pureté > 98 % – MM = 287,54 g/mol
Fe^{3+}	Chlorure ferrique	$FeCl_3$, $6H_20$ – Labosi Fisher – pureté > 99% MM = 270,30 g/mol
	Sulfate ferrique	$Fe_2(SO_4)_3$ – Prolabo Rectapur – pureté > 90% MM = 399,90 g/mol
Ni^{2+}	Chlorure de nickel	$NiCl_2$, $6H_20$ – Fisher Labosi – pureté de 97% – MM = 237 g/mol
Cu^{2+}	Sulfate de cuivre	$CuSO_4$, $5H_2O$ – Fisher Labosi – pureté > 99 % MM = 249,68 g/mol
Pb^{2+}	Nitrate de plomb	$Pb(NO_3)$ – Acros organics – pureté > 99 % MM = 331,2 g/mol
Ca^{2+}	Chlorure de calcium	$CaCl_2$ – Prolabo – anhydre – pour analyses – pureté de 97% – MM = 110,99 g/mol
Na^{+}	Chlorure de sodium	NaCl – Prolabo Rectapur – pour analyses – pureté > 99 % – MM = 58,44 g/mol

Tableau 71 : sels utilisés pour la préparation des solutions de cations métalliques

La préparation de certaines solutions et les protocoles opératoires ont nécessité l'utilisation d'acides et de bases dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 72.

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_3 – Labosi Fisher – analypur – pour analyses – pureté de 63% – d = 1,38 – MM = 63,01 g/mol
Acide sulfurique	H_2SO_4 – 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 72: acides et bases utilisés

B. Analyses des cations par 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 73.

Eléments dosés	**Longueur d'onde λ (nm)**	**Type de flamme**	**Débit de gaz (L/min)**	**Gamme de dosage (mg/L)**	**Nombre de mesures**
Zinc	213,9	Air/C_2H_2	1,0	0-50	3
Fer	248,3	Air/C_2H_2	1,0	0-50	3
Nickel	232,0	Air/C_2H_2	1,0	0-50	3
Calcium	422,7	Air/C_2H_2	1,0	0-12,5	3
Plomb	217,0	Air/C_2H_2	1,0	0-50	3
Cuivre	324,8	Air/C_2H_2	1,0	0-50	3

Tableau 73: conditions de dosage des cations métalliques par S.A.A.

C.Suivis de dosages

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 ou d'une électrode conductimétrique Radiometer Analytical XE100, reliée à un conductimètre CDM 210. La burette et l'électrode sont connectées 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 des logiciels conçus et mis en place au laboratoire sous Turbo Pascal. Ces logiciels permettent de commander et de contrôler les ajouts de réactif, en fixant les volumes d'ajout du réactif et le temps entre chaque ajout. Ce montage permet le suivi en continu des mesures. Lorsque le pH et/ou la conductance sont stabilisés, leur valeur est relevée automatiquement. Un nouveau volume de réactif, dépendant de la variation de pH/conductance de la solution, est alors ajouté. Cette intégration de la quantité de réactif ajouté en fonction de la variation de la réponse permet d'obtenir avec précision (un grand nombre de points) les volumes équivalents.

D.Analyse radiocristallographique

L'analyse des composés solides passe par une étude radiocristallographique qui a été effectuée grâce à un diffractomètre INEL XRG 2500 (radiation K_α du Cobalt, longueur d'onde λ = 1,78897 Å) à détecteur courbe CPS 120. L'acquisition et le traitement des données sont réalisés à l'aide du logiciel WININEL.

E.Analyse thermique

Les méthodes décrites ici ont été utilisées afin d'étudier la stabilité et le comportement thermiques des carboxylates métalliques. Complémentaires les unes des autres, elles permettent d'identifier les différentes étapes de la décomposition, ainsi que les produits de décomposition.

1)Analyses thermogravimétrique et enthalpique

Les échantillons sont placés dans des creusets en silice contenant une vingtaine de milligrammes du composé à analyser.

Les analyses thermogravimétriques des précipités sont réalisées avec un appareillage ATG 2050 TA Instruments muni d'une thermobalance. Les nonanoates et azélates métalliques sont dégradés par une montée en température de 5°C/min jusqu'à atteindre 600°C. La courbe de la perte de masse thermogravimétrique est enregistrée en tant que fonction du temps et de la température.

Les analyses enthalpiques sont réalisées avec un calorimètre différentiel SETARAM DSC 92. Ses caractéristiques permettent de travailler jusqu'à 500°C. A l'aide de deux thermocouples, l'analyse enthalpique différentielle (ou DSC : Differential Scanning Calorimetry) permet de mesurer une différence d'énergie thermique entre la cellule de mesure contenant l'échantillon et une cellule de référence contenant un creuset vide en aluminium. C'est cette différence d'énergie apportée par effet Joule entre les deux creusets qui est mesurée. Elle correspond à des transformations exothermiques ou endothermiques du produit.

2)ATG couplée à la spectroscopie Infra-Rouge

Un appareillage SETARAM TGA 92 a été couplé avec un spectromètre infra-rouge BIO-RAD FT-IR Spectrometer FTS 165. Un gaz vecteur inerte (N_2) permet d'envoyer les gaz issus de la dégradation vers un analyseur IR fonctionnant en continu. Le profil IR de ces gaz, obtenu par le chromatogramme de Grahm-Schmidt (représentatif de l'absorbance totale en fonction du temps) permet de déterminer la nature des gaz à chaque étape de la dégradation thermique.

3)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 pyroliseur 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 la température désirée, avec une vitesse de chauffage de 5000 °C par seconde.

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

Conclusion générale

Notre société de consommation dépend en grande partie de ressources non renouvelables et non biodégradables. Les projections montrent qu'au rythme de la consommation actuelle, vers 2030 les ressources fossiles ne suffiront plus à accompagner seule la croissance économique. La consommation d'énergie a été multipliée par 15 en un siècle et il faut envisager en plus la croissance de pays comme l'Inde ou la Chine.

Les produits renouvelables ont montré les avantages qu'ils peuvent apporter en ce qui concerne leur disponibilité, leur multifonctionnalité, les émissions atmosphériques et la réduction de la pollution.

Le monde industriel, du fait de son activité croissante, génère de plus en plus de déchets dans lesquels se concentrent les métaux. Leur influence sur l'environnement, le coût des procédés de traitement actuels, l'exhaustion des ressources minières, les exigences législatives et la notion de développement durable ont orienté nos travaux vers la valorisation des déchets liquides contenant des métaux à partir de bioressources.

Les huiles végétales contiennent des acides gras qui sont oxydables en acides carboxyliques. La neutralisation de ces acides carboxyliques donne des carboxylates qui peuvent former des composés insolubles avec les cations métalliques en solution. De précédentes études ont montré que la précipitation des métaux par les carboxylates peut s'avérer sélective, d'où l'intérêt de leur utilisation pour récupérer les métaux présents dans les déchets liquides industriels.

L'acide oléique est le principal acide gras présent dans les huiles de colza et de tournesol. Son oxydation conduit à l'obtention d'un mono et d'un diacide carboxyliques : les acides nonanoïque et azélaïque.

