

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat
Département de Génie des Procédés

Année 2017

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de *MASTER*

Étude de la dissolution de l'oxyde de cuivre par la glycine

Option :

Génie de l'Environnement

Par

LAKHEL Mohamed Nadir

DIRECTRICE DE MEMOIRE : P^r Djerad Souad

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :	Djerad Souad	Prof	Univ. Badji Mokhtar - Annaba
EXAMINATEURS :	Menadjlia Leila	MCB	Univ. Badji Mokhtar - Annaba
	Hamouche Karima	MAA	Univ. Badji Mokhtar - Annaba

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de génie de l'environnement sous la direction du Pr Djerad Souad.

Au terme de ce modeste projet de fin d'étude, je tiens à exprimer mes vifs remerciements :

A Dieu le tout puissant pour m' avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce projet,

A ma directrice de projet P^r Djerad Souad pour sa confiance et ses conseils qu'elle m'a prodigués tout au long du travail.

A tous les enseignants du département du génie de procédés qui ont assuré notre formation durant tout le cycle.

Aux membres du jury, pour avoir accepté de juger mon projet de fin d'étude.

Enfin, je tiens à exprimer mes remerciements aux personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

A ma mère, mon père

Ma sœur Soumaya et mon frère Nedjm Eddine

Mes amis Sami A., Fairouz N. et Zineddine B.

Introduction générale.....	2
----------------------------	---

Chapitre I: Etude bibliographique

I. Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.
II. Déchet.....	Erreur ! Signet non défini.
II.1 Définition	Erreur ! Signet non défini.
II.2 Classifications des déchets.....	Erreur ! Signet non défini.
III. Décharge	Erreur ! Signet non défini.
III.1 Définition.....	Erreur ! Signet non défini.
IV. La lixiviation.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.1 Définition d'un lixiviant	Erreur ! Signet non défini.
IV.2 Définition de l'opération de lixiviation.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.1 La lixiviation biologique.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.2.2 La lixiviation chimique.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.3 Réactifs de lixiviation.....	Erreur ! Signet non défini.
IV.4 Techniques de lixiviation	Erreur ! Signet non défini.
IV.5 Paramètres de lixiviation	Erreur ! Signet non défini.
V. Les acides aminés.....	Erreur ! Signet non défini.
V.1 Propriétés ioniques (réactions)	Erreur ! Signet non défini.
V.2 Production des acides aminés	Erreur ! Signet non défini.
V.3 Solubilité et point de fusion des acides aminés	Erreur ! Signet non défini.
V.4 Domaines d'utilisation des acides aminés	Erreur ! Signet non défini.
VI. La glycine.....	Erreur ! Signet non défini.
VI.1 Synthèse de la glycine	Erreur ! Signet non défini.
VI.1.1 Biosynthèse de la glycine: (détails sur les formules chimiques)	Erreur ! Signet non défini.
VI.1.2 Production industrielle.....	Erreur ! Signet non défini.

VI.2 Utilisations de la glycine	Erreur ! Signet non défini.
Références bibliographiques	Erreur ! Signet non défini.9
Chapitre II: Étude de la dissolution de l'oxyde de cuivre par la glycine	
Erreur ! Signet non défini.	
I. Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.21
II. Matériels et produits chimiques utilisés	Erreur ! Signet non défini.21
III. Mode opératoire	Erreur ! Signet non défini.
III.1. Effet de la concentration initiale de la glycine	Erreur ! Signet non défini.
III.2. Effet de la quantité de CuO	Erreur ! Signet non défini.
III.3. Effet de la concentration de NaOH.....	Erreur ! Signet non défini.
III.4. Effet de la vitesse d'agitation	Erreur ! Signet non défini.
III.5. Effet de la température	Erreur ! Signet non défini.
III.6. Effet du volume en gardant le même nombre de mole constant	Erreur ! Signet non défini.7
III.6.a. Effet du volume de la solution en milieu statique.....	Erreur ! Signet non défini.7
III.6.a. Effet du volume de la solution en milieu agité	Erreur ! Signet non défini.
III.7. Suivi de la variation du pH au cours de la dissolution de CuO par la glycine ..	Erreur ! Signet non défini.2
III.8. Détermination de l'énergie d'activation	Erreur ! Signet non défini.3
Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.5
Références	Erreur ! Signet non défini.5
Conclusion générale.....	37

Liste des figures

Fig. I.1. Structure générale d'un acide aminé.	13
Fig. I.2. Equilibres d'un acide aminé dans une solution aqueuse.	14
Fig. II.1. Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution de CuO. Erreur ! Signet non défini. 22	
Fig. II.2. Courbe d'étalonnage	23
Fig. II.3. Effet de la concentration de la glycine sur la dissolution de CuO.	24
Fig. II.4. Effet de la masse de CuO sur sa dissolution par la glycine. Erreur ! Signet non défini. 25	
Fig. II.5. Effet de la concentration de NaOH sur la dissolution de CuO. Erreur ! Signet non défini. 25	
Fig. II.6. Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution de CuO par la glycine..... Erreur ! Signet non défini. 26	
Fig. II.7. Effet de la température sur la dissolution de CuO par la glycine.....	27
Fig. II.8. Effet du volume de la solution sur la dissolution de CuO par la glycine en milieu statique. Erreur ! Signet non défini. 28	
Fig. II.9. Effet du volume de la solution sur la dissolution de CuO par la glycine en milieu agité. Erreur ! Signet non défini. 29	
Fig. II.10. Effet de la taille du barreau sur la dissolution de CuO par la glycine en milieu statique. Erreur ! Signet non défini. 29	
Fig. II.11. Effet de l'agitation mécanique sur la dissolution de CuO par la glycine..... Erreur ! Signet non défini. 30	
Fig. II.12. Effet de la disposition des pales de l'agitateur mécanique dans le réacteur sur la dissolution de CuO par la glycine.	31
Fig. II.13. Comparaison entre les résultats obtenus avec l'agitation magnétique et mécanique. Erreur ! Signet non défini. 32	
Fig. II.14. Variation du pH de la solution au cours de la dissolution de CuO par la glycine...	33

Fig. II.15. Application du modèle de Levenspiel pour la détermination du régime contrôlant la dissolution de CuO par la glycine	Erreur ! Signet non défini.	34
Fig. II.16. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de CuO par la glycine		34

Introduction générale:

Le monde connaît actuellement, une urbanisation et une industrialisation très rapides contribuant à une accélération de la pollution de tous les compartiments de la planète (sol-eau et atmosphère).

Avec l'augmentation de la population et l'amélioration du niveau de vie, on assiste à une augmentation continue de la demande de consommation de produits de tout genre, (alimentaires ou autres), qui, après utilisation génèrent des déchets divers, constituant ainsi, avec les rejets industriels, l'une des sources de pollution les plus importantes.

Chaque jour dans le monde (données de 2010), l'activité humaine produit environ 10 millions de tonnes de déchets (hors agriculture et construction). Ce qui représente une production mondiale d'environ 2,5 à 4 Milliards de tonnes de déchets par an (c'est-à-dire plus que les productions mondiales de céréales et d'acier réunies). A l'échelle nationale, il est estimé que chaque personne génère environ 0,7kg de déchets par jour en moyenne, et ce chiffre peut aller jusqu'à 1,2kg par jour dans les grandes villes comme Alger [1].

Dans la plupart des cas, ces déchets sont soit mis dans des décharges sauvages, incinérés, ou stockés, ce qui constituent tous des solutions temporaires, générant diverses formes de pollutions, dont des pollutions atmosphériques (fumées), des pollutions olfactives (odeurs), émanations de gaz toxiques ou des pollutions aquatiques qui peuvent résulter de rejets agro-alimentaires ou de rejets industriels, et qui peuvent même, dans certains cas, être à l'origine d'un déséquilibre du système écologique, ou être encore la cause de pollutions graves des nappes phréatiques.

Les métaux font partis des déchets retrouvés dans les décharges. Les métaux sont des matériaux très utilisés dans tous les domaines de la vie, et dans tous types d'industries, comme le bâtiment, l'industrie électronique et l'industrie métallurgique. Ils sont souvent abandonnés et rejetés après leur utilisation. Les métaux peuvent réagir avec les différents produits se trouvant sur le site de rejet générant un problème de pollution. Ce cas se produit très souvent dans les décharges où des matériaux de différentes natures sont mélangés ensemble provoquant la dissolution des métaux sous forme ionique affectant le sol et les nappes phréatiques. Ce qui nous conduit à poser la question dans ce projet de fin d'études de la manière suivante: Comment réagissent les minéraux en présence de la glycine produite naturellement par les microorganismes vivant dans l'environnement et dans les décharges? Pour avoir la réponse on a choisit de travailler avec l'oxyde de cuivre (CuO) très utilisé dans

l'industrie chimique. On a varié les paramètres opératoires et calculé la vitesse de sa dissolution afin de déduire l'impact de cet acide aminé sur la nature en cas de contact avec des matières minérales. Ainsi, ce manuscrit sera divisé en deux chapitres :

Dans le premier chapitre on présentera une étude bibliographique dans laquelle on définira différents termes en relation avec la problématique des décharges et de la lixiviation.

Dans le deuxième chapitre on présentera les résultats de l'influence des paramètres opératoires sur la dissolution de l'oxyde de cuivre (CuO) avec la glycine.

Et on terminera par une conclusion générale qui résumera les différents résultats obtenus.

I. Introduction

Dans ce chapitre nous allons définir quelques notions en relation avec le sujet traité en chapitre 2. Il s'agit entre autres de définir les termes de déchets, de présenter les différents types de décharges, de définir la lixiviation et les différents réactifs utilisés et les techniques de lixiviation. On présentera les acides aminés en général et la glycine en particulier ainsi que ses propriétés.

II. Déchet

II.1 Définition

Étymologiquement, déchet vient de déchoir, du latin cadere (tomber). La racine "dis" traduisant l'éloignement et la séparation.

Le dictionnaire Larousse définit les déchets comme étant des «Matériaux rejetés comme n'ayant pas une valeur immédiate ou laissés comme résidus d'un processus ou d'une opération» [2].

Selon la loi cadre du 15 juillet 1975 (loi française), un déchet est tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation, toute substance, matériau, produit ou plus généralement tout bien meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon.

L'Union Européenne en donne une définition semblable faisant du déchet « toute substance ou tout objet [...], dont le détenteur se défait ou dont il a l'intention ou l'obligation de se défaire » [3].

D'autres variantes existent et la notion de déchet peut-être abordée de façon économique, sociale, en fonction de sa nature chimique, etc. Du point de vue économique, un déchet est un bien qui n'a, à priori, aucune valeur marchande. Sociologiquement, le déchet est le témoin d'une culture et de ses valeurs. Il est le reflet du niveau social des populations et de l'espace dans lequel elles évoluent : zones rurales/urbaines, habitats collectifs/individuels, etc.

