

Titre: Développement d'un protocole expérimental pour l'étude cinétique et thermodynamique de la dissolution des sulfates de fer et de cobalt dans le cadre du recyclage des batteries lithium-ion
Title:

Auteur: Dyhia Ait Amer
Author:

Date: 2023

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Ait Amer, D. (2023). Développement d'un protocole expérimental pour l'étude cinétique et thermodynamique de la dissolution des sulfates de fer et de cobalt dans le cadre du recyclage des batteries lithium-ion [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/54941/>
Citation:

 **Document en libre accès dans PolyPublie**
Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/54941/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Jean-Philippe Harvey, & Julian Self
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'un protocole expérimental pour l'étude cinétique et thermodynamique de
la dissolution des sulfates de fer et de cobalt dans le cadre du recyclage des batteries
lithium-ion**

DYHIA AIT AMER

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Août 2023

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

**Développement d'un protocole expérimental pour l'étude cinétique et thermodynamique de
la dissolution des sulfates de fer et de cobalt dans le cadre du recyclage des batteries
lithium-ion**

présenté par **Dyhia AIT AMER**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Patrice CHARTRAND, président

Jean-Philippe HARVEY, membre et directeur de recherche

Julian SELF, membre et codirecteur de recherche

Christian ROBELIN, membre

REMERCIEMENTS

La conclusion de cette thèse marque non seulement l'aboutissement d'un projet académique mais aussi le reflet d'une aventure humaine, durant laquelle de nombreuses personnes ont joué un rôle essentiel.

Tout d'abord, mes sincères remerciements vont au Professeur Jean-Philippe Harvey, mon directeur de recherche. Sa sagacité, son dévouement et son enthousiasme inébranlable m'ont guidé et inspiré tout au long de ce parcours.

Je tiens également à exprimer ma gratitude au Professeur Julian Self, mon co-directeur, pour sa perspicacité, son soutien et son regard critique qui ont enrichi ce travail. Ses conseils et sa disponibilité ont été précieux à chaque étape.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres de l'équipe du CRCT (Centre for Research in Computational Thermochemistry). Collaborer avec vous a été une expérience enrichissante. Votre passion pour la recherche et votre esprit collaboratif ont fait de ce voyage scientifique une expérience unique et mémorable.

Ma famille mérite une mention toute particulière. Vous avez été mon roc, ma source d'inspiration, et mon refuge durant les moments de doute. Votre confiance en moi a été le moteur de mon engagement.

À mes amis, pour vos moments de réconfort, vos éclats de rire et vos encouragements constants : vous avez allégé le poids des jours difficiles et avez rendu cette aventure d'autant plus belle.

Enfin, à toutes les personnes qui ont croisé mon chemin et qui ont, de diverses manières, influencé cette thèse, je vous suis infiniment reconnaissant.

RÉSUMÉ

La demande en métaux constituant les cathodes des batteries Li-ion augmente à une vitesse drastique. Le recyclage de ces batteries est considéré comme une alternative très importante pour l'approvisionnement en matières premières pour leur synthèse mais aussi pour lutter contre les éventuelles fluctuations des prix ; étant donné que les concentrations des métaux de valeur (Co, Mn, Ni) à l'intérieur des batteries lithium-ion usagées dépassent celles des minerais naturels. Ce travail de recherche vise à combler une lacune existant dans les connaissances actuelles en proposant une méthodologie expérimentale rigoureuse pour l'investigation de la solubilité et des processus de dissolution des sulfates de métaux de transition, spécifiquement le sulfate de fer (FeSO_4) et le sulfate de cobalt (CoSO_4), dont les métaux les constituant sont des éléments essentiels des batteries lithium-ion (LIBs). La mise au point de cette méthodologie est essentielle pour optimiser les techniques de récupération des métaux dans l'industrie du recyclage des batteries, notamment dans le contexte des procédés de lixiviation. Notre approche expérimentale s'articule autour de l'analyse de la solubilité individuelle de ces sulfates et de la cinétique de leur dissolution dans l'eau, à différentes températures. Les valeurs déterminées pour les limites de solubilité de ces composés sont en adéquation avec celles rapportées dans la littérature existante. Bien que notre objectif initial, qui incluait l'étude de la co-dissolution et de la co-précipitation des sulfates dans différentes concentrations d'acide sulfurique, n'ait pas été totalement atteint en raison de contraintes temporelles, les résultats obtenus représentent une contribution significative à l'avancement de la recherche dans ce domaine. Notre travail établit une base solide pour les futures explorations, offrant des données de référence pour l'étude plus poussée de la dissolution de ces sulfates dans diverses conditions, et pour la compréhension et l'optimisation des processus de précipitation dans le contexte du recyclage des batteries. Par conséquent, cette étude renforce l'importance d'une approche scientifique rigoureuse pour obtenir des résultats précis et reproductibles.

ABSTRACT

There is a drastic increase in demand for the metals that are used in the synthesis of cathodes for Li-ion batteries. The recycling of these batteries is considered a very important and viable approach for supplying the raw materials needed for their synthesis, as well as for mitigating possible price fluctuations, considering that the concentrations of metals (Co, Mn, Ni) in spent lithium-ion batteries exceed those in natural ores. This research project aims to fill an existing gap in current knowledge by proposing a rigorous experimental methodology for investigating the solubility and dissolution processes of transition metal sulfates, specifically iron sulfate (FeSO_4) and cobalt sulfate (CoSO_4), their constituent metals being essential components of lithium-ion batteries (LIBs). The development of this methodology is essential to optimize metal recovery techniques in the battery recycling industry, particularly in the context of leaching processes. Our experimental approach has focused on analyzing the individual solubility of these sulfates and the kinetics of their dissolution in water, at different temperatures. The values determined for the solubility limits of these compounds are in agreement with those reported in the existing literature. Despite the fact that our initial objective, which included the study of sulfate co-dissolution and co-precipitation in different concentrations of sulfuric acid, was not fully achieved due to time constraints, the results obtained represent a significant contribution to the research progress in this field. Our work will provide a solid basis for future exploration, offering benchmark data for the further study of the dissolution of these sulfates under various conditions, and for the better insight and optimization of precipitation processes in the context of battery recycling. This study, therefore, reinforces the importance of a rigorous scientific approach to obtain accurate and reproducible results.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	iii
RÉSUMÉ.....	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIÈRES	vi
LISTE DES TABLEAUX.....	xi
LISTE DES FIGURES.....	xii
LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS	xvi
LISTE DES ANNEXES.....	xviii
CHAPITRE 1 INTRODUCTION.....	1
1.1 Contexte	1
1.2 Introduction au projet de recherche.....	3
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	5
2.1 Générateur électrochimique	5
2.2 Principe de fonctionnement des accumulateurs lithium-ion	5
2.3 Composition d'une batterie lithium-ion	6
2.3.1 Les types de cathode	7
2.3.1.1 Dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO_2)	8
2.3.1.2 Oxyde de manganèse et de lithium (LiMn_2O_4)	10
2.3.1.3 Lithium-fer-phosphate (LiFePO_4)	11
2.4 Revue sur les méthodes de recyclage des batteries Li-ion	12
2.4.1 Pré-traitement	12
2.4.1.1 Décharge.....	12
2.4.1.2 Démontage	12

