

Précipitation sélective de cations métalliques au moyen d'acide azélaïque issu de l'oxydation de l'acide oléique

F. Zimmermann^{1,2}, E. Meux¹, N. Oget², J.M. Lecuire¹ et J.L. Mieloszynski²

¹ *Laboratoire d'Électrochimie des Matériaux, CNRS UMR 7555, France*

² *Laboratoire de Chimie et Applications EA 3471, Université de Metz, 1 Bd. François Arago, 57078 Metz Technopole, France*

Résumé. Actuellement, les métaux présents dans les effluents liquides industriels sont précipités sous forme d'hydroxydes métalliques par ajout de lait de chaux. Les boues obtenues sont dirigées vers des centres de stockage de déchets ultimes sans possibilité de valorisation. Cette étude propose comme alternative au traitement actuel, une précipitation sélective par des réactifs qui peuvent être préparés à partir d'acides carboxyliques résultant de l'oxydation de l'acide oléique présent dans les huiles végétales. Cette publication présente dans un premier temps l'oxydation de l'acide oléique par le système oxydant $\text{NaIO}_4/\text{RuO}_4$ pour l'obtention de deux acides carboxyliques. Le rendement de l'oxydation de l'acide oléique est de 100% avec production des acides pélargonique et azélaïque qui sont facilement purifiés par recristallisation dans l'eau. Dans un deuxième temps, cette étude présente la caractérisation de différents azélates métalliques. La détermination de leur stœchiométrie conduit à des composés de type MAz pour les cations divalents et M_2Az_3 pour les trivalents. Des mesures de solubilités ont été réalisées pour les azélates de Fe(III), Pb(II), Zn(II), Cu(II), Ni(II) et Ca(II). La gamme de solubilité s'étend de $1,17 \cdot 10^{-2}$ M pour CaAz à $1,58 \cdot 10^{-6}$ M pour Fe_2Az_3 .

1 INTRODUCTION

L'industrie du traitement de surface génère chaque année, en France, environ 200.000 tonnes de boues d'hydroxydes métalliques. La quasi-totalité de ces boues d'hydroxydes est dirigée vers des centres de stockage. Le durcissement des législations nationales et européenne en matière de déchet constitue une charge de plus en plus lourde pour les entreprises. Par ailleurs, la biomasse peut constituer une ressource importante et renouvelable de composés organiques pour l'industrie chimique. Il est ainsi possible de produire les acides nonanoïque et azélaïque à partir de l'acide oléique issu d'une huile de tournesol ou de colza. Cette étude vise à substituer la précipitation globale des hydroxydes métalliques par une précipitation sélective permettant la valorisation de l'ensemble des métaux (particulièrement ceux à forte valeur marchande tel que le nickel) présents dans les effluents liquides tout en proposant une nouvelle filière non-alimentaire pour les huiles végétales. Cet article présente d'une part l'étude de l'oxydation de l'acide oléique et d'autre part la synthèse par précipitation et la caractérisation de différents azélates métalliques.

2 DÉVELOPPEMENT EXPÉRIMENTAL

2.1 Synthèse et purification des acides carboxyliques

L'oxydation de la double liaison de l'acide oléique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ conduit à l'obtention de deux acides carboxyliques linéaires saturés : l'acide pélargonique $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (ou acide nonanoïque qui sera noté HC₉) et acide azélaïque $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ (ou nonanedioïque qui sera noté H₂Az). De nombreux oxydants permettent cette oxydation comme O₃ [1,2], KMnO_4 [3] ou $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ [4]. Le système oxydant retenu pour notre étude est le réactif de Sharpless utilisé pour l'oxydation d'oléfines [5]. Il met en jeu le couple $\text{NaIO}_4/\text{RuO}_4$ dans un milieu constitué de 3 solvants : H_2O , CH_3CN et CCl_4 dans les proportions 3/2/2.

2.1.1 Oxydation de l'acide oléique

Dans un ballon de 50 ml sont introduits en proportions variables de l'eau, de l'acétonitrile et du tétrachlorure de carbone. Sont ensuite ajoutés au mélange 0,877 g de périodate de sodium NaIO_4 (4,1 équivalents), 5 mg de trichlorure de ruthénium RuCl_3 (2,2% mol. selon le réactif de Sharpless) et 0,282 g d'acide oléique (1 mmol). La solution biphasique est alors agitée vigoureusement. En fin de réaction, le mélange est extrait par de l'acétate d'éthyle. Les produits sont isolés et caractérisés par RMN ¹H, RMN ¹³C (Bruker AC250) et GC/MS (HP5890GC / HP MS–detector 5971A).