Au cours de notre étude, une oxydation catalytique par le système $NaIO_4/RuCl_3$ a été mise en place. Les produits extraits après oxydation de l'acide oléique par ce système sont un mélange de trois composés ; l'acide azélaïque, l'acide nonanoïque et une impureté issue d'une suroxydation, l'acide 9,10-dioxostéarique. L'acide azélaïque est obtenu pur par deux étapes de solubilisation dans de l'eau chaude. Les insolubles à l'eau sont un mélange d'acide nonanoïque et de dicétone qui peuvent être séparés.

Le système oxydant [$NaIO_4$ 4,1eq./$RuCl_3$ 2,2% ($H_2O/CH_3CN/CCl_4$ 3/2/2)] mis au point par Sharpless conduit à 70 % d'acide azélaïque isolé après 4 h 30 de réaction. Mais l'utilisation du cosolvant CCl_4 doit être évitée. Sa substitution par de l'acétate d'éthyle conduit à 73 % d'acide azélaïque en 2 heures. En maintenant ce dernier système oxydant, l'apport d'ultrasons de fréquence 20 kHz permet de produire 81 % d'acide azélaïque tout en diminuant le temps de réaction à 45 min.

Des oxydations en milieu aqueux ont également été réalisées. Elles ont permis la synthèse de 68 % d'acide azélaïque en présence d'un ammonium quaternaire, l'Aliquat 336.
Un plan de mélanges a alors été mis en place. Les oxydations ont eu lieu sous ultrasons, en présence d'Aliquat 336 et avec des mélanges de trois solvants (H_2O, CH_3CN, AcOEt) contenant au minimum 50 % en eau. Les rendements en acide azélaïque obtenus ont permis de définir un modèle mathématique valide sur tout le domaine d'étude afin de localiser les zones où la production d'acides carboxyliques est intéressante. Le meilleur rendement est de 81 % en acide azélaïque.
Après avoir synthétisé et isolé l'acide azélaïque à partir d'acide oléique, ressource renouvelable, et cela dans de bons rendements et dans des conditions douces et rapides, nous avons étudié ses propriétés précipitantes vis à vis des cations métalliques en solution.

Une première étude a concerné la synthèse et la caractérisation des azélates métalliques divalents. Leur stœchiométrie est de la forme MAz, xH_2O (avec x compris entre 0 et 2). Leur différence de solubilité laisse présager de la possible séparation de certains cations métalliques divalents en solution, en particulier dans le cas des mélanges Pb^{2+}-Ca^{2+}, Pb^{2+}-Ni^{2+} et Cu^{2+}-Ni^{2+}. L'étude du cas particulier de la précipitation du fer^{III} met en évidence la formation d'hydroxyazélate ferrique. Tous les carboxylates métalliques conduisent après dégradation thermique à des oxydes métalliques, ce type de traitement pyrométallurgique peut être envisagé comme voie de valorisation.

La précipitation sélective du fer^{III} par l'azélate de sodium dans le cas de mélange Fe^{III}-Zn^{II} a montré qu'un traitement à température ambiante pendant 2 heures pour un pH initial de 2 conduit d'une part à la récupération par précipitation de 99,9 % du fer et d'autre part à une solution de zinc contenant moins de 2 $mg.L^{-1}$ de fer. Seul 2 à 3 % du zinc initialement présent est coprécipité et l'azélate de sodium peut être introduit en quantité moindre par rapport à la précipitation théorique du fer du fait de la formation d'hydroxyazélate ferrique.
Enfin, une approche de la précipitation sélective des métaux par des mélanges de carboxylates indique qu'un composé mixte insoluble se forme entre le cation métallique et les deux carboxylates.

L'ensemble de ces travaux a fait l'objet d'un proceeding [**240**] et de deux publications internationales avec comité de lecture [**241**, **242**]

ANNEXES

Annexe I

Les principaux acides gras présents dans les huiles et les graisses.

Nomenclature	Appellations communes	Appellations scientifiques	Sources
C4 :0	Butyrique	Butanoïque	Beurre
C6 :0	Caproïque	Hexanoïque	Beurre
C8 :0	Caprylique	Octanoïque	Noix de coco
C10 :0	Caprique	Décanoïque	Noix de coco
C12 :0	Laurique	Dodécanoïque	Noix de coco
C14 :0	Myristique	Tétradécanoïque	Palme
C16 :0	Palmitique	Hexadécanoïque	Palme
C16 :1	Palmitoléique	Hexadéc-9-énoïque	Graisses animales
C18 :0	Stéarique	Octadécanoïque	Graisses animales
C18 :1	**Oléique**	**Octadéc-9-énoïque**	**Olive, colza, tournesol**
C18 :1	Pétrosélénique	Octadéc-6-énoïque	Graines de persil et de coriandre
C18 :2	Linoléique	Octadéca-9,12-diénoïque	Huile de maïs
C18 :3	α-Linolénique	Octadéca-9,12,15-triénoïque	Huile et graine de lin
C18 :3	γ-Linolénique	Octadéca-6,9,12-triénoïque	Bourrache
C20 :0	Arachidique	Eicosanoïque	Arachide, poisson
C20 :1	Gadoléique	11-eicosénoïque	Poisson
C20 :3	Dihomo-γ-Linolénique	Octadéca-6,9,12-triénoïque	-
C20 :3	-	Eicosa-5,8,11-triénoïque	-
C20 :4	arachidonique	Eicosa-5,8,11,14-tétraénoïque	Graisse de foie
C20 :5	-	Eicosa-5,8,11,14,17-pentaénoïque	Poisson
C22 :0	Béhénique	Docosanoïque	Colza
C22 :1	Erucique	Doco-13-sénoïque	Colza
C22 :4	-	Docosa-7,10,13,16-tétraénoïque	-
C24 :0	Lignocérique	Tétracosanoïque	Petites quantités dans les graisses
C24 :1	Nervonique	15-tétracosénoïque	-

La notation C X:Y correspond à un acide gras linéaire de X carbones avec Y insaturations.

Annexe II

Les principales étapes d'obtention de l'oléine végétale [19] :

Récolte de la matière première

⇩

Trituration pour obtention de l'huile végétale

⇩

Extraction

⇩

Hydrolyse des triglycérides

Triglycérides + eau → acides gras + glycérol

catalyse

oléine standard : 70-80%

⇩

fractionnement par cristallisation

séparation stéarine (solide)/ oléine (liquide)

⇩

Distillation (plusieurs grades)

Oléine de haute pureté > 90%

Références bibliographiques

1[ ] : Réglements CEE 3766/91 et 615/92.

2[ ] : Réglements 334/93 du 15 février 1993 et 1586/97 du 19 juillet 1997.

3[ ] : K. Hill, Fats and oils as oleochemical raw materials, Pure and Applied Chemistry, 72, 1255-1264, 2000.

4[ ] : J. Parmentier, Phytosanitaires et huiles végétales, Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 1, 111, 1994.

5[ ] : F. Ma, A. Milford, Biodiesel production: a review, Bioresource Technology, 70, 1-15, 1999.

6[ ] : E. Griffin Shay, Diesel fuel from vegetable oils: Status and opportunities, Biomass and Bioenergy, 4, 227-242, 1993.