2.4.2	Voie hydrométallurgique.....	12
2.4.2.1	Procédés de lixiviation chimique	14
2.5	Revue sur la dissolution, la solubilité, la précipitation et la cristallisation	15
2.5.1	Mécanismes de dissolution et solubilité des solides	16
2.5.1.1	Solubilité	16
2.5.1.2	Processus de dissolution.....	16
2.5.1.3	Facteurs influençant la dissolution et la solubilité	17
2.5.1.4	Aspects cinétiques	18
2.5.1.5	Aspects thermodynamiques.....	20
2.5.1.6	Mesure expérimentale de la solubilité.....	21
2.5.2	Mécanismes de précipitation et de cristallisation.....	22
2.5.2.1	Processus	22
2.5.2.2	Facteurs influençant le processus	22
2.5.2.3	Aspect cinétique	23
2.5.2.4	Aspect thermodynamique.....	24
2.5.2.5	Méthodes de caractérisation	25
CHAPITRE 3	OBJECTIFS DU PROJET	29
CHAPITRE 4	MÉTHODOLOGIE ET RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES	32
4.1	Expérience N°01 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : 091018BV - Contenant en verre) dans l'eau à 30°C sans agitation.	32
4.2	Expérience N°02 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : 091018 - Contenant en Plastique) dans l'eau à 30°C avec agitation.	35
4.3	Expérience N°03 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 30°C sans agitation. (Prise de 3 échantillons par la même personne pour quantifier l'erreur d'échantillonnage).	36

4.4	Expérience N°04 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 30°C avec agitation en utilisant un filtre lors de l'échantillonnage.	40
4.5	Résultats de la diffraction de rayons X et de la thermogravimétrie	45
4.5.1	Analyse DRX	45
4.5.2	Analyse thermogravimétrique	47
4.6	Expérience N°05 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 30°C – prise d'échantillons par deux personnes (Personne 1 vs. Personne 2), et Personne 1 sans filtre vs. Personne 1 avec filtre, avec agitation.	49
4.7	Expérience N°06 et N°07 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 50°C – avec et sans broyage.	52
4.8	Expérience N°08 et N°09 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) à température ambiante et à 50°C dans l'eau – ajout du sel par incrémentation.	56
4.8.1	Température ambiante – 20°C ~ 24°C	56
4.9	Analyse DRX de quelques précipités formés lors de la solubilisation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau.....	59
4.10	Expérience N°10 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) à température ambiante (21°C) dans une atmosphère neutre (barbotage d'azote gazeux – 315 mL/min).....	63
CHAPITRE 5 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL.....		66
5.1	Objectifs de la procédure.....	66
5.1.1	Mesure de solubilité des sulfates métalliques	66
5.1.1.1	Produits.....	66
5.1.1.2	Outils de caractérisation	67
5.1.1.3	Réactions de dissolution.....	67
5.1.1.4	Montage expérimental.....	68
5.2	Mode opératoire	69

5.2.1	Conditions opératoires.....	70
5.3	Procédure opérationnelle standard	70
5.3.1	Préparation de l'acide nitrique pour la dilution des échantillons	70
5.3.2	Préparation des équipements.....	72
5.3.3	Caractérisation des échantillons	73
CHAPITRE 6 RÉSULTATS ET DISCUSSION.....		74
6.1	Présentation de l'outil « Solver » de Microsoft Excel.....	74
6.2	Résultats de la dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	75
6.2.1	Cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté jusqu'à saturation à 30°C ...	75
6.2.1.1	Présentation des résultats	75
6.2.1.2	Interprétation et discussion.....	78
6.2.2	Cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté jusqu'à saturation à 50°C ...	80
6.2.2.1	Interprétation et discussion.....	82
6.2.3	Cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté jusqu'à saturation à 80°C ...	84
6.2.3.1	Interprétation et discussion.....	85
6.3	Résultats de la dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	88
6.3.1	Cinétique de dissolution du sulfate de cobalt heptahydraté jusqu'à saturation à 30°C, 50°C et 80°C	88
6.3.2	Évaluation des paramètres du modèle de Morse pour les deux systèmes de dissolution : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	92
6.4	Diagramme de solubilité de FeSO_4 et de CoSO_4 dans l'eau en fonction de la température	93
6.4.1	Diagramme de solubilité de FeSO_4 dans l'eau	93
6.4.2	Diagramme de solubilité de CoSO_4 dans l'eau	94
6.5	Energie d'activation de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	95

6.6 Analyse thermogravimétrique des précipités formés lors de la recristallisation des solutions	98
CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	103
RÉFÉRENCES.....	106
ANNEXES	115

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 Caractéristiques des accumulateurs (Savadogo, 2021)	3
Tableau 2-1 Composition chimique des batteries lithium-ion : NMC, LCO, LMO et NCA (Mossali et al., 2020).....	7
Tableau 2-2 Méthodes de synthèse des matériaux cathodiques (Bensalah & Dawood, 2016)	8
Tableau 4-1 Erreurs relatives et exactitudes de la manipulation - expériences N°03	39
Tableau 4-2 Composition des échantillons selon l'analyse DRX	47
Tableau 4-3 Pourcentage (%) de H ₂ O dans différentes formes hydratées du sulfate ferreux (WebQC, 2023)	48
Tableau 4-4 Origine des précipités passés à l'analyse DRX.....	59
Tableau 4-5 Résultats de l'analyse DRX	61
Tableau 5-1 Légendes du montage expérimental.....	69
Tableau 5-2 Conditions opératoires	70
Tableau 6-1 Comparaison des valeurs expérimentales et de la littérature pour la solubilité de FeSO ₄ dans l'eau à différentes températures	93
Tableau 6-2 Comparaison des valeurs expérimentales et de la littérature pour la solubilité de CoSO ₄ dans l'eau à différentes températures	94
Tableau 6-3 Echantillons pris pour l'analyse TG – FeSO ₄	98
Tableau 6-4 Echantillons pris pour l'analyse TG – CoSO ₄	98