2.1.2 Séparation des produits et solubilité de l'acide azélaïque dans l'eau

L'acide pélargonique est une huile non miscible à l'eau. L'acide azélaïque est, quant à lui soluble dans l'eau chaude [6]. Dans le but de séparer et purifier les produits par recristallisation de l'acide azélaïque dans l'eau, nous avons déterminé la solubilité de l'acide azélaïque à température ambiante et 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'acide azélaïque (≥ 99%, Fluka) sont introduites dans le tricol jusqu'à apparition d'un trouble persistant de la solution. La masse totale est alors déterminée.

2.2 Caractérisation des azélates métalliques

La précipitation sélective des métaux par le nonanoate de sodium a déjà fait l'objet d'une étude approfondie [7] qui a nécessité la détermination de la solubilité des pélargonates métalliques. Cette présente étude se consacrera à la caractérisation des azélates métalliques. Le réactif de précipitation, une solution d'azélate de sodium 0,1M, est préparé par déprotonation d'acide azélaïque pur. La détermination du titre de l'azélate de sodium obtenu est réalisée par un dosage pHmétrique.

Les cations étudiés sont les suivants : Fe^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Ca^{2+} . Les solutions utilisées ont une concentration voisine de 10^{-1} M et sont préparées à partir de sels de sulfate, nitrate ou chlorure. La synthèse des azélates métalliques est réalisée en ajoutant le carboxylate à une solution de cation métallique sous forte agitation (500 tr.min⁻¹). Les précipités sont filtrés sur Büchner et lavés dans 3 fois 200 ml d'eau.

2.2.1 Stœchiométrie des précipités

Elle est déterminée soit en effectuant un suivi pH-métrique de la précipitation des azélates métalliques soit en réalisant un suivi de la solubilisation des précipités d'azélates métalliques par ajout d'acide sulfurique. Les différents dosages ont été réalisés à l'aide d'un système de titration automatisé utilisant une burette automatisée EBX 3 Tacussel, le suivi du pH étant assuré par un

pHmètre–mVmètre PHM 210 Standard Meterlab Tacussel et une électrode de verre combinée Radiometer Analytical XC100.

2.2.2 Mesures de solubilité

Une quantité d'azélate métallique fraîchement précipité, lavé et non séché est introduite dans de l'eau pure jusqu'à saturation de la solution qui est maintenue sous agitation pendant 4h, temps nécessaire à atteindre l'équilibre thermodynamique. Après filtration, le pH du filtrat est mesuré et les cations solubilisés sont dosés par Spectrométrie d'Absorption Atomique (UNICAM 969 AAS).

3 RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 Synthèse des acides carboxyliques

3.1.1 Oxydation de l'acide oléique par le système $\text{NaIO}_4/\text{RuCl}_3$

Dans un premier temps, l'étude de la faisabilité de l'oxydation a été réalisée avec de l'acide oléique technique (72-75%, Prolabo). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 1.

Tableau 1. Oxydation d'acide oléique technique.

Essais	% RuCl_3 (en mol/mol d'acide oléique)	Durée d'oxydation	T (°C)	Mélange de solvant $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}/\text{CCl}_4$	Taux de conversion de l'acide oléique
1	2,2	2 h	15	3/2/2	100 %
2	0,5	23 h	15	3/2/2	72 %
3	1	70 h	15	3/2/2	76 %
4	2,2	20 h	80	1/0/0	50 %
5	2,2	6 j	80	1/0/0	85 %
6	2,2	5 j	65	9/1/0	90 %
7	2,2	4 h	50	9/1/0 <i>sous ultrasons</i>	87 %

L'essai 1, réalisé dans les conditions de Sharpless, permet une oxydation totale de l'acide oléique. Les essais 2 et 3 montrent qu'une diminution de la quantité de catalyseur ne conduit qu'à une oxydation partielle de l'acide oléique. Les essais 4 et 5 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 % à 80°C. Dans l'essai 6, 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. L'essai 7 est réalisé sous ultrasons lesquels favorisent la réaction en améliorant l'émulsion. On note une diminution importante du temps et de la température de réaction pour un taux de conversion sensiblement identique à l'essai 6.