II.2 Classifications des déchets:

La classification la plus répandue des déchets est basée sur l'activité qui engendre ces déchets d'où les expressions déchets ménagers, déchets municipaux, déchets industriels, déchets nucléaires, déchets agricoles, déchets médicaux, etc. Cette classification est connue sous le nom de classification primaire.

Le code français de l'environnement [4] donne une autre classification selon le caractère des déchets:

- **Déchets dangereux:** tout déchet qui présente une ou plusieurs des propriétés de dangers énumérées à l'annexe I au présent article R541-8. Ils sont signalés par un astérisque dans la liste des déchets de l'annexe II du présent article R541-8.
- **Déchets non dangereux:** tout déchet qui ne présente aucune des propriétés qui rendent un déchet dangereux.
- **Déchets inertes:** tout déchet qui ne subit aucune modification physique, chimique ou biologique importante, qui ne se décompose pas, ne brûle pas, ne produit aucune réaction physique ou chimique, n'est pas biodégradable et ne détériore pas les matières avec lesquelles il entre en contact d'une manière susceptible d'entraîner des atteintes à l'environnement ou à la santé humaine.
- **Déchets ménagers:** tout déchet, dangereux ou non dangereux, dont le producteur est un ménage.
- **Déchets d'activités économiques:** tout déchet, dangereux ou non dangereux, dont le producteur initial n'est pas un ménage.
- **Biodéchets:** tout déchet non dangereux biodégradable de jardin ou de parc, tout déchet non dangereux alimentaire ou de cuisine issu notamment des ménages, des restaurants, des traiteurs ou des magasins de vente au détail, ainsi que tout déchet comparable provenant des établissements de production ou de transformation de denrées alimentaires.

On peut aussi classer les déchets selon leur nature physique, dans ce cas, on utilise les termes déchets liquides, déchets solides et déchets gazeux.

III. Décharge:

III.1 Définition:

La décharge par définition est un lieu où l'on se débarrasse, dépose ou jette des ordures, des déblais... Ceci dit, elle représente l'élément physique le plus apparent dans le circuit de la gestion des déchets. On distingue deux types de décharges :

- La décharge publique, contrôlée ou organisée, est définie comme étant un lieu où il est admis de déposer les déchets après étude technique préalable de son site et dont l'exploitation se fait selon un plan déterminé prenant en compte la réintégration du site

dans son environnement naturel en fin d'exploitation. Ces décharges sont divisées en trois classes: Classe I pour les déchets industriels, classe II pour les déchets ménagers, et classe III pour les déchets inertes.

- La décharge sauvage est une décharge non autorisée, qui se crée en dehors de tout respect des normes de sécurité de l'environnement, et sans aucune autorisation de l'administration.

Dans le contexte des villes des pays en développement, et dont l'Algérie fait partie, la notion de décharge urbaine renvoie aux amoncellements de déchets qui sont constitués de manière spontanée par les ménages en dehors de tout respect des normes de sécurité de l'environnement, dans des lieux publics non accessibles et le plus souvent en dehors des grandes villes. La plupart des décharges en Algérie sont des décharges sauvages ayant obtenu ensuite l'approbation et l'autorisation des autorités administratives à déposer les déchets dans des sites à ciel ouvert.

La notion de décharge est intimement liée à la notion de déchet et ne peut en aucun cas méconnaître sa présence; elle le rend de nouveau perceptible, de façon poly sensorielle.

Devenue le signe de la présence de ce qui est rejeté, la décharge « est indissolublement liée à des représentations qui portent sur l'objet déchet. On peut parfois entendre parler des déchets dans le registre du réel, mais on ne peut entendre parler de décharge sans que soit convoqué le déchet dans sa représentation imaginaire» [5].

IV. La lixiviation:

IV.1 Définition d'un lixiviant:

L'origine du mot vient du Latin *lixivium* qui veut dire "dissoudre". Un lixiviant est un liquide utilisé en hydrométallurgie pour extraire sélectivement un métal désiré d'un gisement ou d'un minerai [6]. Le métal peut-être récupéré du lixiviant dans une forme concentrée après la dissolution.

Les lixiviants fonctionnent différemment, ils peuvent altérer l'état acide/base du minéral, ou altérer le pH. Les lixiviants acides comme l'acide sulfurique, sont souvent utilisés pour dissoudre des métaux basiques comme le cuivre, alors que les lixiviants basiques comme le cyanure de sodium sont utilisés pour dissoudre les métaux précieux [7].

Aux Etats-Unis, les lixiviants utilisés sont presque toujours des oxydants de pH neutre pour minimiser les risques de pollution de l'environnement [8].

IV.2 Définition de l'opération de lixiviation:

La lixiviation est la mise en solution des métaux constituant un solide donné (ex.: minerais, résidus industriels, résidus miniers) à l'aide d'acides qui abaissent le pH à moins de 3. Les acides utilisés sont ajoutés directement au solide à traiter (lixiviation chimique) ou ils sont produits par des microorganismes à partir d'un substrat énergétique ou constitutif (lixiviation biologique ou biolixiviation). Selon Brierley [9], les principaux avantages de la lixiviation seraient:

- Les coûts d'installation et d'opération peu élevés.
- L'équipement de base facile à installer et à opérer.
- Contrairement aux techniques classiques d'hydrométallurgie, elle est applicable aux minerais à faible teneur en métaux et aux résidus industriels.
- Elle engendre moins de pollution de l'air et/ou de l'eau que les procédés conventionnels.

Il existe deux types de lixiviation: la lixiviation biologique et la lixiviation chimique:

IV.2.1- La lixiviation biologique:

La lixiviation biologique est la dissolution des métaux d'un solide donné par l'utilisation directe d'un substrat constitutif comme source d'énergie. Toutefois, l'action des microorganismes peut aussi être indirecte. C'est alors l'action d'un ou de plusieurs produits métaboliques des microorganismes utilisés (ex.: les acides produits) qui permet la mise en solution des métaux. Deux types de microorganismes sont couramment employés pour effectuer la lixiviation biologique: les bactéries du genre Thiobacillus et les hétérotrophes producteurs d'acides organiques.

- Les thiobacilles:

Ces bactéries chimiolithotrophes Gram négatives sont aérobies. Leur source énergétique principale provient de l'oxydation d'un ou de plusieurs composés réduits du soufre, incluant les sulfures, le thiosulfate, les polythionates, les thiocyanates et le soufre élémentaire. Les sulfates sont les produits finaux de l'oxydation de ces composés.

- Les microorganismes hétérotrophes:

Contrairement aux chimiolithotrophes, ces microorganismes dérivent leur énergie de réactions cataboliques comme l'oxydation des glucides, des acides aminés, des acides gras, etc. Durant la lixiviation, ce sont les produits du métabolisme aérobie (ou anaérobie) de ces composés qui sont responsables de la mise en solution des métaux d'un solide donné. Habituellement, ces produits métaboliques sont des acides organiques comme l'acide citrique, l'acide oxalique ou l'acide 2-cetoglutonique.

IV.2.2- La lixiviation chimique:

On procède habituellement à la lixiviation chimique en ajoutant à un solide donné une quantité suffisante d'acide pour abaisser le pH du mélange entre 1 et 3, dépendamment du ou des métaux à solubiliser. Les acides les plus communément utilisés sont l'acide sulfurique, l'acide citrique, l'acide oxalique et l'acide 2-cetoglutonique. Les groupements chélateurs organiques sont: -OH, -COOH, -C=O -CH₃ -COOR -NH₂ et R-NH, et agissent principalement sur les ions métalliques 2⁺ et 3⁺.

Bien qu'il en coûte habituellement plus cher d'effectuer une lixiviation chimique qu'une lixiviation biologique, la première est utile pour étudier les effets spécifiques d'un acide donné, de la température, du pH, etc., et permet souvent de lixivier plus de matériel à la fois, le facteur de la toxicité des métaux n'intervenant plus.

IV.3 Réactifs de lixiviation:

Le choix de réactifs utilisés comme agents de lixiviation dépend de plusieurs facteurs qui sont:

- Les caractéristiques physiques et chimiques du minerai à lixivier
- Le coût du réactif
- La sélectivité vis-à-vis du constituant à lixivier
- Une disponibilité quantitative
- Un bon prix sur le marché

Le réactif doit avoir les possibilités d'être recyclé après sa régénération [10].

Les réactifs de lixiviation les plus couramment utilisés sont :

- L'eau: Elle est utilisée pour la lixiviation des minerais solubles dans l'eau tels que les sulfates et même les oxydes.
- Les acides: Les acides comme l'acide sulfurique, ou l'acide citrique sont utilisés pour récupérer l'uranium et l'aluminium respectivement
- Les bases: Les bases telles que l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) sont utilisées respectivement pour la lixiviation des bauxites ainsi que celle des minerais de cuivre et de nickel
- Les sels solubles: Les sulfates ferreux, les chlorures, les carbonates et cyanures de sodium permettent la lixiviation de certains minerais sulfurés tels que le CuS.
- Les bactéries: Les microorganismes tels que les thiobacillus pour les sulfures des métaux, les minerais complexes ainsi que pour les roches à faible teneur en minerai (< 0,4%). On effectue donc une biolixiviation.
- Les gaz dissouts

IV.4 Techniques de lixiviation:

La lixiviation demande la mise en contact d'un fluide avec un solide, les techniques de lixiviation dépendent de la teneur en éléments utile ainsi que de la facilité de dissolution. Toutes ces techniques citées ci-dessous se font soit dans les cuves ayant des différentes formes ou dans les fossés préparés [11].

1- Par percolation

Dans cette technique le contact est réalisé par circulation de la solution lixivante à travers un lit fixe des solides en couches de grain relativement perméable.

a- Lixiviation en place (in situ): Cette technique est utilisée lorsque la teneur en minéraux utiles est faible ou pour des minéraux pauvres, elle consiste en la lixiviation directe du minerai en place vu que les opérations de minage et de transport n'est pas rentable.

Pour réaliser cette lixiviation, on introduit dans le gisement le solvant, et la solution est récupérée à l'aide d'un drain soit par irrigation ; lorsque le gisement est exposé, ou soit par injection lorsqu'il est enterré.

Cette technique exige :

- Une bonne fragmentation du gisement pour permettre un contact efficace entre le réactif et le minerais.
- Un bon isolement du gisement vis-à-vis de l'hydraulique souterrain afin d'éviter la pollution de l'eau et une dilution des solutions obtenues.

b- Lixiviation en tas: Cette technique est utilisée pour des minerais très pauvres, l'opération se fait sur une surface plane inclinée préalablement nettoyée et imperméable, au-dessus de cette surface on dépose les minerais grenus en tas et on asperge ensuite le réactif.