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 Comparaison des densités d'énergie massique et volumique de quelques systèmes d'accumulateurs (Thackeray et al., 2000)	3
Figure 2-1 Potentiels électrochimiques rapportés au lithium métallique de quelques composés d'insertion du lithium (Jack & Jean, 2005)	6
Figure 2-2 Structure cristalline de LiCoO_2 (Materials Project).....	9
Figure 2-3 Structure cristalline de LiMn_2O_4 (Materials Project).....	10
Figure 2-4 Structure cristalline de LiFePO_4 (Materials Project)	11
Figure 4-1 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C sans agitation	33
Figure 4-2 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec agitation.....	35
Figure 4-3 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre sans agitation – moyenne des trois prises d'échantillons	37
Figure 4-4 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre sans agitation – Triplicata d'échantillons	37
Figure 4-5 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre sans agitation – sans fluctuations	38
Figure 4-6 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre et agitation	40
Figure 4-7 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre et agitation – sans les fluctuations	41
Figure 4-8 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre – avec et sans agitation ..	41
Figure 4-9 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C dans différentes conditions.....	43
Figure 4-10 Analyse DRX – Lot 091018BP	45
Figure 4-11 Analyse DRX – Lot 091018BV	45
Figure 4-12 Analyse DRX – Lot A431133	46
Figure 4-13 Résultats de l'analyse DRX des 3 lots.....	46

Figure 4-14 Résultats de la thermogravimétrie des échantillons (de 35°C à 800°C) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min	47
Figure 4-15 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 30°C avec et sans filtre – prise d'échantillons par la même personne	49
Figure 4-16 Résultats moyens de la prise d'échantillons avec et sans filtre – avec la barre d'écart	50
Figure 4-17 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 30°C sans filtre – prise d'échantillons par deux personnes différentes	51
Figure 4-18 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 50°C – avec et sans broyage.	53
Figure 4-19 (a) Solution contenant des cristaux non broyés – (b) Solution contenant des cristaux broyés	54
Figure 4-20 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à température ambiante – par incrémentation	56
Figure 4-21 Évolution de la couleur de la solution de sulfate de fer au cours du temps – Température ambiante	57
Figure 4-22 (a) couleur de la solution après 10 minutes d'expérience – (b) Dépôt formé après 35 minutes de décantation	58
Figure 4-23 Résultats de l'analyse DRX	60
Figure 4-24 Couleur de la solution après 10 min de mesure	64
Figure 4-25 Couleur de la solution après 30 min de mesure	64
Figure 4-26 Couleur de la solution après 60 minutes de mesure	64
Figure 5-1 montage expérimental (voir Tableau 5-1 pour les légendes)	68
Figure 6-1 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C	78
Figure 6-2 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C – avec la moyenne de solubilité calculée	79
Figure 6-3 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C	81

Figure 6-4 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C – avec la moyenne de solubilité calculée	81
Figure 6-5 Précipitation des cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 360 minutes	82
Figure 6-6 Précipitation des cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 23 heures	83
Figure 6-7 (a) et (b) Cristaux obtenus de la précipitation de la solution – (c) cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial (utilisé comme réactif)	83
Figure 6-8 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C	84
Figure 6-9 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C – avec la moyenne de solubilité calculée	84
Figure 6-10 (a) État de la solution lors de l'ajout de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – (b) État de la solution après 30 minutes – (c) Après 60 minutes (d) Après 25 heures	87
Figure 6-11 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C	88
Figure 6-12 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C – avec la moyenne de solubilité calculée	89
Figure 6-13 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C	89
Figure 6-14 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C – avec la moyenne de solubilité calculée	90
Figure 6-15 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C	90
Figure 6-16 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C – avec la moyenne de solubilité calculée	91
Figure 6-17 Diagramme de solubilité de FeSO_4 dans l'eau en fonction de la température	94
Figure 6-18 Diagramme de solubilité de CoSO_4 dans l'eau en fonction de la température	95
Figure 6-19 Courbe de la constante de vitesse de dissolution $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	96
Figure 6-20 Courbe de la constante de vitesse de dissolution $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) – $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	96

Figure 6-21 Résultats de l'ATG (de 25°C à 650°C) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min – FeSO ₄	99
Figure 6-22 Résultats de l'ATG (de 25°C à 750°C) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min – CoSO ₄	99
Figure 6-23 (a) Représente l'échantillon 06062350C – (b) Représente l'échantillon A0446928100	
Figure 6-24 Échantillon 280423 – Cristaux issus de la solution saturée à 30°C lors de la précipitation au cours du refroidissement à température ambiante	101

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Al	Aluminium
ATG	Analyse Thermogravimétrique
BL	Butyrolactone
CATL	Contemporary Amperex Technology Co., Limited
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
CRC	Chemical Rubber Company
DMC	Dimethyl Carbonate
DME	Dimethoxyethane
DRX	Diffraction de Rayons X
DTA	Differential Thermal Analysis
EC	Ethylene Carbonate
Fe	Fer
HOT	Highly Optimized Tolerance
ICP	Inductively Coupled Plasma
LCO	Lithium Cobalt Oxide
LFP	Lithium Iron Phosphate
LIB	Batterie Lithium-Ion
LMO	Lithium Manganese Oxide
MH	Métal Hydrure
Mn	Manganèse
MS	Mass Spectroscopy
NCA	Nickel Cobalt Aluminum
Ni	Nickel
NMC	Nickel Manganese Oxide
OES	Optical Emission Spectroscopy
Pb	Plomb
PC	Propylene Carbonate
PE	Polyéthylène
PP	Polypropylène