L'oxydation d'acide oléique pur (99%, Sigma) dans les conditions de Sharpless conduit à la conversion totale de l'acide oléique en 4h. L'optimisation de différents paramètres sur des essais d'oxydation d'acide oléique pur, en particulier l'étude de l'élimination de CCl_4 , solvant toxique, est en cours d'étude.

3.1.2 Séparation et purification des acides pélargonique et azélaïque

La solubilité de l'acide azélaïque a été déterminée à deux températures et est égale à $1,4 \text{ g.L}^{-1}$ à 23°C et à $154,4 \text{ g.L}^{-1}$ à 80°C . Ainsi, les deux acides carboxyliques peuvent être séparés par solubilisation du diacide dans de l'eau chaude. Suite à la première étape de recristallisation, l'acide azélaïque est obtenu avec une pureté d'environ 90%. Une étape de recristallisation supplémentaire conduit à une pureté supérieure à 99% (Rdt : 70%). Les données spectroscopiques sont en accord avec la structure du composé.

3.2 Caractérisation des azélates métalliques

3.2.1 Détermination de la stœchiométrie

Les stœchiométries des azélates métalliques ont été déterminées par suivi pHmétrique de la solubilisation des précipités dans le cas du zinc (Figure 1 a), du nickel, du cuivre et du calcium et par suivi pH-métrique de la précipitation pour les azélates de fer(III) (Figure 1 b) et de plomb.

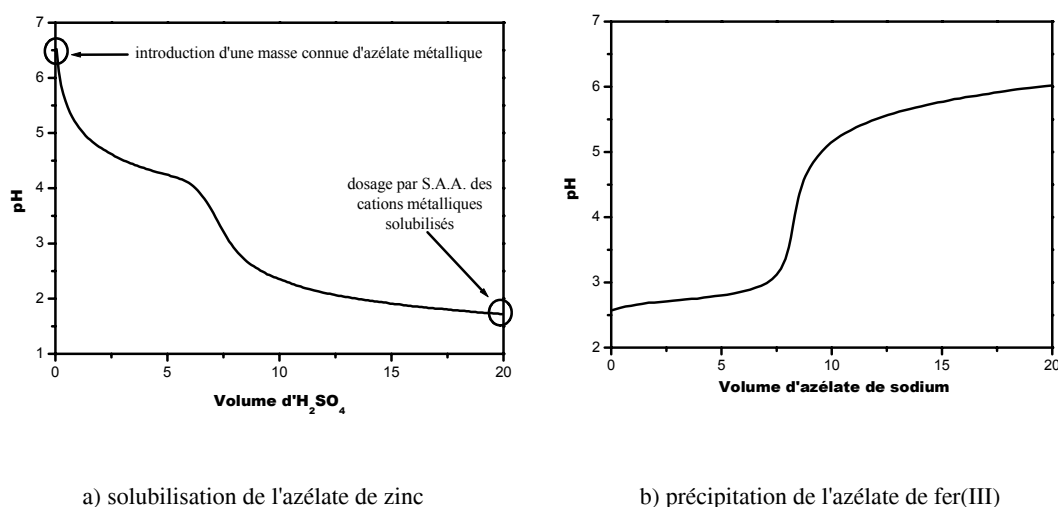
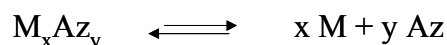


Figure 1. Suivi pHmétrique de la solubilisation et de la formation des azélates métalliques.

Les stœchiométries des précipités obtenues sont conformes aux valeurs des charges des ions engagés dans les précipités et sont de la forme MAz pour les cations métalliques divalents et M_2Az_3 pour les trivalents.

3.2.2 Mesure de solubilité

Les solubilités obtenues et le pH des filtrats sont rassemblés dans le tableau 2. 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:



Soit $[M]$ la somme des concentrations de toutes les formes acido-basiques du cation métallique et $[Az]$ la somme des concentrations de toutes les formes acido-basiques de l'acide azélaïque, le produit de solubilité conditionnel d'un azélate métallique s'écrira :

$$K_s^{\text{cond}} = [M]^x \cdot [Az]^y$$

On définit:

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

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

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

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 [8].