7[ ] : A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, Biodiesel production from high FFA rubber seed oil, Fuel, 84, 335-340, 2005.

8[ ] : J. Van Gerpen, Biodiesel processing and production, Fuel Processing Technology 2004.

9[ ] : La Moselle Agricole, Hebdomadaire d'information, n°5, 4 février 2005.

10[ ] : Amendement à la directive 1992/81/CE de 2003.

11[ ] : A. Willing, Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products, Chemosphere, 43, 89-98, 2001.

12[ ] : B. Cunningham, Nigel Battersby, Walter Wehrmeyer, Catriona Fothergill, A sustainability assessment of a biocarburant, Journal of Industrial Ecology, 7, 179-192, 2004.

13[ ] : M. C. McManus, G. P. Hammond, C. R. Burrows, Life-Cycle Assessment of Mineral and Rapeseed Oil in Mobile Hydraulic Systems, Journal of Industrial Ecology, Vol. 7, n°3-4, 163-178, 2004.

14[ ] : F. Haus, G.-A. Junter, E. Poitrat, J. German, O. Boissel, G. Chene, Etude de la biodégradabilité d'huiles de base utilisées dans la fabrication des lubrifiants, Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 6, 389-92, 1999.

15[ ] : S. Claude, Oleochemistry as an opportunity to consolidate the sustainable development of European oil crops – an updated prospect, Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 6, 418-427, 1999.

16[ ] : Bélorgeot C., Renault P., Lubrifiants et fluides de forages d'origine végétale, OCL 1, 106-9, 1994.

17[ ] : K. Laland, V. Carrick, Performance testing of lubricants based on high oleic vegetable oils, 9th International colloquium, Ecological and economical aspect of tribology, Esslingen 11-13 Janvier 1994.

18[ ] : P. S. Wightman, R. M. Eavis, S. E. Batchelor, K. C. Walker, R. Bennet, Peter S. Carruthers, R. Tranter, Comparison of rapeseed and mineral oils using Life-Cycle Assessment and Cost-Benefit Analysis, Oléagineux, Corps Gras,Lipides, 6, 384-8, 1999.

19[ ] : P. De Caro, Etats des lieux et perspectives d'utilisation des produits issus de la transformation de l'huile de tournesol oléique, Convention de recherche n°98 01 023, ADEME/ONIDOL, Mai 1998.

20[ ] : B. Parant, Utilisation des oléagineux de nature oléique – colza, tournesol – dans l'industrie de tensio-actifs, Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 6, 393-394, 1999.

21[ ] : P. Satgé de Caro, A. Gaset, Valorisation non alimentaire de l'huile de tournesol oléique : quelles opportunités ?, L'actualité chimique, Décembre 2000.

22[ ] : Identification de projets de valorisation des agro-ressources, Etude AGRICE n°99 01 058, Décembre 2001.

23[ ] : P. Desmarescaux, The role of lipochemistry in the expension of non-food agricultural units, Oléagineux, Corps Gras, Lipides, 6, 382-3, 1999.

24[ ] : G. Antonini, P. Burghart, L. Champolivier, J. Evrard, J. Gueguen, Evaluation of non-food utilization of rapeseed meal, Proceeding of the 10th international rapeseed Congress, Canbera, Australia, 1999.

25[ ] : P. De Caro, Etats des lieux et perspectives d'utilisation des produits issus de la transformation de l'huile de tournesol oléique, Convention de recherche n°98 01 023, ADEME/ONIDOL, Mai 1998 (source : Daudry, avril 1998).

26[ ] : A. Karleskind, Manuel des CORPS GRAS, Tome 2, Edition Technique et Documentation – Lavoisier, 1992.

27[ ] : H. Baumann, M. Bühler, H. Fochem, F. Hirsinger, H. Zoebelein, J. Falbe, Natural Fats and Oils – Renewable Raw Materials for the Chemical Industry, Angewandte Chemie, 27, 41-62, 1988.

28[ ] : G. B. Bradshaw, W. C. Meuly, Preparation of detergents, US Patent 2 360 844, Oct. 24, 1944.

29[ ] : R. Alcantara, J. Amores, L. Canoira, E. Fidalgo, M.J. Franco, A. Navarro, Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow, Biomass and Bioenergy 18, 515-527, 2000.

30[ ] : G. Knothe, R. O. Dunn, M. O. Bagby, Biodiesel: The use of vegetable oils and their derivatives as alternative diesel fuels, Review.

31[ ] : A. Demirbas, Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey, Energy Conversion and Management, 44, 2093-2109, 2003.

32[ ] : H. E. Hoydonckx, D. E. De Vos, S. A. Chavan, P. A. Jacobs, Esterification and transesterification of renewable chemicals, Topics in Catalysis, 27, 83-96, 2004.

33[ ] : A. Demirbas, Biodiesel from vegetable oils via trasesterification in supercritical methanol, Energy Conversion and Management, 43, 2349-2356, 2002.

34[ ] : Y. Warabi, D. Kusdiana, S. Saka, Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols, Bioresource Technology, 91, 283-287, 2004.

35[ ] : S.K.F. Peter, R. Ganswindt, H.-P. Neuner, E. Weidner, Alcoholysis of triacylglycerols by heterogeneous catalysis, European Journal of Lipid Science and Technology, 104, 324-330, 2002.

36[ ] : Biermann, U.; Friedt, W.; Lang, S.; Lühs, W.; Machmüller, G.; Metzger, J. O.; Klaas, M. R. gen. ; Sch ن fer, J.; Schneider, M. P. Angewandte Chemie International Edition, 39, 2206-2224, 2000.

37[ ] : J. Barrault, Y. Pouilloux, J.M. Clacens, C. Vanhove, S. Bancquart, Catalysis and Fine Chemistry, Catalysis Today, 75, 177-181, 2002.

38[ ] : S. Bancquart, C. Vanhove, Y. Pouilloux, J. Barrault, Glycerol transesterification with methyl stearate over solid basic catalysts I. Relationship between activity and basicity, Applied Catalysis A: General, 218, 1-11, 2001.

39[ ] D.D. Schmid, R. Verger, Lipases: Interfacial Enzymes with Attractive Applications, Angewandte Chemie International Edition, 37, 1608-1633, 1998.

40[ ] : X. Liang, W. Le, D. Zhang, H. Schulz, Impact of the intramitochondrial enzyme organization on fatty acid oxidation, Biochemical Society Transactions, 29, part 2, 2001.

41[ ] : V.D. Athawale, S.C. Rathi, M.D. Bhabhe, Novel method for separating fatty esters from partial glycerides in biocatalytic transesterification of oils, Separation and Purification Technology, 18, 209-215, 2000.

42[ ] : M. D. Virto, I. Agud, S. Montero & al, Hydrolysis of animal fats immobilized Candida rugosa lipase, Enzyme and Microbial Technology, 16, 61-65, 1994.

43[ ] Mamoru Iso, Baoxue Chen, Masashi Eguchi, Takashi Kudo, Surekha Shrestha, Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 16, 53-58, 2001.