PVDF	Polyvinylidene difluoride
SAA	Spectroscopie d’Absorption Atomique
SAAF	Spectroscopie d’Absorption Atomique à Flamme
SOP	Standard Operating Procedure
TEI	Transports électriques et intelligents
TG	Thermogravimétrie
THF	Tetrahydrofuran
UV	Ultraviolet Visible

LISTE DES ANNEXES

Annexe A	Demi-équations et réactions globales des processus charge-décharge des LIB	115
Annexe B	Méthodes de synthèse des cathodes	117
Annexe C	Images supplémentaires des échantillons passés à l'ATG – section 6.6.....	120
Annexe D	Processus de recyclage par voie hydrométallurgique	121

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

1.1 Contexte

Durant les dernières décennies, le marché de l'électronique a connu une croissance exponentielle en termes de téléphones cellulaires et d'ordinateurs portables, de même que le marché automobile en termes de véhicules électriques ; des équipements autonomes qui nécessitent des accumulateurs offrant des densités d'énergie très élevées mais avec des masses et tailles toujours plus faibles pour satisfaire le côté ergonomique. Parmi tous les systèmes d'accumulateurs qui existent : lithium-ion, plomb-acide, nickel cadmium et nickel-hydrure métallique, les LIBs (*Lithium-ion Batteries*) sont les favoris pour ce type d'applications car elles fournissent la densité d'énergie la plus élevée comme le montre la Figure 1-1 (Nazri & Pistoia, 2008) et le Tableau 1-1 (Savadogo, 2021).

La première batterie rechargeable à base de lithium, opérant à 2,5 volts, a vu le jour dans les années 1970 grâce à Stan Whittingham. La cathode était à base de disulfure de titane, qui est un assemblage composé de plusieurs couches pour permettre aux ions lithium de se déplacer facilement ; le principe de fonctionnement de la batterie est basé sur ces déplacements ioniques, tandis que l'anode était à base de lithium métallique. Quelque temps plus tard, John Goodenough et son équipe à l'Université d'Oxford ont mis au point une nouvelle cathode produisant 4 Volts. Cette cathode est celle qui va révolutionner le monde des batteries tout au long des années à venir. Le sulfure métallique de Stan a été remplacé par un oxyde de métal, produisant ainsi un potentiel 1,6 fois plus élevé (Jansen, 2019). Cette batterie qui est composée d'une anode à base de lithium métallique et qui a connu un succès durant les années 1980, a été remise en question compte tenu des dangers d'explosion causés par un court-circuit dû à la formation de dendrites au niveau de l'interface électrolyte solide (Luo et al., 2021). Akira Yoshio a apporté sa pierre à l'édifice en découvrant que le coke de pétrole pourrait potentiellement remplacer le lithium métallique, qui contrairement à ce dernier, ne montre aucun signe de formation de dendrite et qui, de plus, a une caractéristique qui permet la bonne diffusion des ions Li^+ (Jansen, 2019).

CATL, le plus grand producteur de batteries au monde, prévoit investir 2 milliards de dollars dans la recherche et la production de batteries en Europe au cours des prochaines années. L'entreprise chinoise affirme qu'elle produira à une échelle qui rivalisera avec la *Gigafactory 1* de Tesla dans

le Nevada qui fabrique suffisamment de batteries pour environ 200 000 véhicules électriques par an ("Electric aspirations," 2020).

Au Québec, le responsable des transports électriques, Propulsion Québec, met en place le projet « Ambition TEI 2030 » qui s'identifie comme étant un plan d'accélération qui fera du Québec un leader mondial des transports électriques et intelligents d'ici 2030.

Ceci entraînera une arrivée massive des batteries en fin de vie d'ici quelques années. Par conséquent cela exercera une pression sur les acteurs de la chaîne de valeur des batteries et les réserves de matières premières utilisées dans leur fabrication en plus de hausser le prix des métaux. Le recyclage des batteries est considéré comme une alternative importante pour diminuer les risques associés à l'approvisionnement des matières premières et aux fluctuations des prix.

Une gestion responsable et optimale de ces dernières est considérée comme un défi environnemental à relever. Propulsion Québec envisage une étude approfondie sur les enjeux de la collecte et le recyclage des batteries lithium-ion en fin de vie.

Le recyclage des batteries consiste à séparer les différents matériaux constituant celles-ci, particulièrement les métaux entrant dans leur composition dont l'impact est directement lié au processus d'extraction, afin de les réutiliser dans différentes applications.

Le recyclage des batteries lithium-ion est encore peu développé, mais fait l'objet d'un intérêt croissant. La recherche et développement s'oriente davantage vers le procédé de recyclage hydrométallurgique puisque celui-ci est reconnu pour offrir un meilleur taux de récupération avec une pureté relativement élevée (Mossali et al., 2020). Au Canada, la compagnie *Retriev Technologies* basée en Colombie Britannique est la seule entreprise qui recycle les batteries Li-ion depuis plus de 20 ans (Recyc-Québec, 2019). Par ailleurs, le gouvernement québécois a investi 22,5 millions de dollars en 2022 pour la construction du premier centre de recyclage au Québec. Il s'agit de *Recyclage Lithion* qui prétend pouvoir traiter 7500 tonnes de batteries d'ici la fin de l'année 2023. Avec son procédé hydrométallurgique mis au point, l'entreprise pourra récupérer 95% des composants des batteries Li-ion avec une pureté des produits récupérés pouvant aller jusqu'à 99,98%. Des réactifs avec un grade élevé, similaires aux produits miniers, qui peuvent être réutilisés dans l'industrie de production des batteries (Dirat, 2022).