La solution riche est recueillie à l'extrémité inférieure de la surface afin d'être pompée aux bassins de récupération, lorsque la surface est naturellement imperméable on parle de DUMP LEACHING et lorsqu'elle est préparée artificiellement on parle de HEAP LEACHING.

Cette technique est utilisée pour récupérer les métaux précieux comme l'or et le platine, mais aussi pour d'autres métaux tels que le cuivre, le nickel, et l'uranium.

c- Lixiviation en stalles: Le minerai à traiter est placé dans un réservoir rectangulaire et est placé sur la base de ce réservoir, l'agent de lixiviation est ajouté continuellement à la surface du minerai de manière ascendante. La solution riche est continuellement recueillie et évacuée du réservoir.

2- Par agitation:

L'agitation permet un meilleur contact entre l'agent de lixiviation et solides à lixivier. On distingue :

- Agitation pneumatique : elle se fait dans un réacteur cylindrique munit d'une tubulure centrale à travers laquelle une injection d'air comprimé détermine un mouvement ascendant de la pulpe.
- Agitation mécanique : le réacteur de lixiviation est agité mécaniquement afin de permettre un bon contact.

3- Lixiviation sous pression:

Cette technique permet d'accélérer la mise en solution des éléments utiles qui sont lents à pression atmosphérique, elle a lieu dans les autoclaves et la pulpe est injectée sous pression.

Étant donné que la cinétique réactionnelle des sulfures est lente, cette technique est généralement utilisée pour ce type de minerais.

IV.5 Paramètres de lixiviation:

Les réactions de lixiviation sont des réactions hétérogènes qui dépendent fortement de la finesse du minerai; plus le minerai est fin, plus grande est la surface de contact et la lixiviation s'accélère proportionnellement à cette surface de contact, l'agitation qui permet de renouveler la surface de contact entre le solide et la solution lixiviante.

Les paramètres de lixiviation consistent à définir les conditions donnant un bon rendement de solubilisation pour un coût minimum.

Les paramètres les plus importants sont :

- La température
- L'agitation
- Le pourcentage des solides
- Le pH
- La concentration des réactifs
- La granulométrie
- Le temps de réaction [10]

V. Les acides aminés:

Un acide aminé est un acide carboxylique qui possède également un groupement fonctionnel amine. De tels composés organiques ont donc à la fois un groupement carboxyle $-\text{COOH}$, et un groupement amine, qui peut être une amine primaire $-\text{NH}_2$ ou une amine secondaire $-\text{NH}-$. On connaît environ 500 acides aminés dont environ 149 sont présents dans les protéines. [12]

Les acides aminés retrouvés dans les protéines ont tous la même structure de base: ils sont orientés autour d'un atome de carbone central, le carbone α , sur lequel s'articulent le groupement carboxyle ($-\text{COOH}$), le groupement aminé ($-\text{NH}_2$), un atome d'hydrogène ($-\text{H}$) et un groupement latéral (noté $-\text{R}$). [13]

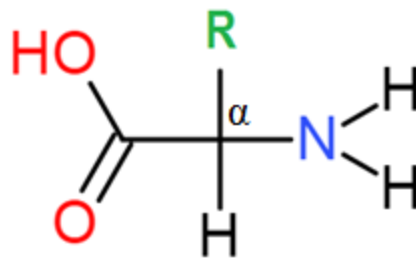


Fig. I.1. : Structure générale d'un acide aminé.

C'est la nature de ce groupement latéral (aussi appelé chaîne latérale) qui différencie les acides aminés entre eux. Les chaînes latérales des acides aminés permettent de classer ces derniers en différents groupes partageant certaines caractéristiques. Certains sont polaires, et donc hydrophiles, d'autres non-polaires et donc hydrophobes. Certains sont chargés, d'autres non. Certains contiennent un cycle aromatique. Certains contiennent du soufre, etc. [13]

Deux acides aminés tranchent un peu parmi les autres: la glycine (G, Gly), le plus petit acide aminé, n'a en guise de chaîne latérale qu'un atome d'hydrogène et la proline (P, Pro), elle, a une chaîne latérale en forme de boucle (un anneau pyrrolidone) qui va contacter l'azote de son groupement aminé; le résultat en est que la proline est techniquement un acide iminé (-NH-) plutôt qu'aminé.

V.1 Propriétés ioniques (réactions):

Les acides aminés réagissent avec les acides forts comme des accepteurs de protons (bases) et avec les bases fortes comme des donneurs de protons (acides). Ce sont des ampholytes. Cette propriété est due à la présence simultanée de la fonction amine et de la fonction carboxylique.

Un ion ammonium ($pK_a = 9-10$) est sensiblement moins acide qu'un acide carboxylique (pK_a de l'ordre de 3), par conséquent les acides aminés existent dans une large gamme de pH sous forme de carboxylate d'ammonium, appelés zwitterions. La nature fortement polaire de cette structure permet aux acides aminés de former des réseaux cristallins particulièrement solides.

En solution aqueuse, la glycine présente quatre espèces en équilibre rapide. La proportion de ces différentes espèces dépend du pH de la solution et la valeur du pH à laquelle la forme zwitterionique est prépondérante est appelée point isoélectrique: p_i . C'est le pH auquel le nombre de molécules chargées positivement est égal au nombre de celles chargées négativement. Le point isoélectrique correspond aussi au pH de la solubilité minimale de l'acide aminé dans l'eau. Les équilibres correspondants en solution aqueuse sont présentés ci-dessous:

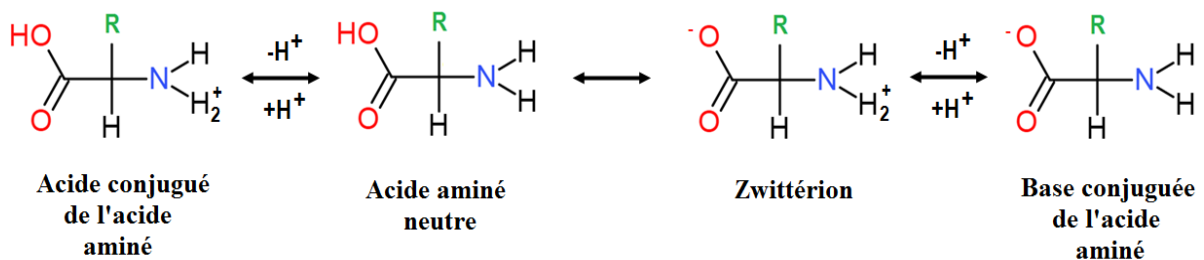


Fig. I.2. : Equilibres d'un acide aminé dans une solution aqueuse.

V.2 Production des acides aminés:

Quatre procédés principaux permettent la production des acides aminés: l'extraction, la synthèse chimique, la fermentation et la catalyse enzymatique. Pour la glycine, la synthèse chimique est la méthode de préparation la plus appropriée. Les deux synthèses les plus utilisées pour produire cet acide sont l'amination de l'acide chloroacétique et l'hydrolyse de l'amineacetonitrile.

V.3 Solubilité et point de fusion des acides aminés :

Etant donné que de nombreux groupes chargés sont présents sur les acides aminés, ceux-ci sont facilement solvables par des solvants polaires et sont donc très solubles, par exemple dans l'eau et dans l'éthanol, mais insoluble dans les solvants non polaires, comme le benzène, l'hexane ou l'éther. Leurs points de fusion élevés (200°) reflètent la haute énergie nécessaire pour détruire les forces ioniques qui stabilisent le réseau cristallin. Il est important de retenir que cette solubilité est largement dépendante des propriétés de la chaîne latérale : la solubilité diminue avec le nombre d'atomes de carbone du radical, mais

inversement augmente si ce radical R est porteur de fonctions polaires (NH₂,COOH) ou hydrophiles (OH).

V.4 Domaines d'utilisation des acides aminés:

Les acides aminés sont les principaux constituants des protéines et des enzymes chez les organismes vivants, leur production répond à des besoins alimentaires et thérapeutiques. Beaucoup d'acides aminés sont utilisés en médecine, particulièrement comme ingrédients dans les infusions comme traitement post opératoire. Le tryptophane peut servir d'indicateur de sommeil, et d'antidépresseur. L'arginine est souvent prescrit lors des traitements des désordres hépatiques. Ils sont d'importants constituants de nombreuses denrées alimentaires. La L-lysine et le tryptophane sont les principaux acides aminés ajoutés aux aliments de bétail. L-cystéine agit comme un antioxydant dans les jus de fruit.

Les acides aminés sont utilisés également dans d'autres applications, soit comme produits finaux soit comme produits intermédiaires. En plus de leur valeur nutritive, ces acides sont d'importants agents de sapidité, accroisseurs de goût et édulcorants. En particulier, la glycine est utilisée dans l'industrie agro-alimentaire comme un accroisseur et modificateur de goût.

Les acides aminés sont considérés comme des principaux agents complexants dans les milieux tampons d'ions métalliques et sont utilisés comme agents chélateurs analytiques [14].

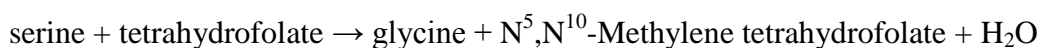
VI. La glycine:

La glycine (abrévié Gly ou G) est l'acide aminé le plus simple existant, sa chaîne latérale est un atome d'hydrogène, sa formule chimique est NH₂-CH₂-COOH. La glycine n'a pas de couleur, et possède un goût sucré, elle est soluble dans les milieux hydrophiles et hydrophobes parce qu'elle existe comme zwitterion au pH naturel.

VI.1 Synthèse de la glycine:

a- Biosynthèse de la glycine: (détails sur les formules chimiques)

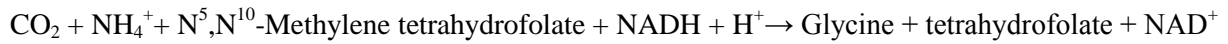
Dans les organismes vivants, la glycine est bio synthétisée à partir de l'acide aminé sérine. Dans la majorité des organismes, l'enzyme serine hydroxymethyltransferase catalyse cette transformation via le cofacteur pyridoxal phosphate [15]:



La formule chimique générale du tetrahydrofolate est $C_{19}H_{23}N_7O_6$

La formule chimique du N^5,N^{10} -Methylene tetrahydrofolate est $C_{20}H_{23}N_7O_6$

Dans le foie des vertèbres, la synthèse est catalysé par l'enzyme glycine synthase, cette réaction est réversible [15]:



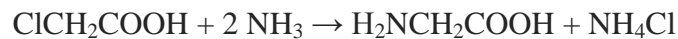
La formule chimique du NADH est $C_{21}H_{27}N_7O_{14}P_2$, il est aussi appelé Nicotinamide adénine dinucléotide

La formule chimique du NAD^+ est $C_{21}H_{27}N_7O_{14}P_2$, il est aussi appelé Nicotinamide adénine dinucléotide

b- Production industrielle:

La glycine a été découverte en 1820 par Henri Braconnot qui a bouilli un objet gélatineux avec l'acide sulfurique [16].