44[ ] : F. Chemat, I. Grondin, P. Costes, L. Moutoussamy, A. Shum Cheong Sing, J. Smadja, High power ultrasound effects on lipid oxidation of refined sunflower oil, Ultrasonics Sonochemistry, 11, 281-285, 2004.

45[ ] : L. J. Stack, P. A. Carney, H. B. Malone, T. K. Wessels, Factors influencing the ultrasonic separation of oil-inwater emulsions, Ultrasonics Sonochemistry, 12, 153-160, 2005.

46[ ] : Yuanyuan Xu, Wei Du, Dehua Liu, Jing Zeng, A novel enzymatic route for biodiesel production from renewable oils in a solvent-free medium, Biotechnology Letters, 25, 1239-1241, 2003.

47[ ] : L.R. Weatherley, D.W. Rooney, M.V. Niekerk, Clean synthesis of fatty acids in an intensive lipase-catalysed bioreactor, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 68, 437-441, 1997.

48[ ] : H. Buchold, R. Boensch, J. Schroeppel, Process for enzymatically degumming vegetable oil, Patent US 5 558 781, 1996.

49[ ] : F. Ma, L. Davis Clements, Milford A. Hanna, The effect of mixing on transestérification of beef tallow, Bioresource Technology, 69, 289-293, 1999.

50[ ] : C. Stavarache, M. Vinatoru, R. Nishimura, Y. Maeda, Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy, Ultrasonics Sonochemistry, 12, 367-372, 2005.

51[ ] : B.S. Bhatkhande, S.D. Samant, Ultrasound assisted PTC catalyzed saponification of vegetable oils using aqueous alkali, Ultrasonics Sonochemistry, 5, 7-12, 1998.

52[ ] : M.H. Entezari, A. Keshavarzi, Phase-transfer catalysis and ultrasonic waves II: saponification of vegetable oil, Ultrasonics Sonochemistry, 8, 213-216, 2001.

53[ ] : G. Schmitt, Détermination et dosage des huiles de colza et de tournesol, thèse soutenu à l'université de Metz le 19 mai 1994.

54[ ] : H. Wagner, R. Luther, T. Mang, Lubricant base fluids based on renewable raw marerials – Their catalytic manufacture and modification, Applied Catalysis A: General, 221, 429-442, 2001.

55[ ] : Jaroslaw M. Sobczak, Jozef J. Ziolkowski, Molybdenum complex-catalysed epoxidation of unsaturated fatty acids by organic hydroperoxides, Applied Catalysis A: General, 248, 261-268, 2003.

56[ ] : J.W. Hill & W.L. McEwen, Organic Syntheses, CV 2, 53.

57[ ] : E. Emmet Reid & J.R. Ruhoff, Organic syntheses, CV 2, 474.

58[ ] : http://www.chemicalland21.com

59[ ] : S. E. Turnwald, M. A. Lorier, L. J. Wright, M. R. Mucalo, Oleic acid oxidation using hydrogen peroxide in conjonction with transition metal catalysis, Journal of materials science letters, 17, 1305-1307, 1998.

60[ ] : S. Warvel, F. Brüse, C. Demes, M. Kunz, M. R. gen. Klaas, Polymers and surfactants on the basis of renewable resources, Chemosphere, 43, 39-48, 2001.

61[ ] :Ruud H. A. Bosma, F. van den Aardweg, J. C. Mol, Cometathesis of methyl oleate and ethylene; a direct route to methyl dec-9-enoate, J.C.S. Chemical Communications, 1132-1133,1981.

62[ ] : R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, Olefin metathesis coupling using ruthenium and osmium carbene complexes, US Patent 5 750 815, May 12, 1998.

63[ ] : Wolfgang A. Hermann, Werner Wagner, Uwe N. Flessner, Ursula Volkhardt, Hartmut Komber, Methyltrioxorhenium as catalyst for olefin metathesis, Angewandte Chemie International Edition England, 30, 1636-1638, 1991.

64[ ] : M. Sibeijn, J. C. Mol, Ethenolysis of methyl oleate over supported Re-based catalysts, Journal of Molecular Catalysis, 76, 345-358, 1992.

65[ ] : J. C. Mol, Catalytic metathesis of unsaturated fatty acid esters and oils, Topics in Catalysis, 27, 97-104, 2004.

66[ ] : M. Rüsch gen. Klaas, P. Bavaj, S. Warwel, Transition-metal Catalysed Oxidative Cleavage of Unsatured Fatty Acids, Fat Science Technology, 97, 359-367, 1995.

67[ ] : S. Warvel, M. Sojka, M. Rüsch gen. Klaas, Topics in Current Chemistry, 164, 79-98, 1993.

68[ ] : M.S.F. Lie Ken Jie, C.K. Lam, Ultrasound-assisted epoxidation reaction of long-chain unsatured fatty esters, Ultrasonics Sonochemistry, Vol 2, n°1, 1995.

69[ ] : G. B. Payne, P. H. Williams, Journal of Organic Chemistry 24, 54-55, 1959.

70[ ] : C. Venturello, R. D'Aloisio, Quaternary ammonium Tetrakis(diperoxotungsto)phosphates(3-) as a New Class of Catalysts for Efficient Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide, Journal of Organic Chemistry, 53, 1553-1557, 1988.

71[ ] : C.Venturello, E. Alneri, M.Ricci, A New, Effective Catalytic System for Epoxidation of Olefins by Hydrogen Peroxide under Phase-Transfer Conditions, Journal of Organic Chemistry 48, 3831-3833, 1983.

72[ ] : Kazuhiko Sato, Masao Aoki, Masami Ogawa, Tadashi Hashimoto, Ryoji Noyori, A practical method for epoxidation of terminal olefins with 30 % hydrogen peroxide under halide-free conditions, Journal of Organic Chemistry 61, 8310-8311, 1996.

73[ ] : A.B. Boricha, H.M. Mody, Amitava Das, H.C. Bajaj, Facile dihydroxylation of styrene using clay based catalysts, Applied Catalysis A: General, 179, 5-10, 1999.

74[ ] : M. Schröder, Osmium tetraoxide cis hydroxylation of unsatured substrates, Chemical Reviews 80, 187-213, 1980.

75[ ] : G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, L. Plessi, Catalytic hydroxylation of olefins by polymer-bound osmium tetroxide, Communications, 45, 1988.

76[ ] : Barton, Comprehensive organic chemistry: the synthesis and reactions of organic compounds.

77[ ] : K. Akashi, R.E. Palermo and B.K Sharpless, A major improvement in the osmium catalyzed vicinal hydroxylation of olefins by tert-butyl hydroperoxide, Journal of Organic Chemistry, 43, 2063, 1978.

78[ ] : M. Minato, K. Yamamoto and J. Tsuji, Osmium tetroaoxide catalysed vicinal hydroxylation of higher olefins by using hexacyanoferrate(III) ion as a cooxidant Journal of Organic Chemistry, 55, 766-768, 1990.

79[ ] : R. Ray, D.S. Matteson, Tetrahedron Letters, 21, 449, 1980.

80[ ] : R Pappo, D.S. Allen, Jr, R.U. Lemieux and W.S Johnson, Osmium tetroxide-catalyzed periodate oxidation of olefinic bonds, LOC, 21, 478, 1956.