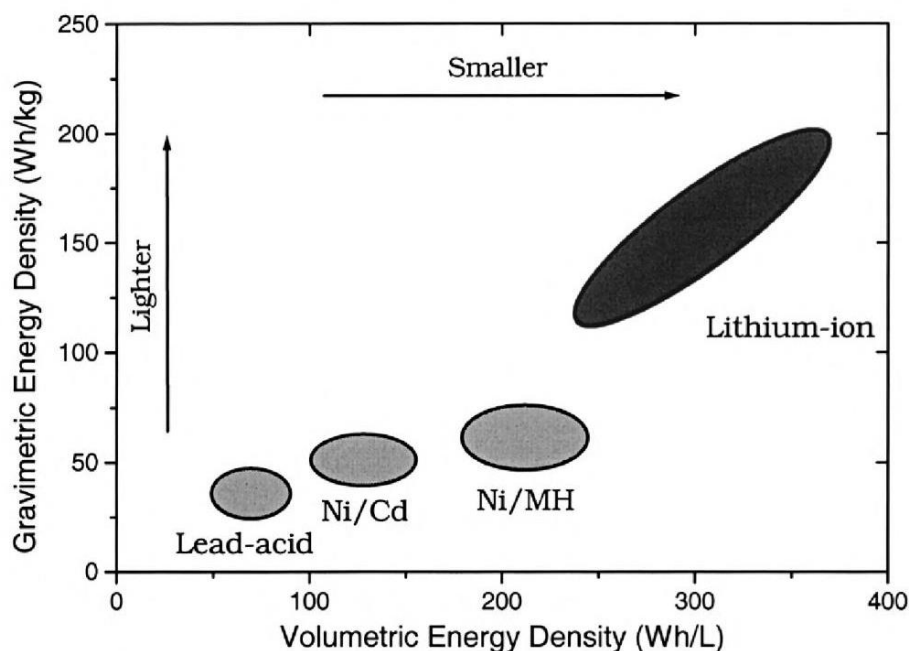


Figure 1-1 Comparaison des densités d'énergie massique et volumique de quelques systèmes d'accumulateurs (Thackeray et al., 2000)

Tableau 1-1 Caractéristiques des accumulateurs (Savadogo, 2021)

Type de batterie	Coût (\$/Wh)	Densité d'énergie (Wh/kg)	Nombre de cycles	Autodécharge (par mois)	Tension (V)	Temps de recharge (heure)
NiMH	2,75	30-80	500-1000	25%-30%	1,2	2-4
NiCd	1,25-2,50	40-60	1500	10%-20%	1,25	1
Pb-acide	5,00-8,00	30-40	600-800	5%-20%	2,1	8-16
Li-ion	2,80-5,00	100-170	1200	5%-10%	3,5	2-4

1.2 Introduction au projet de recherche

Le recyclage des batteries est considéré comme une alternative cruciale pour atténuer ces problèmes économiques et environnementaux, en séparant et en réutilisant les matériaux de valeur contenus dans les batteries, notamment les métaux. Cependant, malgré l'intérêt croissant pour le recyclage des batteries lithium-ion, le domaine reste largement sous-développé et les procédés actuels ne permettent pas une récupération optimale de ces métaux.

Notre travail de recherche s'inscrit dans ce contexte, avec l'objectif de contribuer à l'amélioration des techniques de récupération des métaux dans l'industrie du recyclage des batteries. Nous nous

concentrons sur une étude fondamentale des processus de dissolution, de solubilité et de précipitation des sulfates métalliques (Co, Mn et Ni), qui sont des composants essentiels pour la production des cathodes des LIBs.

La caractérisation expérimentale des mécanismes de dissolution et de précipitation des cristaux revêt une importance fondamentale dans le cadre industriel. L'étude de ces dynamiques permet en effet de comprendre les transformations de phase qui s'opèrent dans les matériaux, avec des implications directes sur la performance et l'efficacité des processus industriels. Elle peut fournir des données essentielles pour l'optimisation de ces processus. (Hefter & Tomkins, 2003).

Par conséquent, notre approche consiste à développer un protocole expérimental pour examiner la dissolution de ces sulfates dans l'eau, et éventuellement dans différentes concentrations d'acide sulfurique. Nous avons commencé par étudier la dissolution des sulfates de fer et de cobalt, individuellement, dans l'eau, pour comprendre les mécanismes fondamentaux qui régissent ce processus. Nous avons également prévu d'étudier la dissolution et la coprécipitation des sulfates métalliques dans l'acide sulfurique, un environnement couramment utilisé dans les procédés de lixiviation, mais ces études n'ont pas pu être réalisées en raison de contraintes de temps et de logistique.

CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE

2.1 Générateur électrochimique

Un générateur électrochimique est un dispositif qui permet de stocker ou de restituer une énergie électrique obtenue à partir d'une transformation d'énergie chimique à travers des réactions d'oxydoréduction électrochimiques, réversibles ou non. Ceci permettra alors d'avoir accès à une source d'énergie autonome utilisée dans diverses applications telles que les véhicules électriques ou le stockage d'énergie à grande échelle. Les générateurs électrochimiques sont classifiés selon trois grandes catégories : les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles (Mayé, 2010).

- Une pile (*primary battery* en anglais) est un générateur électrochimique qui est conçu pour un usage unique. Les réactions électrochimiques sont irréversibles.
- Un accumulateur (*secondary battery*) est conçu pour supporter de nombreux cycles de charge/décharge. Les réactions électrochimiques sont réversibles, la charge permet de reconstituer les réactifs de départ lorsque ceux-ci arrivent à épuisement lors de la décharge.
- Une pile à combustible est un générateur électrochimique qui produit une énergie électrique à la place d'une chaleur à partir d'un combustible qui est « brûlé » suivant une réaction d'oxydoréduction (Larminie et al., 2003).

2.2 Principe de fonctionnement des accumulateurs lithium-ion

Lors d'un cycle charge/décharge, un accumulateur lithium-ion met en jeu des ions Li^+ qui sont mis dans une insertion/extraction réversible vers une matrice hôte, à travers un électrolyte. Ce processus est accompagné par une réaction d'oxydoréduction aux électrodes et d'un mouvement électronique dans le circuit externe, générant ainsi de l'électricité à une tension et une durée déterminées. (Nazri & Pistoia, 2008).

Les ions Li^+ à potentiel chimique élevé se déplacent de l'anode vers la cathode où ils sont logés à un potentiel chimique faible. Le voltage à circuit-ouvert (V_{co}) obtenu à partir d'une telle batterie est donné par l'équation suivante, où $(\mu_{\text{Li(c)}})$ et $(\mu_{\text{Li(a)}})$, représentent le potentiel chimique du lithium cathodique et anodique ; et où z et e représentent l'état d'oxydation et la charge d'un électron, respectivement :

$$V_{co} = - \frac{\mu_{Li(c)} - \mu_{Li(a)}}{ze} \quad (1)$$

L'efficacité d'une cathode repose essentiellement sur le processus d'intercalation ou d'insertion du lithium dans les structures cristallines telles que Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 et $Li_xMn_2O_4$ avec une capacité d'accueillir et de libérer une grande quantité d'ions Li^+ , jouant un rôle primordial sur la détermination de la capacité de l'accumulateur (Aydinol & Ceder, 1997).

