

Montage: Extraction et Dosage d'ions métalliques

Biblio :

Lixiviation du zinc : p287 porteau de buchère Oral CAPES, BUP une vie de zinc (790)

Purification du sel de cuisine Daumarie p 140 nouvelle Edition

Résine échangeuse d'ion Chimie Cobalt Nickel Chimie tout p 98 et Fosset p 231

- I- Contrôle qualité d'un sérum physiologique : dosage des ions sodiums
- II- Procédés industriel d'extractions et de séparation et d'ions métalliques
 - A. Extraction et dosage du Nickel par résine échangeuse d'ion
 - B. Lixiviation du zinc : reproduction d'un procédé industriel

Manip imposée : Cross aldol réaction

Diagramme Potentiel Ph et D'Ellingham

Remarque générale : L'extraction a un coup, mais la rareté est aussi un facteur qui influe bcp sur ce coup final.

Introduction :

On trouve dans le tableau périodique principalement des métaux, que ce soit dans le bloc s, p, d ou f. De part leur nature électropositive une partie d'entre eux se rencontre dans la nature sous forme d'ions métalliques. Ces ions sont essentiels à un grand nombre de procédés du vivant, parmi lesquels figurent la photosynthèse avec la chlorophylle, une chlorine complexé par du magnésium, le transport d'oxygène avec l'hème une porphyrine de fer (II), et tous les processus d'influx nerveux qui permettent la transmission des signaux depuis le cerveau jusqu'aux membres et inversement. Le sodium essentiel à ses processus sera au centre de la première partie de ce montage ou l'on cherchera notamment à effectuer un contrôle qualité d'un sérum physiologique.

Cependant comme vous le savez les métaux ne se rencontrent pas toujours, à l'état naturel, sous forme d'ions. Certains d'entre eux, les plus nobles, comme l'or peuvent se trouver à l'état natif, d'autres se retrouvent sous forme de minerais oxydés (alumine) ou encore sous forme de minerais sulfurés (blende). Historiquement les métaux natifs 10000 Av JC puis Cu 5000 avant JC puis le fer 1000 av JC. Les métaux natifs pouvaient s'extraire facilement puis ce qui a limité fut outre la capacité à extraire le minerai la faculté à réduire l'oxyde, le fer par exemple a nécessité la construction de four à 1500°C.

Enfin quelque soit l'état du métal dans la nature il est rarement (sauf les natifs) extrait seul. Bien souvent un grand nombre de métaux, d'où la nécessité de mettre en place des procédés d'extraction à échelle industriel efficaces et peu onéreux. Une approche à échelle du laboratoire de certains d'entre eux sera proposé dans ce montage.

Manip 1 Dosage d'un sérum physio :

Sodium :

Carbonate de sodium et bien sûr NaCl.

On forme Na par électrolyse du sel fondu à 600°C (on a un eutectique avec d'autre trucs car c'est 800°C sinon T_{fus})

Une cellule d'électrolyse : 50000A 7V

100000 t/an

Utilisation : lames spectrale, Fluide caloporteur dans les réacteurs à neutrons rapides.

Sérum physio : De l'eau distillé avec du sel à 0.9% en masse. Solution isotonique, afin de ne pas dérégler les équilibres au niveau de la cellule, et dans le sang. On peut s'en mettre dans les yeux. On purifie le sel pour éviter d'avoir des petits grains de sable irritant.

Objectif de la manip : Montrer que l'extraction du sel de l'eau est facile et contrôle qualité du sérum physio

Intérêt de la manip : Assez courte, dosage conductimétrique présente les ions les plus simple à récupérer on extrait et on peut faire le sérum physio. C'est aussi un contrôle qualité un truc important dans l'industrie.

Phase de Manip : Dosage potentiométrique, montrer le sel avant après, le montage de distillation type hétéroazéotrope.

Transition : Certains ions se trouvent facilement dans la mer et peuvent être extrait à bas coût, moins de 1 euros le kg pour du sel in fine. Par ailleurs si le sodium est impliqué dans les processus biologiques c'est bien parce qu'il est facilement accessible. D'autres métaux nécessitent des procédés couteux d'extraction car ils se trouvent dans la nature sous forme d'oxyde ou de sulfure. Sans compter que les minerais sont souvent des mélanges et non des minerais simples. C'est le cas du cobalt et du nickel Dont l'un des minerais est Ni₃Co₃S₄ (**siégénite**). Par conséquent pour le Cobalt et le Nickel métallique on est plutôt sur de la quelques dizaine d'euros le kg (**Attention on parle du métal état sous lequel on vend le composé**).

Remarque : le sel de mer contient du Magnésium (300mg pour 100g) mais il n'a pas l'air d'être éliminé ce n'est pas mauvais pour la santé.