81[ ] : G. Cainelli, M. Contento, F. Manescalchi, L. Plessi, Cleavage of olefins by polymer-supported osmium tetroxide and sodium periodate, Communications, 47, 1988.

82[ ] : S.E. Jacobson, D.A. Muccigrosso, F. Mares, Oxidation of alcohols by Molybdenum and Tungsten Peroxo Complexes, Journal of Organic Chemistry, 44, 921-924, 1979.

83[ ] : C. Venturello, M. Gambaro, A Convenient Catalytic Method for the Dihydroxylation of Alkenes by Hydrogen Peroxide, Communications, 295-297, April 1989.

84[ ] : W. A. Hermann, R. W. Fischer, D. W. Marz, Methyltrioxorhenium as catalyst for olefin oxidation, Angewandte Chemie International Edition England, 30, 1638-1641, 1991.

85[ ] : J. March, Advanced organic chemistry, 1992.

86[ ] : S. Warwel, M. R. gen. Klaas, Oxidative cleavage of unsaturated fatty acids, Lipid Technology, 10-14, 1997.

87[ ] : E. Santacesaria, A. Sorrentino, F. Rainone, M. Di Serio, F. Speranza, Oxidative cleavage of the double bond of monoenic fatty chains in two step: a new promising route to azelaic acid and other industrial products, Industrial and Engineering Chemistry Reseach 39, 2766-2771, 2000.

88[ ] : E. Santacesaria, M. Ambrosio, A. Sorrentino, R. Tesser, M. Di Serio, Double bond oxidative cleavage of monoenic fatty chains, Catalysis Todays, 79-80, 59-65, 2003.

89[ ] : M.A. Oakley, S. Woodward, K. Coupland, D. Parker, C. Temple-Heald, Practical dihydroxylation and C-C cleavage of unsaturated fatty acids, J. of molecular catalysis A: chemical 150, 105-111, 1999.

90[ ] : Continuous process for ozonnizing unsatured compounds, patent n°4 185 025.

91[ ] : L. Rebrovic, The peroxidic species generated by ozonolysis of oleic acid or methyl oleate in a carboxylic acid medium, JAOCS,Vol. 69, n°2, 1992.

92[ ] : N. Nishikawa, Structures of ozonolysis products of methyl oleate obtained in a carboxylic acid medium, Journal of the American Oil Chemists Society, 72, n°6, 1995.

93[ ] : C.G. Goebel, A. C. Brown, H. F. Oehlschlaeger, R. P. Rolfes, Method of making azelaic acid, US patent, 2 813 113, 1957.

94[ ] : Blackmore R. Lye, Szatkowski Witold, Improvements in or relating to the ozonisation of olefinically unsatured fatty acids and products obtained thereby, GB patent 810571, 1959.

95[ ] : Oxidation of fatty acids, GB Patent 809 451, 1959.

96[ ] : K.-D. Dohm, P Hofmann, Reacting olefins with ozone in a carboxylic acid medium, US Patent 4 287 130, 1981.

97[ ] : L. Rebrovic, Catalysed process for oxidation of ozonides of unsaturates to carboxylic acids, US Patent 5 399 749, 1995.

98[ ] : Improvments in or relating to methods of oxidizing relatively long chain unsatured fatty bodies, patent n°GB604281, 1948.

99[ ] : Method of oxidizing unsatured fatty bodies, patent n°US 2 450 858, Oct. 5, 1948.

100[ ] : A. J. Fatiadi, The classical permanganate ion: still a novel oxidant in organic chemistry, Reviews, Synthesis, February 1987.

101[ ] : D. G. Lee, V. S. Chang, Oxidation of hydrocarbons. 8. Use of dimethyl polyethylene glycol as a phase transfer agent for the oxidation of alkenes by potassium permanganate, Journal of Organic Chemistry, 43, n°8, 1978.

102[ ] : N. Garti, E.Avni, The oxidation of oleic acid by permanganate in oil in water emulsion, Colloids and Surfaces, 4, 33-41, 1982.

103[ ] : C. Venturello, M.Ricci, Process for the preparation of carboxylic acids starting from olefins or vicinal dihydroxy compounds, Patent n° 4 532 079, Jul. 30, 1985.

104[ ] : C. Venturello, M. Gambaro, Selective oxidation of alcohols and aldehydes with hydrogenperoxide catalysed by methyltrioctylammonium tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under two-phase condition, Journal of Organic Chemistry, 56, 5924-5931, 1991.

105[ ] : C. Venturello, M. Ricci, Oxidative cleavage of 1,2-diols to carboxylic acids by hydrogenperoxide, Journal of Organic Chemistry, 51, 1599-1602, 1986.

106[ ] : S. Warvel, H.-B. Allee, M. R. G. Klaas, Production of carboxylic acids, Patent n° 5 321 158, Jun. 14, 1994.

107[ ] : Projet AGRICE 9501070, Production d'acide azélaïque et pélargonique par coupure oxydante, Novance

108[ ] : R. Noyori, M. Aoki, K. Sato, Green oxidation with aqueous hydrogen peroxide, Chem. Commun,1977-1986, 2003.

109[ ] : K. Sato, M. Aoki, R. Noyori, A green Route to Adipic Acid: Direct Oxidation of Cyclohexenes with 30 percent hydrogen peroxide, Science, 281, 1998.

110[ ] : E. Antonelli, R. D'Aloisio, M. Gambaro, T. Fiorani, C. Venturello, Efficient Oxidative Cleavage of Olefins to Carboxylics with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Methyltrioctylammonium Tetrakis(oxodiperoxotungsto)phosphate(3-) under Two-Phase Conditions. Synthetic Aspects and Investigation of the Reaction Course, Journal of Organic Chemistry, 63, 7190-7206, 1998.

111[ ] : Y. Gao, K.B. Sharpless, Vicinal diol cyclic sulfates: like epoxides only more reactive, Journal American Chemical Society, 110, 7538-7539, 1988.

112[ ] : B. Plietker, M. Niggemann, An improved protocol for the RuO_4-catalysed dihydroxylation of olefins, Organic Letters, 5, 3353-3356, 2003.

113[ ] : P.H. Washecheck, Catalytic oxidation of olefins to yield carboxylic acids, US Patent 3 692 810, Sept. 19, 1972 ; CA 77, 151484, 1972.

114[ ] : C. M. Starks, P. H. Washecheck, Phase transfer agent in oxidation of olefins, US Patent 3 547 962, Dec. 15, 1970.

115[ ] : K. A. Kleblys, M. Dubeck, Olefin oxidation process, Patent US 3 409 649, Nov. 5, 1968 ; CA 70, 114575, 1969.

116[ ] : Ming Nan Sheng, Cherry Hill, Oxidation of olefins to acids, Patent US 3 839 375, Oct. 1, 1974.

117[ ] : M. T. Nunez, V. S. Martin, Efficient oxidation of phenyl groups to carboxylic acids with ruthenium tetraoxide, Journal of Organic Chemistry, 55, 1928-1932, 1990.

118[ ] : D. G. Lee, U. A. Spitzer, The oxidation of methyl cinnamate by ruthenium tetroxide, Journal of Organic Chemistry, 41, 3644, 1976.