On retrouve plusieurs oxydes de métaux de transition sous différentes formes cristallines permettant d'accueillir les ions Li^+ . La Figure 2-1 résume les intervalles de potentiels électrochimiques de quelques composés d'insertion par rapport au lithium métallique.

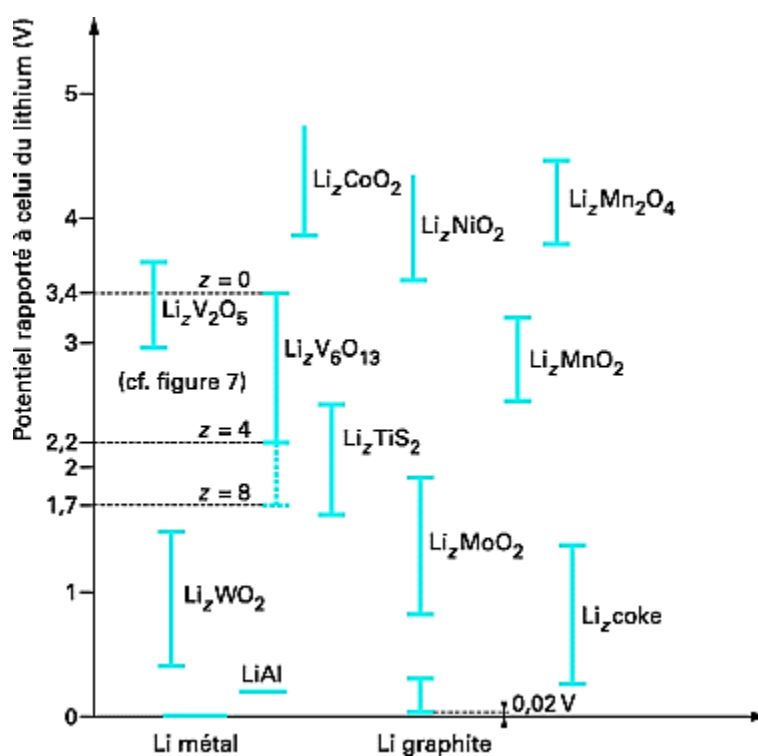


Figure 2-1 Potentiels électrochimiques rapportés au lithium métallique de quelques composés d'insertion du lithium (Jack & Jean, 2005)

2.3 Composition d'une batterie lithium-ion

Les LIBs sont généralement composées d'une cathode, d'une anode, d'un électrolyte, d'un séparateur, d'une enveloppe extérieure et d'autres composants. La masse exacte et la composition chimique de chaque composant varient en fonction du fabricant et du type de batterie. Une LIB

typique contient 25-30% de cathode, 15-25% d'anode, 10-15% d'électrolyte et 4-10% de séparateur (Mossali et al., 2020).

On distingue plusieurs types de batteries classées selon la nature de la cathode : $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC), LiCoO_2 (LCO), LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 (LFP) et $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA). La composition élémentaire des matériaux constituant la cathode, l'anode, le séparateur ainsi que l'enveloppe extérieure, est présentée dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 Composition chimique des batteries lithium-ion : NMC, LCO, LMO et NCA
(Mossali et al., 2020)

Composants de la cellule		Composition Chimique	%massique
Cathode			25-30
	Aluminium	Al Collecteur de courant	5-8
	Liant	PVDF	1-2
	Oxyde métallique		
		Li	1.5-7
		Co LCO	5-20
		Ni LNO-NCA	5-10
		Mn LMO-NMC	5
Séparateur en polymère	PP ou PE microporeux		4-10
Électrolyte			10-15
	Sels de lithium	LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4	
	Solvants organiques	DMC-EC, PC-DME, BL-THF	
Anode			15-20
	Cuivre	Cu Collecteur de courant	8-10
	Liant	PVDF	1-2
Graphite			15-17
Boîtier extérieur		Alliage Fe-Ni	20-26
		Al	10

2.3.1 Les types de cathode

Le LiCoO_2 a longtemps été le composé d'intercalation le plus utilisé pour l'électrode positive. Le cobalt est un élément qui est considéré comme critique aujourd'hui (Jung et al., 2021), cela a motivé la communauté scientifique à se diriger vers d'autres alternatives tel que LiMn_2O_4 . Avec une capacité spécifique (120 mAh/g) inférieure à celle du LCO (140 mAh/g) mais exempt de cobalt,

elle est disponible à un prix inférieur et surtout moins nuisible pour l'environnement par rapport au LCO (Karra et al., 2021).

La cathode compte parmi les composantes essentielles qui contribuent à la performance d'une LIB ; le traitement des matériaux cathodiques coûte 50% du prix d'une batterie. Bien que les autres éléments aient une grande importance, tous les efforts sont concentrés sur la meilleure façon permettant d'obtenir les meilleurs matériaux cathodiques ayant des caractéristiques électrochimiques supérieures afin de faciliter l'extraction des ions Li^+ de la cathode, dans le but d'augmenter sa capacité de stockage (Daniel et al., 2014).

La méthode de synthèse des matériaux cathodiques définit les caractéristiques électrochimiques indispensables à une cathode et influençant les performances d'une batterie, telles que : les propriétés morphologiques, la cyclabilité, la décharge initiale ainsi que le taux de rétention de la capacité (Bensalah & Dawood, 2016).

Par conséquent, le choix de la méthode de production de ces matériaux est crucial. On retrouve dans le Tableau 2-2 les méthodes utilisées à l'échelle du laboratoire mais aussi celles qui sont extensibles à l'échelle commerciale.