La glycine est produite industriellement en traitant l'acide chloroacétique par l'ammoniac [17]:



VI.2 Utilisations de la glycine:

La glycine est utilisée dans plusieurs domaines :

-En biochimie:

La glycine est glucoformatrice et joue un rôle détoxifiant en se conjuguant à des acides aromatiques, tel l'acide benzoïque, pour former l'acide hippurique, qu'on retrouve dans l'urine. Elle est un précurseur des noyaux porphyrine et purine.

-En neurologie:

La glycine a un rôle métabolique au niveau de toutes les cellules cérébrales. En outre, au niveau de certaines structures neuronales de la moelle épinière et du tronc cérébral, elle est un neuromédiateur inhibiteur.

-En médecine:

La glycine est présente dans l'alimentation mais elle n'est pas indispensable, l'organisme étant capable de la synthétiser. Outre son rôle dans la formation du glucose, elle sert à la conjugaison hépatique des substances toxiques : les cellules du foie la fixent sur ces substances, qui deviennent ainsi très solubles et facilement éliminables dans les urines.

-En industrie agro-alimentaire et pharmaceutique:

La glycine est utilisée comme complément alimentaire, et additif pour différentes raisons variantes comme la correction de pH dans les jus de fruits et les vinaigres, ou comme stabilisateur pour la margarine, les pâtes et la farine blanche [18].

-En industries diverses:

La glycine est utilisée pour la synthèse de l'herbicide Glyphosate. Le Glyphosate est un herbicide non sélectif utilisé principalement pour tuer les herbes vivaces. Il est aussi utilisé dans la chaîne de production d'éponge en caoutchouc, des fertilisateurs.

-En métallurgie:

La glycine est utilisée comme complexant métallique dans l'industrie métallurgique, elle est capable de complexer plusieurs métaux comme le cuivre, le nickel et le plomb.

Références bibliographiques:

- [1] Ministère Algérien du Territoire et de l'Environnement, (2005). Mise en œuvre du Programme National de Gestion des Déchets Ménagers « PROGDEM ».
- [2] www.larousse.fr/dictionnaires/francais/d%C3%A9chets/22143 consulté le 14/05/2017
- [3] Union européenne, directive du 5 avril 2006 relative aux déchets. consulté le 14/05/2017
- [4] <https://www.enviroveille.com/public/documents/nomenclaturedechets.pdf> consulté le 15/05/2017
- [5] Aymard, A., Aymard, N., Cochin, Y., Hermand & C., Lhuilier, D. (1996). « Des déchets et des hommes », rapport ENV-DPPR-SDPD, ministère de l'Environnement, Paris, sous-direction des Produits et des Déchets, GERAL, 125 p.
- [6] American Institute of Mining Engineers (1917). Transactions of the American Institute of Mining Engineers, Volume 49. Princeton University: The Institute. p. 617
- [7] Mular, Andrew; Halbe, Doug; Barratt & Derek (2002), Mineral Processing Plant Design, Practice, and Control Proceedings, Vancouver, Canada: Society of Mining Engineers, p. 1631
- [8] <http://large.stanford.edu/courses/2010/ph240/sagatov1/docs/isl.pdf> consulté le 23/05/2017
- [9] Brierley, C.L. (1978), Bacterial leaching. CRC Critic, revue Microbiol. volume 5
- [10] MWEPU NZOVU (2013). Notes de cours de métallurgie générale destinées aux étudiants de métallurgie, Faculté Polytechnique, UNIKOL.
- [11] Habashi, F. (1970) Extractive Metallurgy; Gordon and Breach. Vol. 2, Science Publishers Inc, NY, 24-56.
- [12] Alexandre A., Sotiria P. & Dieter S., Natural expansion of the genetic code, Nature Chemical Biology, vol. 3, no 1, janvier 2007, p. 29-35
- [13] <http://biochimiedesproteines.espaceweb.usherbrooke.ca/1a.html> consulté le 22/05/2017
- [14] Sanjit K., Kevin G., Abraham C., Charles T., Jennifer H., Clayton E. & Chad N., Structural determination and characterization of copper and zinc bis-glycinates with X-ray crystallography and mass spectrometry , Journal of Coordination Chemistry, vol. 63, no 19, 2010, p. 3335-3347

[15] De Paz-Lugo, P. Cornish-Bowden, A. Cárdenas, M. L. (December 2009). A weak link in metabolism: the metabolic capacity for glycine biosynthesis does not satisfy the need for collagen synthesis. *Journal of biosciences*.

[16] R.H.A. Plimmer, R.H.A. Plimmer, F.G. Hopkins (1912), eds. The chemical composition of the proteins. Monographs on biochemistry. Part I. Analysis 2^{ème} édition.

[17] <http://www.orgsyn.org/demo.aspx?prep=cv2p0328> consulté le 17/05/2017

[18] www.yameiaspartame.com/applications-and-uses-of-glycine consulté le 19/05/2017

Chapitre II

Étude de la dissolution de l'oxyde de cuivre par la glycine

I. Introduction

Le but de ce travail est la simulation des différentes réactions pouvant avoir lieu entre l'oxyde de cuivre et un acide aminé comme la glycine. Cette réaction est susceptible de se produire dans la nature provoquant des problèmes de pollutions environnementales. D'un autre côté, la glycine tout comme les acides organiques est étudiée comme un lixiviant écologique potentiel susceptible de remplacer les acides forts classiquement utilisés dans les traitements hydrométallurgiques des minéraux [1-4]. Dans ce travail on s'est intéressé aux différentes conditions opératoires pouvant affecter la dissolution de l'oxyde de cuivre (CuO) par cet acide aminé.

II. Matériels et produits chimiques utilisés

Le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation de cette étude au niveau du laboratoire est représenté sur la figure II.1. Ce dispositif est composé de :

- Thermoplongeur modèle « Tectron Bio »,
- Agitateur magnétique modèle « Fischer Scientific »,
- Agitateur mécanique modèle « Ika Werk ».
- pH mètre modèle Boeco,
- Spectrophotomètre modèle JENWAY 6705UV/VIS.
- Ballon 200mL.

Les produits chimiques utilisés sont : l'oxyde de cuivre sous forme de poudre noire (98 %, Fluka), la glycine (100%, Sigma-Aldrich), et NaOH (98%, Biochem). L'eau distillée a été utilisée pour préparer toutes les solutions aqueuses.

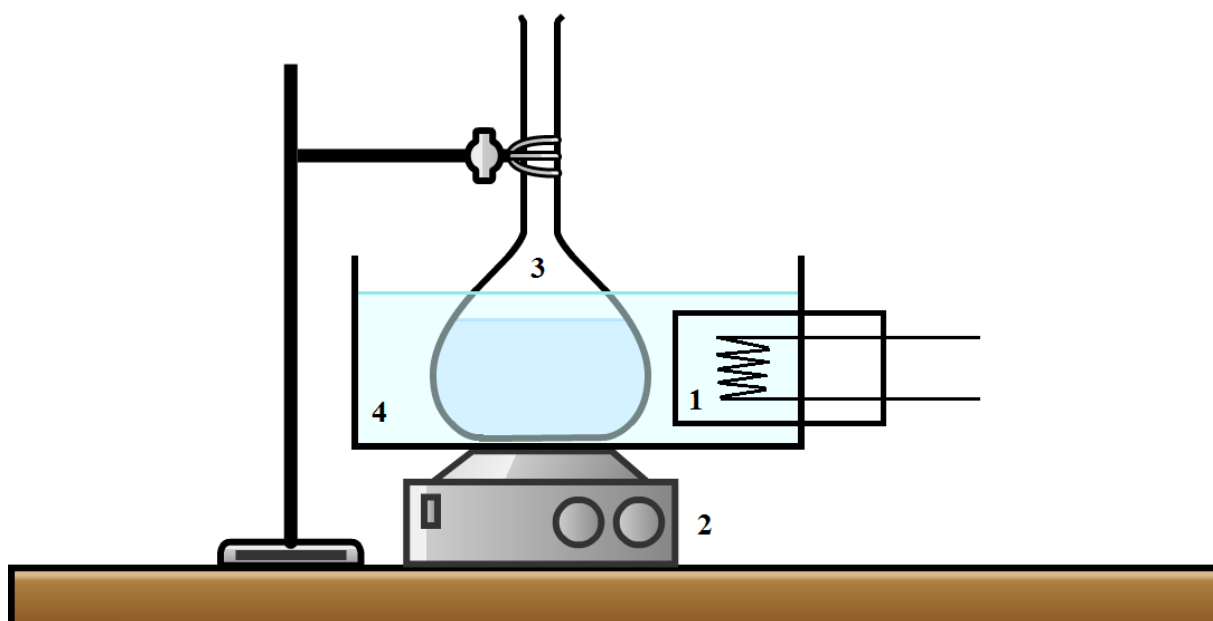


Fig. II.1. Dispositif expérimental utilisé pour la dissolution de CuO. 1-Thermoplongeur, 2-Agitateur magnétique, 3-Réacteur en verre, 4- Bain marie.

III. Mode opératoire

0,05 g de l'oxyde de cuivre (CuO) ont été mis en contact avec 200mL d'une solution de glycine à laquelle on a ajouté 5mL d'une solution de NaOH. Le tout est agité magnétiquement à 250tr/min. Les concentrations de la glycine et de NaOH ont été variées. Le suivi de la dissolution de CuO a été réalisé par spectrophotométrie d'absorption moléculaire à une longueur d'onde égale à 640nm. Les valeurs de l'absorbance lues sur l'appareil ont été transformées en concentration à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Dans ce travail, on a étudié l'effet de différents paramètres tels que la concentration de la glycine et de NaOH, la quantité de CuO, la vitesse d'agitation, la température, l'agitation magnétique et mécanique ainsi que la disposition des pales à l'intérieur du réacteur.