119[ ] : D. G. Lee, V. S. Chang, S. Helliwell, Kinetics of the oxidation of some unsaturated compounds by sodium perruthenate, Journal of Organic Chemistry, 41, 3644-3646, 1976.

120[ ] : D. G. Lee, V. S. Chang, S. Helliwell, Kinetics of the oxidation of some unsaturated compounds by sodium ruthenate, Journal of Organic Chemistry, 41, 3646-3647, 1976.

121[ ] : D.Yang and C. Zang, Ruthenium-catalyzed oxidative cleavage of olefins to aldehydes, Journal of Organic Chemistry, 66, 4814-4818, 2001.

122[ ] : S. Veelaert, D. de Wit, H. Tournois, Patent n°. 5 747 658, 1996.

123[ ] : L.J.J. Jansen, Patent n° 1 013 348, 1999.

124[ ] : L.J.J. Jansen, M.H.A. Blijlevens, Electrochemical oxidation of iodate to periodate, Electrochimica Acta, 48, 3959-3964, 2003.

125[ ] : K.B. Sharpless, Asymmetric Epoxidation provides shortest routes to four chiral epoxy alcohols which are key intermediates in syntheses of methymycin, erythromycin, leukotriene C-1, and disparlure, Journal of American Chemical Society, 103, 464-465, 1981.

126[ ] : K.B. Sharpless, A greatly improved procedure for ruthenium tetraoxide catalysed oxidations of organic compounds, Journal of Organic Chemistry,, 46, 3936-3938, 1981.

127[ ] : U.-St. Bäumer, H.J. Schäfer, Cleavage of olefinic double bonds by mediated anodic oxidation, Electrochimica Acta, 48, 489-495, 2003.

128[ ] : Protocole de Montréal et Regulation (EC) 2037/00.

129[ ] : A. D. Bond, M. R. Edwards, W. Jones, Azelaic acid, Acta Crystallographica, E57, o143-0144, 2001.

130[ ] : A. Karleskind, Manuel des corps gras – Tome 1, Edition Technique et Documentation – Lavoisier, 1992.

131[ ] : R.M. Smith, A.E. Martell, Critical stability constants, Volume 3: Other Organic Ligands, Plenum Press, 1989.

132[ ] : David R. Lide, Eidtor-in-Chief, Handbook of Physics and Chemistry, 83rd Edition 2002-2003, CRC Press, U.S.A., 2003.

133[ ] : L. Meites, McGraw-Hill Book Company, Handbook of analytical chemistry, 1963.

134[ ] : G. Webster, Combination azelaic acid therapy for acne vulgaris, Journal of the american academy of dermatology, 43 (2), 47-50, 2000.

135[ ] : Azelaic acid cream in the treatment of acne vulgaris, Journal of the european academy of dermatology and venereology, 16 (2), 178-179, 2002.

136[ ] : A. Gupta, Azelaic acid : an update, Journal of the american academy of dermatology, 2005, 52, P14 (abstract).

137[ ] : A. Berthod, Mise au point : structures physico-chimiques des milieux dispersés, micelles, émulsions et microémulsions, Journal de Chimie Physique, 80, 407-422, 1983.

138[ ] : C. De Stephano, A. Gianguzza, D. Piazzese, Complexes of azelaic and diethylenetrioxidiacetic acids with Na^{+}, Mg^{2+}, and Ca^{2+} in NaCl aqueous solutions, at 25°C, J. Chem. Eng. Data, 45, 15-19, 2000.

139[ ] R. G. Bossert, The metallic soaps, Journal of Chemical Education, 1950.

140[ ] : J.M. Rueff, N. Masciocchi, P. Rabu, A. Sironi, A. Skoulios, Synthesis, structure and magnetism of homologous series of polycrystalline cobalt alkane mono- and dicarboxylate soaps, Chemistry- A European Journal, 8, 1813-1820, 2002.

141[ ] : M. Geraghty, M. McCann; M. Devereux, V. McKee, Syntheses and anti-Candida activity of cobalt(II) complexes of octanedioic acid and nonanedioic acid, Inorganica Chimica Acta, 293, 160-166, 1999.

142[ ] : M. McCann, , M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, G. Ferguson, Syntheses, X-ray structures and catalytic activities of the manganese(II) butanedioic acid complexes, Polyhedron, 16, 2547-2552, 1997.

143[ ] : M. Geraghty, . McCann, M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, V. McKee, J. McCrea, Synthesis and catalytic activity of manganese(II) complexes of pentanedioic acid, Inorganica Chimica Acta, 277, 257-262, 1998.

144[ ] : M. McCann, M. T. Casey, M. Devereux, M. Curran, V. McKee, Manganese(II) complexes of hexanedioic and heptanedioic acids, Polyhedron, 16, 2741-2748, 1997.

145[ ] : M. McCann, J. F. Cronin, M. Devereux, G. Ferguson, Copper(II) complexes of heptanedioic acid and octanedioic acid, Polyhedron, 14, 2379-2387, 1995.

146[ ] : M. Devereux, M. McCann, J. F. Cronin, G. Ferguson, V. McKee, Binuclear and polymeric copper(II) dicarboxylate complexe, Polyhedron, 18, 2141-2148, 1999.

147[ ] : M. Devereux, M. McCann, J. F. Cronin, C. Cardin, A. Tood, Synthesis, X-ray crystal structure and reactivity of the polymeric copper(II) dicarboxylic acid complex, Polyhedron, 15, 785-791, 1996.

148[ ] : J. A. Wood et A. B. Seddon, Inentification of the chromium salt of stearic acid, Thermochimica Acta, 45, 365-368, 1981.

149[ ] : E.G. Palacios, G. Juarez-Lopez, A.J. Monhemius, Infrared spectroscopy of metal carboxylates II. Analysis of Fe(III), Ni and Zn carboxylate solution, Hydrometallurgy, 72, 139-148, 2004.

150[ ] : R. C. Mehrotra et R. Bohra, Metal carboxylates, Edition Academic Press, 1983.

151[ ] : Donald Evan Rogers, Thermal analysis of octadecanoic acid and some of its salts, Thermochimica Acta, 77, 123-132, 1984.

152[ ] : E. Ingier-Stocka et A. Grabowska, Thermal analysis of cobalt(II) salts with some carboxylic acids, Journal of Thermal Analysis, 54, 115-123, 1998.

153[ ] : A. K. Rai et G. K. Parashar, Thermogravimetric analysis of some higher carboxylate derivatives of chromium(III), Thermochimica Acta, 29, 175-179, 1979.

154[ ] : V. Beucler-Bour, Etude d'une famille d'inhibiteurs organiques de la corrosion de l'acier, Thèse d'Université, Université de Nancy, Octobre 1993.

155[ ] : 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, Thermochimica Acta, 81, 45-58, 1984.

156[ ] : 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, Thermochimica Acta, 323, 27-36, 1998.

157[ ] : Henry A. Ellis, Kinetics and reaction mechanism for the thermal decomposition of some even chain lead(II) carboxylates, Thermochimica Acta, 47, 261-270, 1981.