Remarque : la dosage a pour incertitude le fait que la réaction n'est pas tout à fait totale. Mais quand on est à l'équilibre les ions ont une solubilité de 10^{-5} M

Remarque : attention il y a sûrement d'autres processus de purification pour le sérum physiologique genre HO^- pour précipité Mg très présent dans le sel de table.

Faire les incertitudes sur cette manipulation. C'est un contrôle qualité.

Manip 2 : Séparation des ions cobalt et Nickel sur résine échangeuse d'ions :

Cobalt : (Infos)

150000 t/ an environ

Minerai : CoAs_2 , CoCO_3 mélangés

Historiquement : Cobalt arsenic. On en trouve en Russie dans des minerais avec du nickel

Le procédé est général, il est éventuellement sous brevet d'où l'absence de nom de solvants...

EN général on traite par pyrométallurgie puis hydrométallurgie.

Nouveau procédé hydrométallurgique seul :

-Lixiviation acide (High pressure Acid Leaching) (5Mpa 270°C)

-On récupère plein d'ions, dont Co^{2+} et Ni^{2+}

-Lait de chaux pour enlever Al^{3+} et Fe^{3+}

-On récupère Co^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} par extraction

- Zn^{2+} éliminé sur résine échangeuse d'ions

- Co^{2+} et Ni^{2+} séparé par solvant spécifique.

Utilisation du Cobalt : Batteries : . 10 % des utilisations du cobalt en 2001 et 38 % en 2012. s batteries lithium-ion et Ni-hydrures métalliques ainsi que dans les batteries Ni-Cd.

Autres utilisations : céramiques, acier ou aimants. Catalyseur dans l'hydroformylation des alcènes.

Extraction du cobalt nickel avec du cyanex 272 (c'est à dire bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinic acid) dilué dans le kerosen

Nickel: Historiquement à base d'un sel de cuivre Zinc. 2.7m de t environ

Il existe en minerais sulfuré et oxydé ex : Ni9Fe9S8 en nouvelle Calédonie minerais oxydé avec du cobalt.

Indonésie philippine sont des pays riches en Nickel.

En général procédé pyro et hydrométallurgique.

-Utilisation : Dans l'acier pour le rendre plus dur. Batteries, Catalyseur procédé industrielles.

Résine échangeuse d'ion :

Bille de plastique de diamètre 0.6mm. Le polymère est gorgé d'eau, qui contient des ions greffés sur le polymère. Il est poreux. Des ions ammonium $\text{CH}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$ et des contre ions chlorure. Polymère : polystyrène, divinylbenzène.

Objectif de la manip : Séparer les ions et les doser les ions afin de jauger les pertes éventuelles sur résine.

Phase de manip : Elution de la colonne plus s'il y a le temps préparation de la fiole jaugée et UV et/ou test carac.

Intérêt de la manip : Présentation d'une résine échangeuse d'ion, donc une technique de chromatographie préparative. Les résines échangeuses d'ions sont utilisées dans l'industrie, dans le procédé cobalt nickel. Manip très visuel avec des couleurs. Permet de faire un dosage par étalonnage. Et test carac des ions Nickel.

Transition : On a vu avec cette manip que l'on pouvait mettre en place des techniques efficaces de séparation et finalement assez peu coûteuses une fois l'installation amortie. Cependant, l'ion est rarement l'état final du produit, il est donc indissociable du métal auquel il est associé et une dernière extraction plus ou moins coûteuse, souvent une électrolyse permettra d'extraire les ions de la solution pour obtenir le produit final.

Remarque : prendre des cuves en verres avec des bons bouchons, c'est HCl 9M ça peut fumer un peu.

Remarque : Cobalt forme NiCl_2 pas retenu, Co forme CoCl_4^{2-}

Remarque : Le cobalt ne forme pas de complexe avec la diméthyl glyoxime en l'absence de pyridine. De toute façon on s'en fou ça devient rouge dans un pilulier pas dans l'autre donc on a mis en évidence la séparation.

Remarque : Dylime 200 sur le diamant easy

Remarque : NiCl_2 toxique et nocif pour l'environnement

Remarque : caractériser une résine (capacité d'échange : nb équivalent grammes d'ions fixés sur 1kg de résine sèche (souvent 3 à 6 éq/kg))

Manip 3 : Lixiviation du Zinc :

REMARQUE : si la lixiviation cémentation marche pas on peut faire l'électrolyse sur une solution de sulfate de zinc.

Zinc : découverte XVIIe

Souvent associé au Cadmium, Cuivre, plomb

13.5m t monde

Minerais principale **Blende ZnS**. Le zinc y est extrait par minéralurgie. On broie, on fait tout flotter, avec des tensioactifs on isole le composé d'intérêt.

Par grillage on passe de ZnS à ZnO.

90% du ZnO est traité comme on l'a fait.

Utilisation : Toits, protection contre la corrosion dans les champs.