Le produit de solubilité conditionnel s'exprime alors par:

$$K_s^{\text{cond}} = K_s \cdot \alpha_M \cdot \alpha_{Az} \quad \text{pour un cation divalent}$$

$$K_s^{\text{cond}} = K_s \cdot \alpha_M^2 \cdot \alpha_{Az}^3 \quad \text{pour un cation trivalent}$$

Connaissant la relation mathématique entre la solubilité et le produit de solubilité, 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} , $[H^+] = 10^{-\text{pH}}$ par la valeur mesurée au cours de l'étude de solubilité.

Tableau 2. Solubilité et produit de solubilité des azélates métalliques.

Composés	Fe ₂ Az ₃	ZnAz	PbAz	CuAz	NiAz	CaAz
Solubilité (mol.L ⁻¹)	1,58.10 ⁻⁶	1,89.10 ⁻³	1,89.10 ⁻⁵	1,24.10 ⁻⁴	3,72.10 ⁻²	1,17.10 ⁻²
pH	4,5	6,7	6,1	6,0	6,9	6,9
K _s	10 ^{-43,35}	10 ^{-5,48}	10 ^{-9,57}	10 ^{-7,96}	10 ^{-2,87}	10 ^{-3,88}

3.2.3 Diagramme de solubilité en fonction du pH

Les solubilités expérimentales permettent d'établir les diagrammes de solubilité conditionnelle qui sont des outils de prévision de la sélectivité de la précipitation pour un mélange donné de cations. La figure 2 présente la superposition des diagrammes du zinc et du nickel établis à l'aide du logiciel MINEQL+ Chemical Equilibrium Modeling System Version 4.5. Dans le cas d'un mélange Zn²⁺-Ni²⁺ en solution et pour des pH inférieurs à 7, le zinc peut être précipité sélectivement par l'azélate de sodium, le nickel restant en solution tout en évitant la formation d'hydroxydes métalliques.

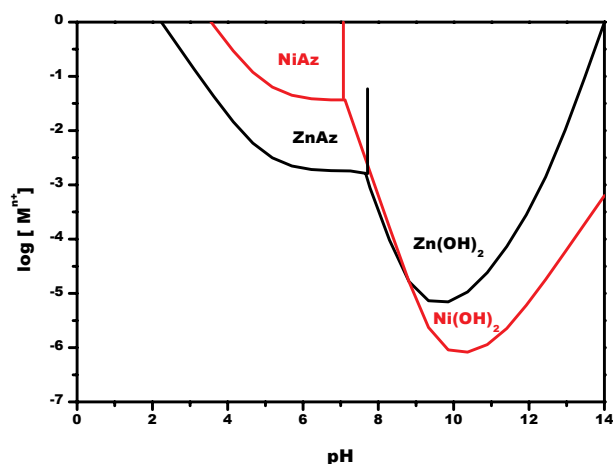


Figure 2. Diagrammes de solubilités des azélates de nickel et de zinc.

4 CONCLUSION

Au cours de ce travail, nous avons montré que la réaction d'oxydation menée dans les conditions de Sharpless conduit à la conversion totale de l'acide oléique et permet d'obtenir l'acide azélaïque avec une pureté supérieure à 99%. Les azélates métalliques engageant les cations les plus fréquemment rencontrés dans les effluents industriels ont été caractérisés. Leurs stœchiométries sont de la forme MAz pour les métaux divalents et M₂Az₃ pour les trivalents. Leurs solubilités ont été déterminées et ont permis de tracer les diagrammes de solubilité des précipités en fonction du pH.

Références

- [1] L.Rebrovic, JAOCS, Vol. 69, n°2 (1992)
- [2] N. Nishikawa, K. Yamada, S. Matsutani, M. Higo, H. Kigawa and T. Inagaki, JAOCS, Vol. 72, n°6 (1995)
- [3] N. Garti and E.Avni, Colloids and Surfaces, 4 (1982) 33-41,
- [4] E. Santacesaria, A. Sorrentino, F. Rainone, M. Di Serio and F. Speranza, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 2766-2771,
- [5] K.B. Sharpless, J. Org. Chem., 46 (1981) 3936-3938
- [6] R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, 55th Edition (1974-1975)
- [7] F. Peneliau, E. Meux and J.M Lecuire, Les carboxylates de sodium : réactifs de précipitation sélective des métaux lourds présents dans les effluents liquides industriels, Hydroplus, n° 128, novembre 2002, p. 90-93
- [8] A.E. Martell and R.J. Motekaitis, Determination and use of stability constants (2nd edition), New York VCH Publishers (1992)