158[ ] : C. Rapin, Etude de l'inhibition de la corrosion aqueuse du cuivre, Thèse d'Université, Université de Nancy, Juin 1994.

159[ ] : E. Rocca et J. Steinmetz, Inhibition of lead corrosion with saturated linear aliphatic chain monocarboxylates of sodium, Corrosion Science, 43, 891-902, 2001.

160[ ] : B. Müller, I. Förster et W. Kläger, Corrosion inhibition of zinc pigments in aqueous alkaline media by polymers, Progress in Organic Coatings, 31, 229-233, 1997.

161[ ] : L. A. Sin'kova, Some characteristics of flotation extraction of cadmium ion collected with aliphatic acid potassium soaps, Kolloidnyi Zhurnal, 54, 119-122, 1992.

162[ ] : P. Sanciolo, 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, 27, 375-388, 1992.

163[ ] : Shang-Da Huang, Holly Ho, Yunn-Ming Li, Cheng-Shiun Lin, Adsorbing colloid flotation of heavy metal ions from aqueous solutions at large ionic strength, Environmental Science and Technology, 29, 1802-1807, 1995.

164[ ] : A. P. Oliveira et M. L. Torem, The influence of some metallic cations on deinking flotation, Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects, 110,.75-85, 1996.

165[ ] : 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, 125, 33-46, 1997.

166[ ] : 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, 19, 1151-1156, 1998.

167[ ] : Junbin Yao et Junxiu Dong, Evaluation of sodium stearate as a synergist for arylamine antioxidants in synthetic lubricants, Thermochimica Acta, 262, 157-163, 1995.

168[ ] : http://aida.ineris.fr/textes/arretes//text0040.htm: arrêté du 26 Septembre 1985 relatif aux ateliers de traitement de surface.

169[ ] : P. 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.

170[ ] : A. Du Pont, Lime treatment of liquid waste containing heavy metals, Pollution Engineering, 84-88, Avril 1987.

171[ ] : Ping Zhou, Ju-Chang Huang, Alfred W. F. Li et Shirly Wei, Heavy metal removal from wastewater in fluidized bed reactor, Water Research, 33, 1918-1924, 1999.

172[ ] : K.A. Baltpurvins, R.C. Burns, G.A. Lawrance et A.D. Stuart, Effect of electrolyte composition on zinc hydroxyde precipitation by lyme, Water Research, 31, 973-980, 1997.

173[ ] : 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, 30, 1493-1499, 1996.

174[ ] : Entretien avec P. Vouriot, Ingénieur HSQE, Cédilor, 24 août 2005.

175[ ] : 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, 32, 3637-3645, 1998.

176[ ] : D. Feng, C. Aldrich et H. Tan, Treatment of acid mine water by use of heavy metal precipitation and ion exchange, Minerals Engineering, 13, 623-642, 2000.

177[ ] : 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, 34, 3005-3013, 2000.

178[ ] : Société Degussa, Metal precipitation, Metal Finishing, circle 153, p.23, July 2002.

179[ ] : Kevin R. Henke, Aaron R. Hutchison, Matthew K. Krepps, Sean Parkin, David A. Atwood, Chemistry of 2,4,6-trimercapto-1,3,5-triazine (TMT) : acid dissociation constants and group 2 complexes, Inorganic Chemistry, 40, 4443-4447, 2001.

180[ ] : Kevin R. Henke, David A. Atwood, Group 2 complexes of 2,4,6-trimercaptotriazine (TMT), Inorganic Chemistry, 37, 224-227, 1998.

181[ ] : 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, 35, 3649-3655, 2001.

182[ ] : 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, 623, 185-190, 2001.

183[ ] : Degussa métaux et chimie, Elimination des métaux lourds par le TMT 15, fiche technique du TMT 15.

184[ ] : 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.

185[ ] : Albert J. Nitowski, Areej A. Nitowski, Jennifer A. Lent, David W. Bairley, Deborah Van Valkenburg, Capillary electrophoresis as a routine industrial tool for quantitative analytical testing : Determination of sodium dimethykdithiocarbamate in effluents, Journal of Chromatography A, 781, 541-545, 1997.

186[ ] : Matthew M. Matlock, Kevin R. Henke, 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, 129-142, 2002.

187[ ] : Ashok Kumar Malik, Werner Faubel, Capillary electrophoretic determination of zinc dimethyldithiocarbamate (Ziram) and zinc ethylenebisdithiocarbamate (Zineb), Talanta, 52, 341-346, 2000.

188[ ] : Ashok Kumar Malik, Bernd Stefan Seidel, Werner Faubel, Capillary electrophoretic determination of ferric dimethyldithiocarbamate as iron(III) chelate of EDTA, Journal of Chromatography A, 857, 365-368, 1999.

189[ ] : Alexander V. Ivanov, Tatyana Rodyna et Oleg N. Antzutkin, Structural organisation of [Ni(II)-Me(II)-Dtc] (Me = Zn, Cd, Hg) dithiocarbamate complexes : ESR, ^{13}C and ^{15}N CP/MAS NMR studies, Polyhedron, 17, 3101-3109, 1998.

190[ ] : Craig A. Erven, Alternatives to the use of sodium dimethyldithiocarbamate for the removal of dissolved heavy metals from wastewater, Metal Finishing, 99, 8-19, 2001.

191[ ] : KBF Pollution Management Inc., Recovering metals from waste streams, Metal Finishing, circle 040, 100, 69, 2002.

192[ ] : Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton et David A. Atwood, Irreversible precipitation of mercury and lead, Journal of Hazardous Materials, B84, 73-82, 2001.

193[ ] : Michael B. Cook, EPA Director of Office of Wastewater Management, Miseuse of sodium diméthyldithiocarbamate, Pretreatment Communicator, 5, 5, 2000.

194[ ] : G. Charlot, Les réactions chimiques en solution – L'analyse qualitative minérale, Edition Masson et C^{ie}, 1969.

195[ ] : E. Meux, Les polysulfures : réactif d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérugiques, Thèse de 3ème cycle, Université de Metz, Septembre 1994.

196[ ] : P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale – Tome XIII premier fascicule, Edition Masson, 1960.

197[ ] : P. 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 3ème cycle, Université de Metz, Juin 1997.

198[ ] : Kevin R. Henke, Chemistry of heavy metal precipitates resulting from reactions with Thio-Red, Water Environment Research, 70, 1178-1185, 1998.

199[ ] : C. Appaw, Yusuf G. Adewuyi, Destruction of carbon disulfide in aqueous solutions by sonochemical oxidation, Journal of Hazardous Materials, B90, 237-249, 2002.

200[ ] : ETUS Inc., Wastewater and sludge reagent, Metal Finishing, circle 409, 96, 73, 1998.

201[ ] : Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton, Kevin R. Henke, David A. Atwood, A pyridine-thiol ligand with multiple bonding sites for heavy metal precipitation, Journal of Hazardous Materials, B82, 55-63, 2001.

202[ ] : Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton, Michael Van Aelstyn, Kevin R. Henke, David A. Atwood, Soft metal preferences of 1,3-benzenediamidoethanethiol, Water Research, 37, 579-584, 2003.