Tableau 2-2 Méthodes de synthèse des matériaux cathodiques (Bensalah & Dawood, 2016)

Méthodes de synthèse	
Échelle du laboratoire	Extensible à l'échelle commerciale
Synthèse hydrothermale	Procédé de combustion
Synthèse solvothermale	Sol-gel
État solide	Co-précipitation
Pyrolyse par pulvérisation	Procédé de mécanosynthèse
Séchage en émulsion	

2.3.1.1 Dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO_2)

2.3.1.1.1 Structure

Le LiCoO_2 utilisé dans les cathodes des batteries lithium-ion présente une structure en couche de type $\alpha\text{-NaFeO}_2$. Les atomes d'oxygène sont disposés dans une structure cubique compacte et les ions Li^+ et Co^{3+} sont ordonnés dans des plans alternés (111) du groupe spatial R-3m avec les paramètres de maille $a = b = 2,816 \text{ \AA}$ et $c = 14,08 \text{ \AA}$ (Lyu et al., 2021). Cette structure en couche

permet d'avoir une déficience en lithium sous la forme $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ pendant le processus charge/décharge. L'extraction du lithium à partir de LiCoO_2 s'accompagne de l'oxydation du cobalt de Co^{3+} en Co^{4+} pendant la charge et de sa réduction de Co^{4+} en Co^{3+} pendant le processus de décharge (Jankovský et al., 2016). C'est donc le couple ($\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$) de l'ion libre en solution qui détermine le potentiel électrochimique du système. Rapporté à l'électrode de lithium, il est de l'ordre de 4,2V pour le couple ($\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$) associé à la décharge, tandis qu'il est de l'ordre de 4,42 pour le couple ($\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$) associé à la charge (Marie-Liesse, 2009).

La capacité théorique du dioxyde de cobalt et de lithium est de 274 mAh/g, mais afin de répondre à l'exigence de la stabilité des cycles au niveau industriel, il est généralement soumis à des cycles avec une capacité limitée à 155 - 165 mAh/g et une tension de coupure de 4,35V par rapport au Li/Li^+ (Kalluri et al., 2017).

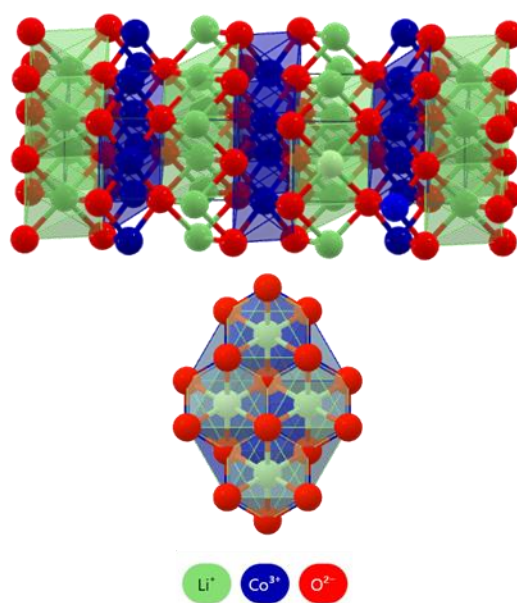


Figure 2-2 Structure cristalline de LiCoO_2 (Materials Project)

2.3.1.2 Oxyde de manganèse et de lithium (LiMn_2O_4)

2.3.1.2.1 Structure

La structure cristalline de LiMn_2O_4 est caractérisée par une organisation en spinelle cubique. Les ions $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ sont logés dans des sites octaédriques 16d du réseau cubique très dense d'oxygène, tandis que les ions Li^+ occupent les sites tétraédriques 8a, conformément au groupe d'espace 227. La migration des ions Li^+ se fait dans toutes les directions à travers les sites octaédriques adjacents (16c), permettant ainsi une diffusion tridimensionnelle (Wakihara, 2001). Il est possible d'extraire la quasi-totalité du lithium présent sur les sites tétraédriques entraînant ainsi la formation d'une nouvelle phase appelée $\lambda\text{-MnO}_2$. Cette transformation peut être réalisée sans altérer la structure cristalline initiale du matériau, offrant ainsi une voie prometteuse pour améliorer la capacité de stockage du lithium dans les batteries (Hunter, 1981).

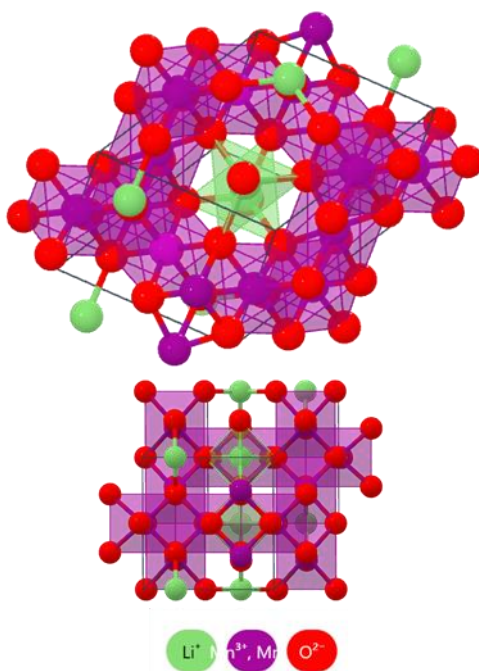


Figure 2-3 Structure cristalline de LiMn_2O_4 (Materials Project)

2.3.1.3 Lithium-fer-phosphate (LiFePO₄)

2.3.1.3.1 Structure

LiFePO₄ présente une structure olivine orthorhombique où les atomes de lithium et de fer occupent des sites octaédriques et les atomes de phosphore occupent des sites tétraédriques avec une structure hexagonale distordue à empilement serré (Salah et al., 2006). Les couches de FeO₆ octaédrique sont partagées en coin dans le plan (b c) qui correspond aux plans (110) et les chaînes linéaires de LiO₆ octaédrique sont partagées en bord dans une direction parallèle à l'axe b, soit le plan (010). Ces chaînes sont reliées par des tétraèdres de phosphate partagés sur les bords et les coins, ce qui engendre une structure tridimensionnelle stable. Les paramètres de la maille cristalline sont $a = 10,33 \text{ \AA}$, $b = 6,01 \text{ \AA}$, $c = 4,69 \text{ \AA}$ et $V = 291,2 \text{ \AA}^3$ (Padhi et al., 1997).