Les résultats sont présentés ci-après:

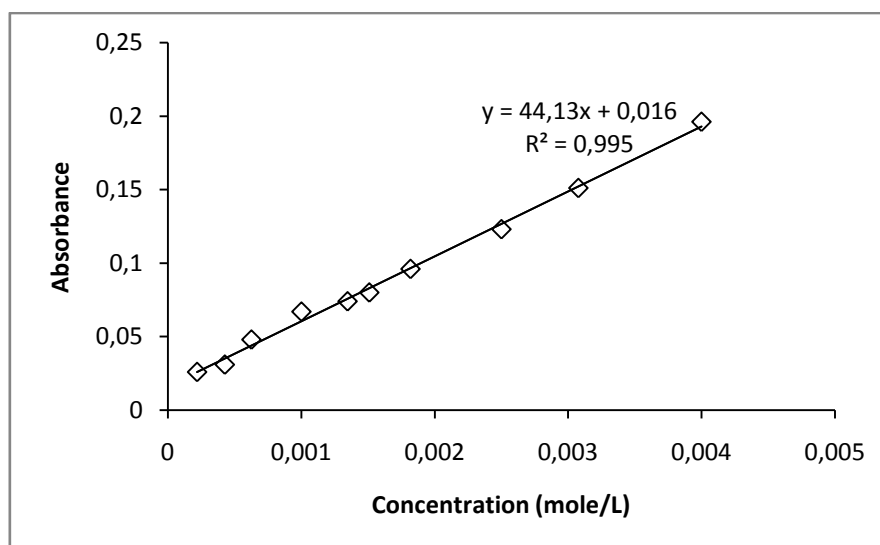
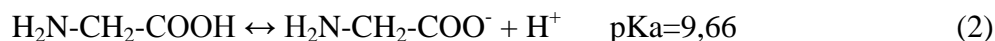


Fig. II.2 : Courbe d'étalonnage

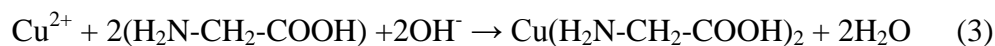
III.1. Effet de la concentration initiale de la glycine

La glycine $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ en solution aqueuse peut se présenter sous deux formes en fonction du pH :



Le groupe amine est protoné à un pH inférieur à 2,47 et la glycine est sous forme anionique à un pH supérieur à 9,66. Dans l'intervalle intermédiaire la forme neutre de la glycine est en équilibre avec $\text{H}_3^+\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$.

La réaction de dissolution de l'oxyde de cuivre par la glycine est donnée par la réaction suivante [5]:



L'effet de la concentration de la glycine a été étudié en testant différentes valeurs : 0,1-0,5-1 et 1,5M sous les conditions suivantes : 0,05g de CuO , 250 tr/min, 200mL glycine +5mL NaOH à 0,5M et 25°C . Les résultats sont présentés sur la figure II.3.

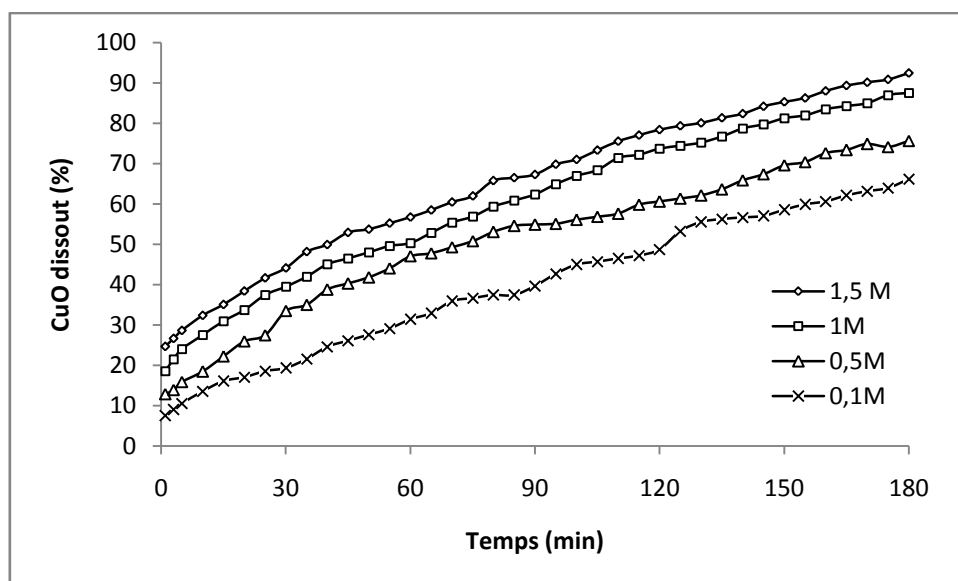


Fig. II.3 : Effet de la concentration de la glycine sur la dissolution de CuO.

Les résultats montrent que la variation de la concentration de la glycine influe légèrement sur la dissolution de l'oxyde de cuivre. En effet, après 1min de contact, 12,3- 17-, 23,3- et 29% de CuO ont été dissout en présence de la glycine à 0,1-0,5-1 et 1,5M respectivement. Après 180min de réaction la dissolution a atteint 71- 79,7-92,2 et 96,8% respectivement avec les mêmes concentrations. On a choisit la concentration de 0,1M pour les opérations suivantes.

III.2. Effet de la quantité de CuO

L'effet de la quantité de CuO a été étudiée en testant 3 valeurs: 0,03-0,05 et 0,07g. Les autres paramètres ont été maintenus constants soient : 25°C et 250tr/min. Les résultats montrés sur la figure II.4 indiquent un faible effet de la masse de CuO sur la dissolution. En effet, les trois courbes s'entremêlent jusqu'à 90min de temps de réaction au delà duquel un certain effet a été observé atteignant 77,6% avec 0,03g et 58% avec 0,07g après 180min de contact. Aussi, la dissolution diminue avec l'augmentation de la masse de CuO.

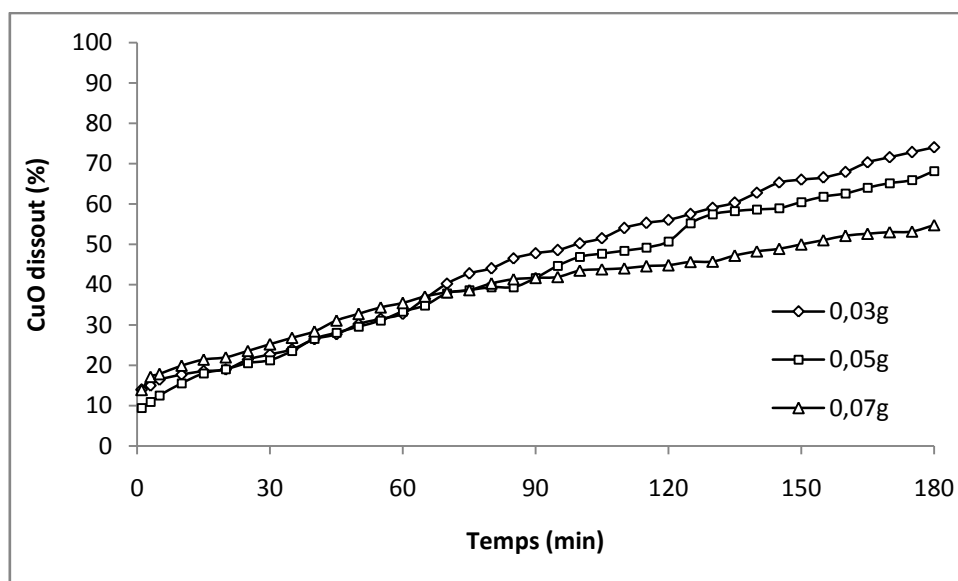


Fig. II.4 : Effet de la masse de CuO sur sa dissolution par la glycine.

III.3. Effet de la concentration de NaOH

Dans cette étude trois réactifs ont été mis en contact : CuO, glycine et NaOH. L'ajout de NaOH a pour but de former un complexe soluble et stable chimiquement et qui permet aussi l'analyse facile de la concentration du cuivre par spectrophotométrie. Son effet sur la dissolution de CuO a été aussi étudié en testant quatre valeurs : 0,1-0,5-1 et 2M. Le reste des paramètres a été maintenu constant soit 25°C, 250tr/min, C_0 de glycine=0,1M et 0,05g de CuO.

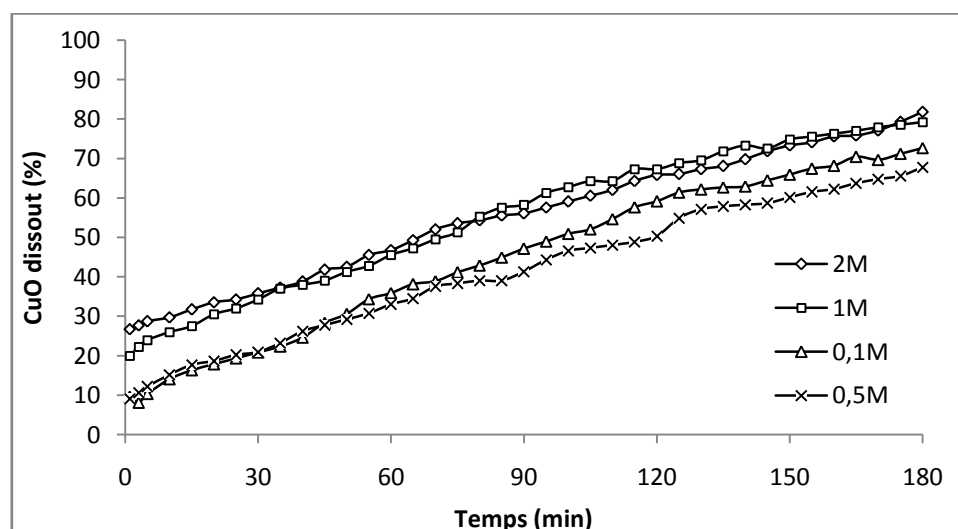


Fig. II.5 : Effet de la concentration de NaOH sur la dissolution de CuO.

Les résultats montrent là aussi une faible variation de la dissolution étant donné que les courbes correspondant aux concentrations de NaOH de 0,1 et 0,5M ainsi que celles de 1 et 2M coïncident (Fig. II.5). Ainsi la variation de la concentration des trois réactifs influe peu sur la vitesse de la dissolution de CuO.

III.4. Effet de la vitesse d'agitation

L'effet de l'agitation a été étudié en testant 3 valeurs 100-250 et 400tr/min en maintenant les autres paramètres constants. Les résultats obtenus (Fig. II.6) montrent une augmentation de la dissolution de CuO de 55,8% obtenue avec 100tr/min à 92,7% obtenue avec 400tr/min après 180min de contact. L'amélioration est notable à 400tr/min. Ainsi, la diffusion des réactifs au sein du dispositif ou la fréquence de leur contact influe sur la vitesse de la réaction.