203[ ] : Matthew M. Matlock, Brock S. Howerton, David A. Atwood, Chemical precipitation of heavy metals from acid mind drainage, Water Research, 36, 4757-4764, 2002.

204[ ] : W.A. Rickelton, The removal of cadmium impurities from cobalt-nickel solutions by precipitation with sodium diisobutyldithiophosphinate, Hydrometallurgy, 50, 339-344, 1998.

205[ ] : Jamaleddin O. Esalah, Martin E. Weber, Juan H. Vera, Removal of lead from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate, Separation and Purification Technology, 18, 25-36, 2000.

206[ ] : Yoshitaka Masuda, Yawen Zhang, Chunhua Yan, 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, 46, 203-213, 1998.

207[ ] : J. S. Preston, A. C. du Preez, Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines, Hydrometallurgy, 58, 239-250, 2000.

208[ ] : Maen M. Husen, Juan H. Vera, Martin E. Weber, Removal of lead from aqueous solutions with sodium caprate, Separation Science and Technology, 33, 1889-1904, 1998.

209[ ] : Jacqueline Sandeaux, Roger Sandeaux, Claude Gavach, Asmaa Fares et Abdelhak Benkada, Extraction des ions organiques par electrodialyse, Compte-rendu de fin de contrat – Convention d'aide à la recherche n°0.01.0032, 1992.

210[ ] : M. M. Kabra, S. A. Netke, S. B. Sawant, J. B. Joshi, V. G. Pangarkar, Pervaporative separation of carboxylic acid-water mixtures, Separations Technology, 5, 259-263, 1995.

211[ ] : M. N. Ingale, V. V. Mahajani, Recovery of carboxylic acids, C_2-C_6, from an aqueous waste stream using tributylphosphate (TBP) :effect of presence of inorganic acids and their sodium salts, Separations Technology, 6, 1-7, 1996.

212[ ] : J. Siska, Extraction of heavy metals and ammonium from water by unsaturated fatty acids and their soaps, Hydrometallurgy, 76, 155-172, 2005.

213[ ] : Kazimierz Jurkiewicz, Adsorptive bubble separation of zinc and cadmium cations in presence of ferric and aluminium hydroxides, Journal of Colloid and Interface Science 2005

214[ ] : F. Pénéliau, Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des cations métalliques contenus dans les effluents liquides, Thèse de 3ème cycle, Université de Metz, Mai 2003.

215[ ] : F. Peneliau, E. Meux, J.M Lecuire, Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des métaux lourds présents dans les effluents liquides industriels, Hydroplus, 128, 90-93, 2002.

216[ ] : T.K.M. Shing, E.K.W. Tam, Solvent effect on ruthenium catalysed dihydroxylation, Tetrahedron Letters, 40, 2179-2180, 1999.

217[ ] : J. Goupy, Plans d'expériences: les mélanges, DUNOD, Paris, 2000.

218[ ] : J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, DUNOD, Paris, 1999.

219[ ] : Box, G.E.P.; Hunter, W.G.; Hunter, J.S. Statistics for experimenters; Wiley, 1978.

220[ ] : Draper, N.R.; Smith, H. Applied regression analysis (2nd edition); Wiley, 1981.

221[ ] : Improvements in or relating to the separation of monocarboxylic and dicarboxylic acids, patent n°820 518, 1959.

222[ ] : Process for the preparation of azelaic and pelargonic acids, Patent number GB1405578, 1975.

223[ ] : R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition, 1974-1975.

224[ ] : H.P. Jensen, K. B. Sharpless, An improved procedure for the direct oxidation of olefins to α-diketones by potassium permanganate in acetic anhydride, J. Org. Chem.,39, 2314, 1974.

225[ ] : K.B. Sharpless, R.F. Lauer, O. Repic, A.Y. Teranishi, D.R. Williams, Journal of the American Chemical Society, 93, 3303-3304, 1971.

226[ ] : J.E. Coleman, C. Ricciuti, D. Swern, Improved preparation of 9(10,10(9)-Ketohydroxystearic acids by oxydation of oleic acid with potassium permanganate in neutral solution, J. Am. Chem. Soc., 78, 5342, 1956.

227[ ] : T. Hottop, H.-J. Gutke, S.-I. Murahashi, Synthesis of 4-demethoxyadriamycione utilizing ruthenium-catalysed oxidation of allyl acetaes, Tetrahedron Letters, 42, 3343-3346, 2001.

228[ ] : L.Albarella, F. Giodano, M. Lasalvia, V. Piccialli, D. Sica, Evidence for the existence of a cyclic ruthenium (VI) diester as an intermediate in the oxidative scission of (-)-α-Pinene with RuO_4, Tetrahedron Letters, 36, 5267-5270, 1995.

229[ ] : J. Rocek, Sr. A. Riehl, The chromic acid oxidation of cyclohexanone. Reaction products, J. Org. Chem., 3569-3576, 1967.

230[ ] : F.A. Carey, R.J. Sundberg, Chimie Organique Avancée Tome 2. Réactions et synthèses, page 648, Penum Press 1990.

231[ ] : J. Peultier, Traitement de conversion du zinc à base d'acides carboxyliques, Thèse d'Université, Université de Nancy, Novembre 2000.

232[ ] : A. Ringbom, Les complexes en chimie analytique, Dunod, Paris, 1967.

233[ ] : J.-C. Bollinger, B. Bourg, J.-Y. Gal, P. Rouyer, Thermodynamic study in aqueous solutions of weakly soluble ionic compounds, Talanta, 39, 959-965, 1992.

234[ ] : M. P. G. Armada, A program for calculation and graphic representation of conditional constants-II. Solubility products, Computers and Chemistry, 20, 385-387, 1996.

235[ ] : A.E. Martell, R.J. Motekaitis, Determination and use of stability constants (2nd edition), New York VCH Publishers, 1992.

236[ ]:Y. Lourié, Aide-mémoire de chimie analytique – Traduction française, 1975, Editions de Moscou.

237[ ] : W.D. Schecher, D.C. McAvoy, MINEQL+, Chemical Equilibrium Modeling System Version 4.5.

238[ ] : J. Goupy , Introduction aux plans d'expériences (2e édition) , Dunod, Paris, 2001.

239[ ] : J. Goupy, La méthode des plans d'expériences : Optimisation du choix des essais & de l'interprétation des résultats, Edition Dunod, 1996.

240[ ] : F. Zimmermann, E. Meux, N. Oget, J.-M. Lecuire, J.-L. Mieloszynski, Précipitation sélective de cations métalliques au moyen d'acide azélaïque issu de l'oxydation de l'acide oléique, Journal of Physic IV France *122,* 223-228, 2004.

241[ ] : F. Zimmermann, E. Meux, J.-L. Mieloszynski, J.-M. Lecuire, N. Oget, Ruthenium catalysed oxidation without CCl_4 of oleic acid, other monoenic fatty acids and alkenes, Tetrahedron Letters 46, 3201-3203, 2005.

242[ ] : F. Zimmermann, E. Meux, N. Oget, J.-M. Lecuire, J.-L. Mieloszynski, Solubility of Ca, Cu, Ni, Pb and Zn azelates in pure water at 20 °C, Journal of Chemical and Engineering Data, 50, 1833-1836, 2005.