Cuivre :

Signifie chypre, les romains l'extrayait. Vert de gris : réaction avec le CO₂ de l'air pour faire du carbonate.

Forme principales : Cu₂S, CuFeS₂, carbonates

Obtention :

Concentration : on broie et on fait flotter des trucs, pas tout flotte.

Production : 20m t monde par an. Chili.

Pyrométallurgie : minerais sulfuré

Hydrométallurgie : minerais oxyde

Le cuivre se recycle beaucoup (métaux assez noble)

Utilisation : Conducteur électrique, câbles. Pièces de monnaies.

Objectif de la manip : Montrer comment l'on extrait et séparer les ions d'une solution pour récupérer un métal en général le matériau d'intérêt. De plus on peut faire du quantitatif par analyse électrogravimétrique. On a vraiment un processus de A à Z, sur un truc qui se prépare assez vite.

Intérêt de la manip : Présente un procédé industriel depuis le minerai jusqu'à sa récupération sous forme métal. Permet de faire une électrolyse et de mesurer des rendements (faradique, énergétique) et la quantité de zinc formé.

Phase de manip : partie cémentation, avec le test carac. En parallèle on aura lancé l'électrolyse et on fera la mesure de la masse de l'électrode (électrogravimétrie). On comparera avec le zinc introduit, ce sera pourri car on n'a pas tout électrolyser et on calculera les rendements faradique et énergétique.

Conclusion : Ce montage a été l'occasion de voir que seuls certains métaux sont présent dans la nature sous forme d'ions, des métaux assez facile à extraire et à purifier. Cependant la plupart des métaux se trouvent sous forme de minerais, et même d'ensembles de minerais et davantage de procédés doivent être employés si l'on souhaite séparer et récupérer les ions. Parmi eux des procédés assez coûteux comme la pyroméallurgie qui consiste à chauffer fort pour réduire avec de la coke, ou du monoxyde carbone, d'autres moins. L'ion n'étant bien souvent pas l'état souhaité d'autre processus, souvent l'électrolyse à l'issue de procédés hydroméallurgique comme présentés dans ce montage doivent être employés. Ces procédés peuvent expliquer la grande disparité des prix notamment l'aluminium pourtant abondamment (présent dans la couche terrestre 8%) coûte environ aussi cher que du zinc (soit de l'ordre de la dizaine d'euros le kilo) présent à 0.007% dans la couche terrestre. Entre autres parce que son potentiel standard est à -1.7 V donc bien en dessous. Donc ça va bien coûter cher de l'électrolyser. Il y a donc un intérêt à optimiser ses procédés.

Transition manip imposé : Les métaux on les extraits mais c'est parce qu'ils ont une utilité, dans le vivant par exemple comme explicité en introduction, et le vivant c'est un ensemble de processus hyper optimisé bien plus efficace que les procédés utilisés aux laboratoires. Il n'est pas étonnant que les chimistes organiciens aient essayé de développer des méthodes similaires pour ouvrir le champ des possibilités. Parmi ses méthodes, on peut citer la métathèse croisée qui avec des catalyseurs à base de Ruthénium ou de Molybdène permet de faire du qui permet entre autre de connecter deux alcènes pour former des macrocycles, prix nobel 2005 ou des couplages comme Heck prix nobel en 2010.

Manip imposée : Réaction Cross Aldol

Hémi synthèse de la déhydrozingérone à partir de la vanilline, comme le taxol à partir du taxotère.

Intérêt pédagogique de la manip :

Principal danger la conc des bases et des acides. La manip n'est donc pas adaptable au lycée. Mais en prépa oui, et elle est intéressante car un simple suivi CCM permet de voir de manière qualitative l'avancement de la réaction. La réaction coûte peu cher. Elle s'inscrit assez bien dans le cadre de la chimie verte : catalyseur, on chauffe peu, rien de très toxique.

Permet de comprendre comment optimiser un procédé et mener une démarche scientifique avec des tests comparés de différents protocoles.

Rôle catalytique de LiCl dans la formation de l'enol. Il aide sans doute à déplacer l'équilibre. NiCl₂ semble avoir un rôle différent, puisque sinon rajouter du LiCl rendait le processus pire ou

au mieux pas meilleur (l'ECD n'est sans doute plus la même étape après, sur cétone-cétone l'ECD est l'étape 2 mais sur cétone aldéhyde pas sûr). NiCl₂ forme probablement un complexe avec l'aldéhyde de sorte à accroître sa réactivité.

Phase de manip : Chromato+buchner

Conclusion :

C'est une manip intéressante car elle propose une amélioration d'anciens protocoles, une amélioration qui recoupe assez bien les principes de la chimie verte. (50h sans cata) La manip est .Molécule du pool chirale. Dehydrozingerone en trop faible quantité dans le gingembre. Molécule naturellement chirale évite de perdre 50% du produit.