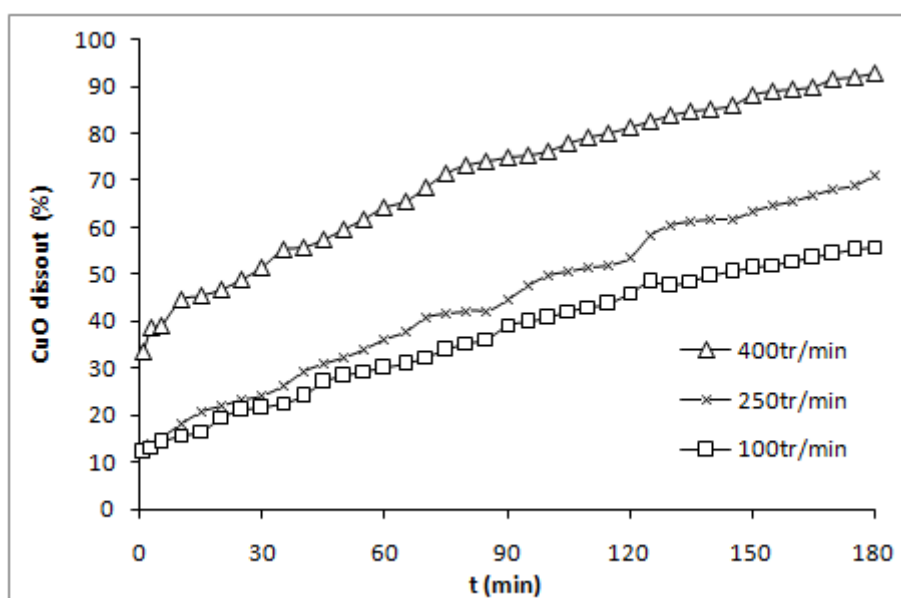


Fig. II.6 : Effet de la vitesse d'agitation sur la dissolution de CuO par la glycine.

III.5. Effet de la température

L'effet de la température a été étudié en testant différentes valeurs : 25-30-40-50 et 60°C. Le reste des paramètres a été maintenu constant : 250tr/min, C_0 de glycine=0,1M et 0,05g de CuO.

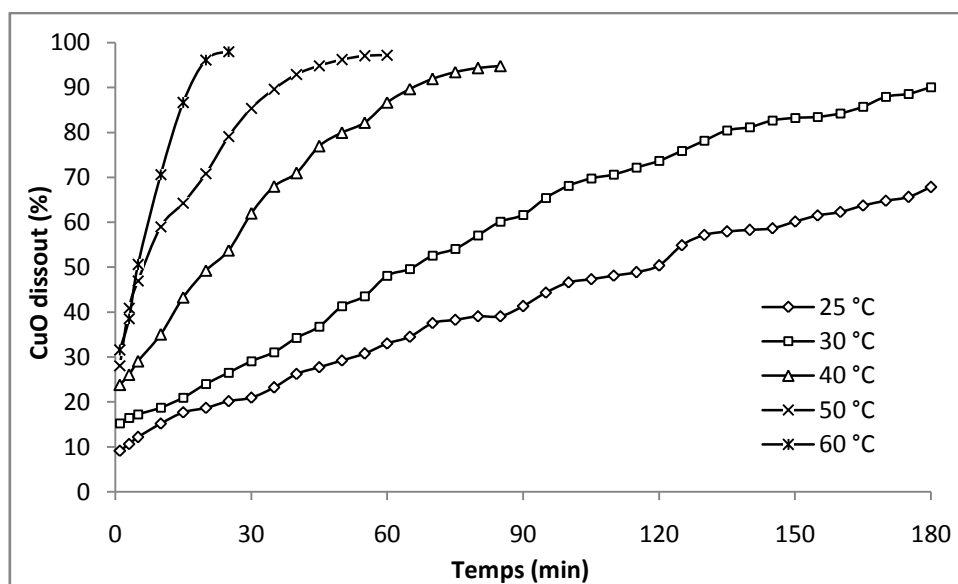


Fig. II.7 : Effet de la température sur la dissolution de CuO par la glycine.

Les résultats montrent que la température a un effet notable sur l'accélération de la dissolution de l'oxyde de cuivre. En effet, elle est passée de 71% à 25°C après 180min de réaction à 100% enregistrés à 40°C après 75min de réaction. La dissolution totale a été obtenue après seulement 20min à 60°C.

III.6. Effet du volume en gardant le même nombre de mole constant

Les paramètres hydrodynamiques jouent un rôle important dans le déroulement des réactions chimiques. Ils peuvent soit les accélérer ou les retarder. Afin d'étudier ce paramètre, les mêmes nombres de moles des trois réactifs utilisés ont été maintenus constants soient 0,02moles de glycine, $6,28 \cdot 10^{-4}$ moles de CuO et $2,5 \cdot 10^{-3}$ moles de NaOH et c'est uniquement la quantité d'eau qui a été variée. Quatre volumes de solution ont ainsi été testés : 100-200-300 et 400mL. On a étudié ce paramètre en milieu statique et en milieu agité magnétiquement et mécaniquement.

III.6.a. Effet du volume de la solution en milieu statique

La figure II.8 montre que l'augmentation du volume de la solution de 100mL à 400mL diminue de presque de moitié le pourcentage de l'oxyde de cuivre dissout. En effet, il a atteint 82,5% avec 100mL et a diminué jusqu'à 47,2% avec 400mL. Avec 400mL, une période de latence de 60min a été observée.

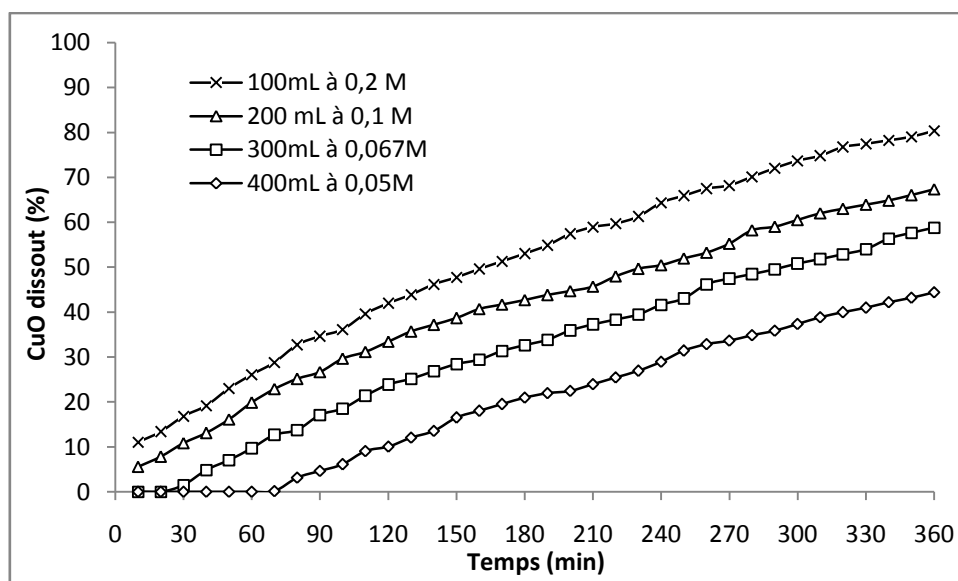


Fig. II.8 : Effet du volume de la solution sur la dissolution de CuO par la glycine en milieu statique.

Cette lenteur dans la vitesse de la dissolution observée avec l'augmentation du volume peut être due à l'augmentation de la distance entre le solide se trouvant en bas du réacteur et les molécules de glycine dispersées dans un grand volume. Diminuer le volume réactionnel augmentera la fréquence de contact entre les molécules fluides et la phase solide.

III.6.a. Effet du volume de la solution en milieu agité

- Agitation magnétique

Les mêmes volumes ont été testés mais en présence d'agitation magnétique à 250tr/min. Les résultats montrent que plus le volume est petit, et plus la dissolution est rapide. Ceci peut s'expliquer par la fréquence de contact entre les réactifs qui augmente dans un petit volume comparé au grand volume et qui a pour conséquence l'accélération de la réaction de dissolution. On a atteint 100% de dissolution avec 100mL après 120min contre 26,2% seulement avec 400mL après 180min. Ainsi, en l'absence ou en présence d'agitation c'est les petits volumes qui donnent les meilleures dissolutions.

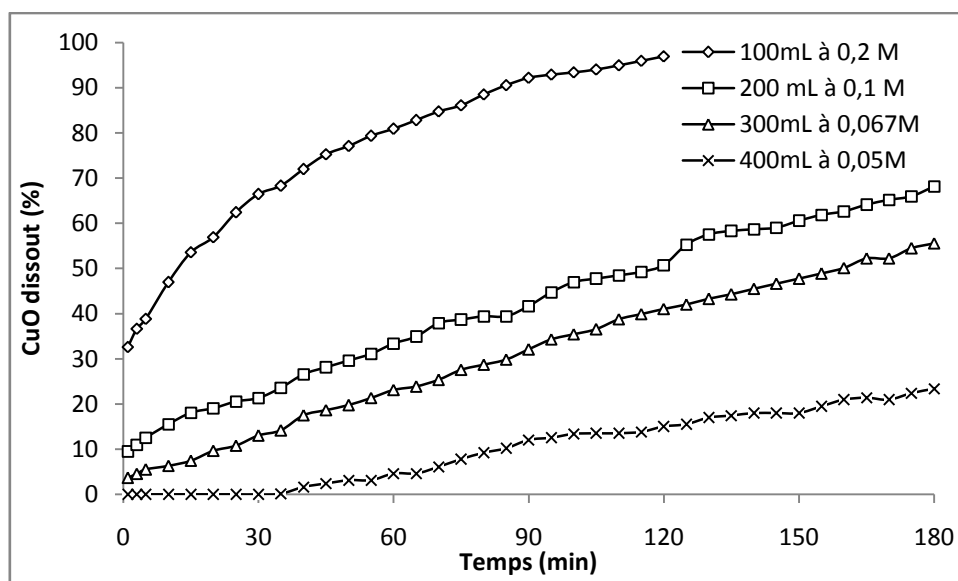


Fig. II.9: Effet du volume de la solution sur la dissolution de CuO par la glycine en milieu agité.

- Effet de la taille du barreau

Dans l'agitation magnétique, la taille du barreau peut influencer sur l'avancement d'une réaction chimique. Pour mettre en évidence cela on a testé deux longueurs de barreau différentes 2cm et 6cm avec lesquelles on a testé l'effet du volume de la solution en milieu agité (Fig. 6).

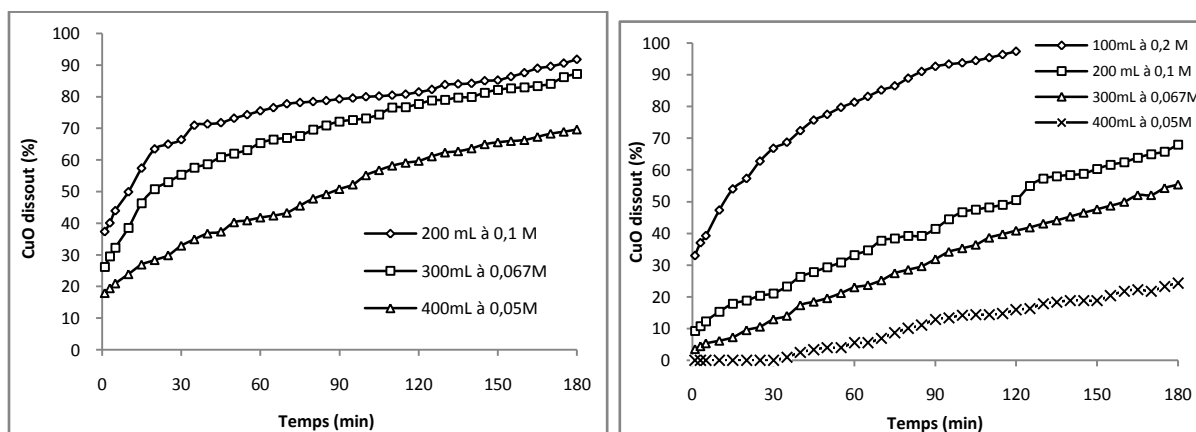


Fig. II.10 : Effet de la taille du barreau sur la dissolution de CuO par la glycine en milieu statique.

Le grand barreau évidemment donne les meilleurs résultats. En effet, avec 400mL le pourcentage de CuO dissout est passé de 26,2% avec le petit barreau à 72,5% avec le grand barreau après 180min. L'effet du volume s'estampe en présence du grand barreau où les courbes sont plus rapprochées comparé à celles obtenues avec le petit barreau.

- Agitation mécanique

Les mêmes conditions ont été utilisées soit : CuO=0,05g, 25°C, 250tr/min mais en travaillant avec un agitateur mécanique comportant 4 pales inclinées de 45°C. L'effet du volume sur la dissolution de CuO en présence de l'agitation mécanique est montré sur la figure II.11.

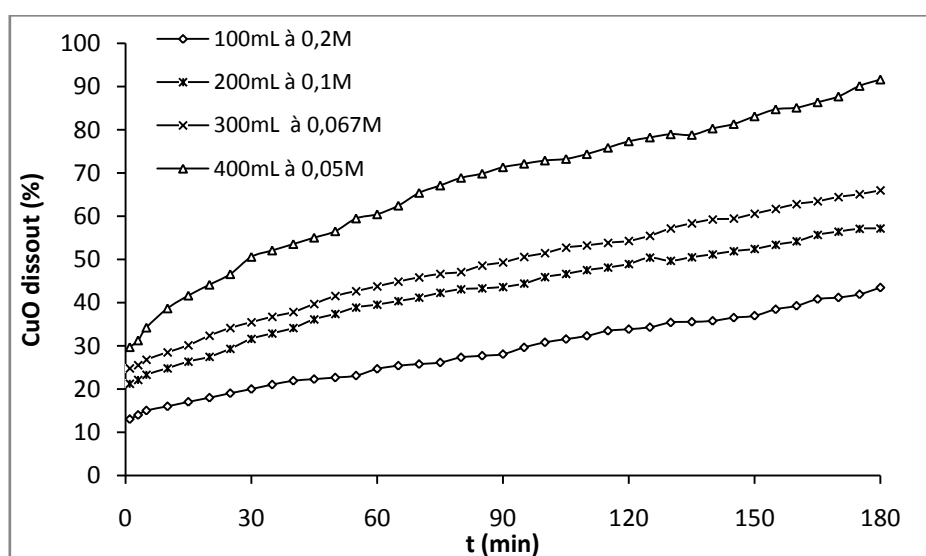


Fig. II.11 : Effet de l'agitation mécanique sur la dissolution de CuO par la glycine.

Les résultats montrent que contrairement à l'agitation magnétique, l'augmentation du volume de la solution augmente la dissolution de l'oxyde de cuivre. Il est difficile de donner des explications simplistes car les pales produisent des mouvements plus complexes (tangentiels et axiaux) du fluide à l'intérieur du réacteur qui d'après les résultats accélèrent les réactions lorsque le volume de la solution augmente. Un seul mouvement tangentiel du fluide est créé par la rotation du barreau magnétique. Sa puissance de rotation est complètement communiquée à un petit volume de fluide mais cette puissance diminue au fur et à mesure de l'augmentation du volume de la solution à faire tourner. C'est pour cela que la dissolution de CuO diminue avec l'augmentation du volume dans le cas de l'agitation magnétique.

- Effet de la disposition des pales dans le réacteur

La disposition des pales dans le réacteur à différentes hauteurs peut aussi influencer sur la vitesse de dissolution du solide. Pour vérifier cela on a placé les pales à trois hauteurs mesurées à partir du bas du réacteur: 0,7cm, 4,1cm et 7,3cm. La hauteur totale du liquide est de 8,2cm. On a réalisé les opérations dans les mêmes conditions qu'auparavant : 25°C, 250tr/min.

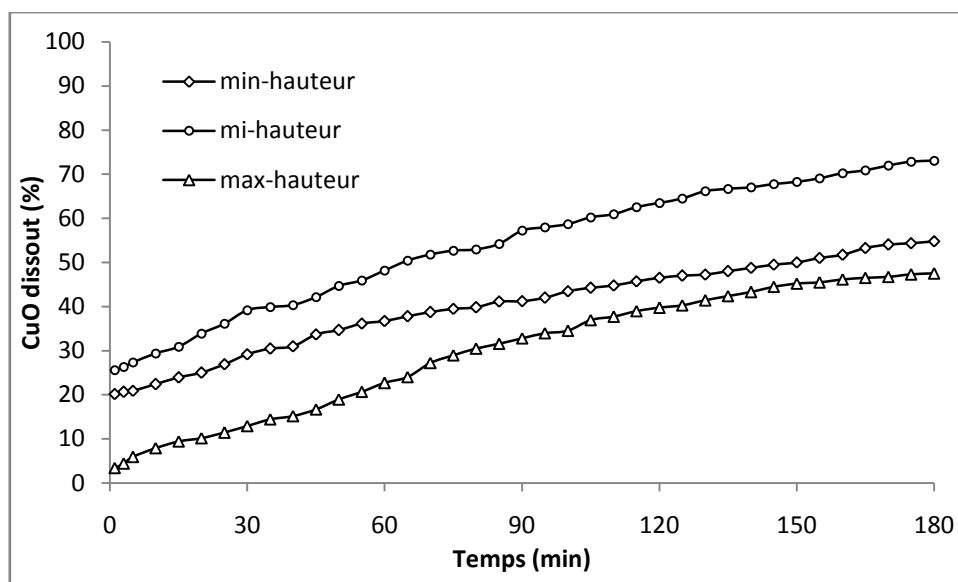


Fig. II.12 : Effet de la disposition des pales de l'agitateur mécanique dans le réacteur sur la dissolution de CuO par la glycine.

Les résultats montrent que la dissolution la plus faible (50,3%) a été obtenue lorsque les pales sont proches de la surface supérieure du liquide (hauteur maximale) suivis par ceux obtenus (57,2%) lorsque les pales sont placées très près du bas du réacteur (hauteur minimale). Les meilleurs résultats ont été obtenus à mi-hauteur enregistrant 76,7% après 180min. Il faut noter cependant que les résultats obtenus avec l'agitation magnétique restent meilleurs que ceux obtenus avec l'agitation mécanique lorsqu'ils sont comparés dans les mêmes dispositions (pales de l'agitateur mécanique touchant presque le bas du réacteur pour s'approcher des conditions du barreau magnétique) (Fig.13).

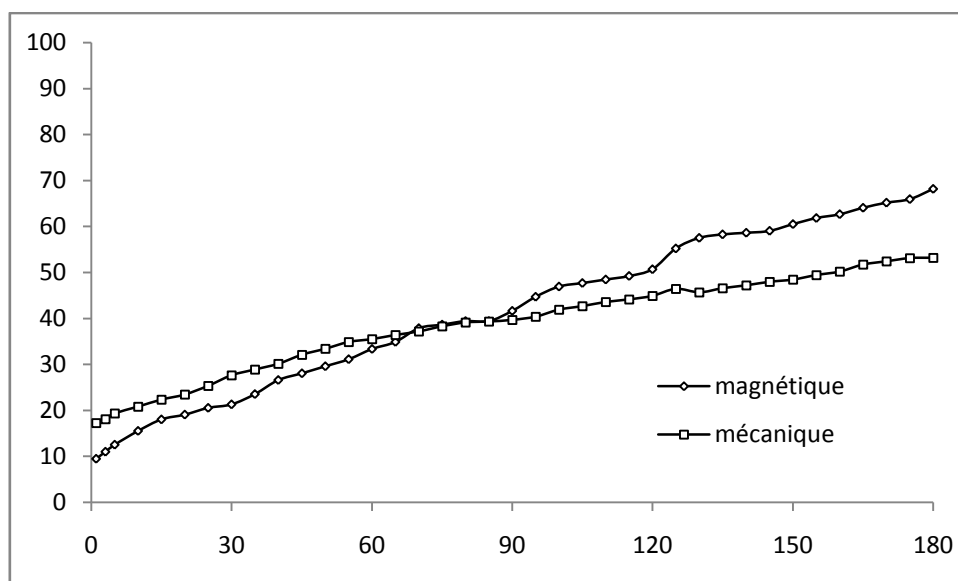


Fig. II.13 : Comparaison entre les résultats obtenus avec l'agitation magnétique et mécanique.

En effet, on a enregistré 71% avec l'agitation magnétique contre 57,2% avec l'agitation mécanique après 180min de réaction. Cette différence peut être due au fait que le barreau magnétique étant placé dans le fond du réacteur, lorsqu'il tourne il disperse les particules du solide alors qu'avec l'agitateur mécanique provoque la formation d'un tas de particules au milieu du réacteur à cause du fait que la vitesse du fluide est nulle juste au dessous des pales. Cette agglomération des particules provoque la réduction de la surface exposée au fluide et ainsi diminue la vitesse de dissolution de CuO.

En faisant une étude comparative on remarque que l'agitation mécanique favorise la dissolution par l'augmentation du volume de la solution contrairement à l'agitation magnétique. On a ainsi dissout 91,6% de CuO avec 400mL après 180min avec l'agitateur mécanique (résultat le plus élevé) et seulement 26,2% avec l'agitateur magnétique dans les mêmes conditions. A l'inverse, l'agitation magnétique favorise les petits volumes. On a en effet une dissolution totale avec 100mL obtenue après 120min (résultat le plus élevé) contre 40,5% obtenus avec l'agitation mécanique dans les mêmes conditions.

III.7. Suivi de la variation du pH au cours de la dissolution de CuO par la glycine

Le pH initial de solution de glycine contenant le NaOH est de 8,89 à 25°C. Au cours de la dissolution de CuO par cette solution, il n'y a pas véritablement de variation des valeurs du

pH, les ions OH⁻ n'intervenant probablement pas directement dans la réaction de dissolution de CuO par la glycine.

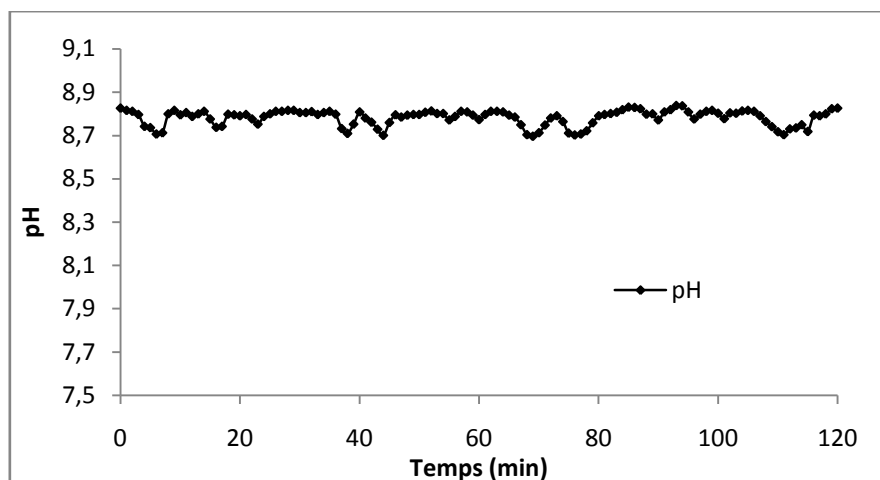


Fig. II.14 : Variation du pH de la solution au cours de la dissolution de CuO par la glycine.

III.8. Détermination de l'énergie d'activation

D'après la littérature la vitesse d'une réaction entre un solide et un liquide peut être décrite par un modèle hétérogène [6]. Ce modèle hétérogène stipule que la vitesse d'une réaction peut être contrôlée soit par la diffusion à travers le film liquide, soit par la diffusion à travers une couche de produits ou par la réaction chimique. Octave Levenspiel a donné les équations pour chaque cas cité ci-dessus. Ainsi pour une particule sphérique, non poreuse, la fraction x du solide dissout en fonction du temps t est donnée comme suit :

$$k.t = x \text{ pour le contrôle par la diffusion à travers le film liquide} \quad (4)$$

$$k.t = 1 - 3(1-x)^{2/3} + 2(1-x) \text{ pour le contrôle par diffusion à travers la couche de produits} \quad (5)$$

$$k.t = 1 - (1-x)^{1/3} \text{ pour le contrôle par la réaction chimique} \quad (6)$$

où k est la constante de vitesse (min^{-1}). La vitesse du procédé sera contrôlée par le processus le plus lent.

Le modèle de Levenspiel a été appliqué pour la dissolution de l'oxyde de cuivre par la glycine à différentes températures afin de déterminer le processus qui contrôle la réaction de dissolution ainsi que le calcul de l'énergie d'activation.

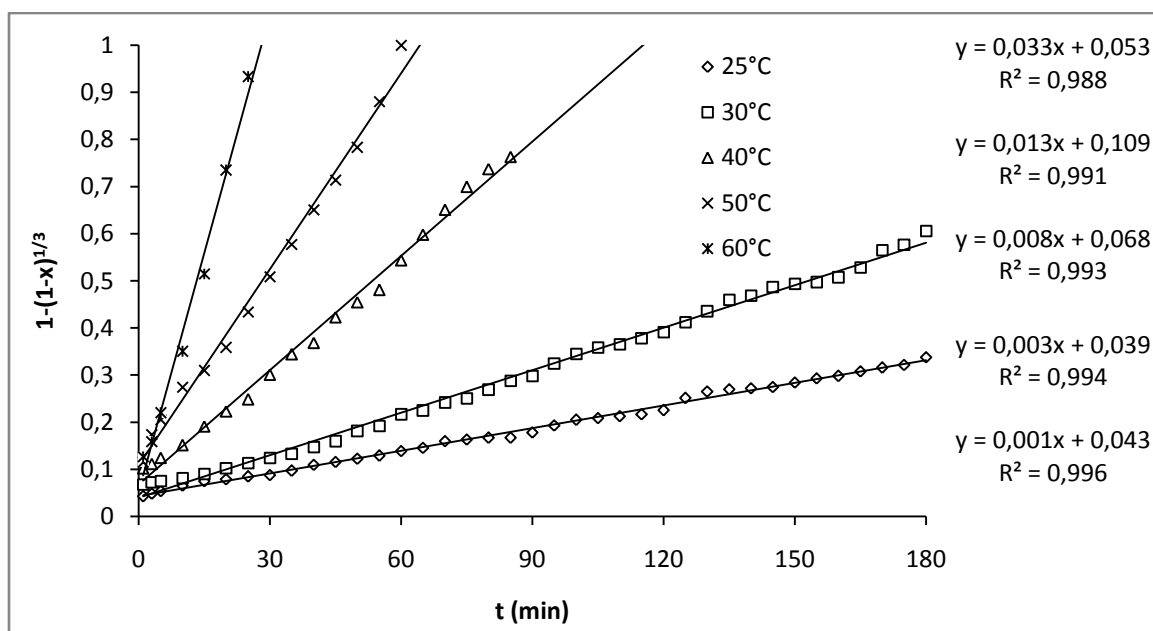


Fig. II.15: Application du modèle de Levenspiel pour la détermination du régime contrôlant la dissolution de CuO par la glycine

L'application du modèle révèle que l'équation (6) a donné des droites avec des coefficients de régression linéaires proches de 1 indiquant que la dissolution de l'oxyde de cuivre est contrôlée par la réaction chimique. Les valeurs des constantes de vitesse ont été utilisées pour calculer l'énergie d'activation en utilisant l'équation d'Arrhenius ($K=A \cdot e^{-E_a/RT}$).

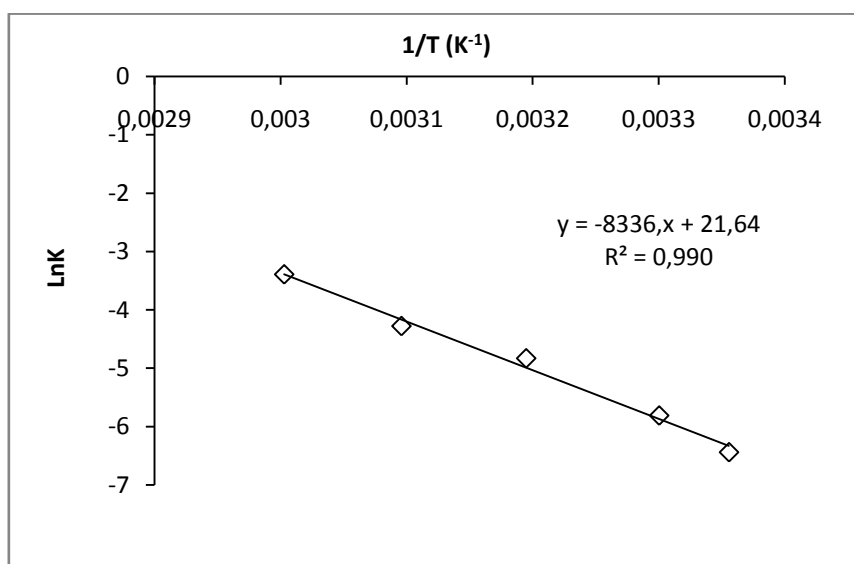


Fig. II.16 : Détermination de l'énergie d'activation de la réaction de dissolution de CuO par la glycine

Ainsi, en traçant la droite $\ln K$ en fonction de $1/T$ la pente E_a/R donnera la valeur de l'énergie d'activation de la réaction qui a été trouvée égale à $E_a=69,31\text{kJ/mole}$.

Conclusion

Les résultats obtenus montrent que la glycine peut dissoudre l'oxyde de cuivre dans des conditions modérées. Si cette réaction se produit dans l'environnement elle est susceptible de provoquer un problème de pollution des sols et des nappes phréatiques.

Références

- [1] I. Rodriguez-Torres, V. Valentin, S. Chanel, F. Lapique, *Electrochimica Acta* 46 (2000) 279-287.
- [2] M. Elena Ramos, C. Cappelli, M. Rozalen, S. Fiore, F. Javier Huertas, *American Mineralogist* 96 (2011) 768-780.
- [3] J.C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, G. Trejo, Y. Meas, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5443-5451.
- [4] M. Heydari Gharahcheshmeh, M. Heydarzadeh Sohi, *J. Appl. Electrochem.* 40 (2010) 1563-1570.
- [5] B.C. Tanda, J.J Eksteen, E.A. Oraby, *Hydrometallurgy* 167 (2017) 153-162.
- [6] O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York 1999.

Conclusion Générale

L'oxyde de cuivre peut être dissout dans des conditions modérées par la glycine. En effet, en mettant en contact 0,05g de CuO avec 200mL de glycine à 0,1M ($n_{\text{gly}}/n_{\text{CuO}}=31,85$) il y'a eu une dissolution de 71% après 180min à 25°C et 250tr/min. En diminuant le volume de la solution jusqu'à 100mL on a obtenu une dissolution totale après 120min. Il a été observé aussi que la diminution du volume de la solution en milieu statique augmente la vitesse de dissolution de CuO. En milieu mécaniquement agité, c'est l'inverse qui a été observé. On a ainsi atteint 91,7% avec 400mL après 180min de réaction alors qu'avec 100mL 43,5% ont été dissout après le même temps de réaction. D'un autre coté, le pH de la solution au cours de la dissolution de l'oxyde de cuivre par la glycine est resté pratiquement constant indiquant que les ions OH⁻ n'interviennent pas directement dans le processus de dissolution.

L'étude cinétique a été réalisée en appliquant le modèle de Levenspiel sur les résultats de la dissolution de CuO par la glycine en fonction de la température. Des droites opératoires avec des coefficients de régression linéaires proches de 1 ont été obtenues avec le contrôle par la réaction chimique. Le calcul de l'énergie d'activation a donné la valeur de 69,31kJ/mole. Ceci est corroboré par la dépendance de la réaction à la température.

Ces expériences démontrent que le contact entre la glycine et l'oxyde de cuivre s'il se produit dans la nature provoquerait un problème de pollution environnementale. Ces expériences démontrent aussi que la glycine peut être utilisée comme un agent de dissolution écologique si on veut séparer l'oxyde de cuivre d'autres minéraux, par un procédé hydrométallurgique.