Lorsque les ions Li⁺ sont extraits du matériau LiFePO₄ lors de la dé-lithiation, cela conduit à la formation de FePO₄ sans modifier la structure olivine. Le potentiel électrochimique du système est déterminé par le couple (Fe³⁺/Fe²⁺), qui s'élève à 3,5V rapporté à l'électrode de lithium. Bien que sa capacité théorique soit de 170 mAh/g, le LiFePO₄ ne peut pas atteindre cette capacité en raison de sa faible conductivité électronique intrinsèque ainsi que le faible taux de diffusion des ions Li⁺ dans le matériau (Islam et al., 2005).

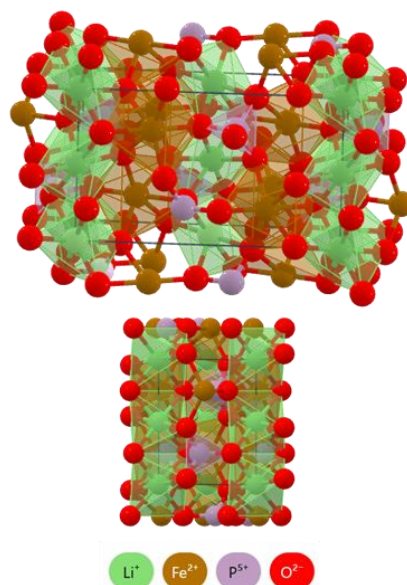


Figure 2-4 Structure cristalline de LiFePO₄ (Materials Project)

2.4 Revue sur les méthodes de recyclage des batteries Li-ion

Le domaine de recherche sur le recyclage des batteries lithium-ion est en constante expansion, avec une multiplication des méthodes utilisées. Des recherches sont actuellement menées afin d'améliorer ces méthodes dans le but de maximiser le taux de récupération et d'obtenir une pureté optimale des métaux de valeur tels que le cobalt (Co), le manganèse (Mn) et le nickel (Ni). Le processus de recyclage implique plusieurs étapes essentielles, qui seront définies ci-dessous.

2.4.1 Pré-traitement

Le prétraitement des batteries implique deux étapes cruciales : la décharge et le démontage.

2.4.1.1 Décharge

Afin de minimiser les risques lors du processus de démontage, plusieurs méthodes ont été évaluées pour décharger les batteries. Les entreprises de recyclage choisissent leurs méthodes selon l'efficacité mais aussi selon le coût relatif à l'opération. On note la méthode cryogénique sous vide en utilisant l'azote liquide ou un gaz inerte, mais elle s'avère onéreuse et nécessite des équipements supplémentaires (Ojanen et al., 2018). D'autres méthodes sont aussi utilisées telles que : le pré-traitement thermique et les bains à base d'eau salée où le NaCl a démontré le meilleur profil de décharge comparé au $MgSO_4$ et au Na_2S . Néanmoins, cette dernière reste l'approche la plus utilisée dans l'industrie de par son adaptabilité et son aspect sécuritaire pour la stabilisation de divers types de batteries (Jin et al., 2022).

2.4.1.2 Démontage

Le désassemblage des batteries implique un processus de prétraitement mécanique et thermique. Le prétraitement mécanique est réalisé dans le but de séparer tous les composants métalliques (le boîtier, les feuilles d'aluminium et de cuivre) de la matière active cathodique et anodique, communément appelée "matière noire".

2.4.2 Voie hydrométallurgique

Il existe des technologies hydrométallurgiques très variées pour le recyclage des matériaux cathodiques issus des batteries lithium-ion. Tous les métaux à haute valeur (cobalt, manganèse, nickel, aluminium et lithium) peuvent être extraits à travers la lixiviation chimique. Plusieurs

investigations et recherches ont conduit à la sélection de produits chimiques ainsi que des conditions opératoires permettant une récupération maximale de ces métaux. Parmi ces produits de lixiviation on retrouve : l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide nitrique (HNO_3), l'acide chlorhydrique (HCl), l'oxalate ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_2$), l'acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), l'acide ascorbique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) et l'acide phosphorique (H_3PO_4).

Dans le cadre d'une approche hydrométallurgique pour le traitement des matériaux de cathodes de batteries au lithium, le processus se déroule en plusieurs étapes distinctes, telles que décrites par (Hu et al., 2017), (voir Annexe D pour plus de détails).

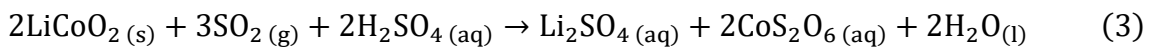
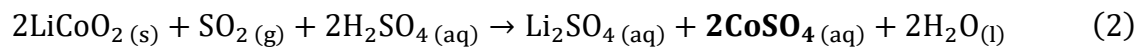
- 1- L'opération initiale est une lixiviation alcaline réalisée à l'aide d'une solution de 1M NaOH, qui permet de séparer l'aluminium.
- 2- Les résidus issus de la lixiviation alcaline, essentiellement composés de poudre de matériaux de cathode, sont ensuite soumis à un traitement thermique à 650°C pendant une durée de trois heures
- 3- Suite à cette torréfaction, le matériau est lixivié dans de l'eau carbonatée pendant deux heures. Cette étape conduit à la formation de deux produits :
 - Un filtrat de LiHCO_3 , qui est ensuite évaporé à 100°C pendant 30 minutes pour permettre la récupération du lithium sous forme de Li_2CO_3 .
 - Un résidu enrichi en métaux précieux.
- 4- Ce résidu est à son tour lixivié avec une solution de H_2SO_4 3M à 85°C pendant trois heures. Le filtrat obtenu contient des solutions aqueuses mixtes de cobalt (Co), de nickel (Ni), et de manganèse (Mn). Ces solutions subissent un processus de purification suivi d'une extraction par solvant pour permettre une séparation sélective des métaux. Les produits finaux de cette étape sont des solutions aqueuses de NiSO_4 , de CoSO_4 et de MnSO_4 .
- 5- Enfin, ces solutions subissent une étape d'évaporation pour permettre la récupération des métaux sous forme de sulfates hydratés : $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

2.4.2.1 Procédés de lixiviation chimique

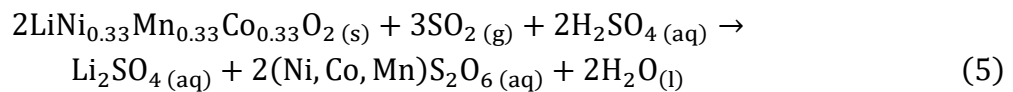
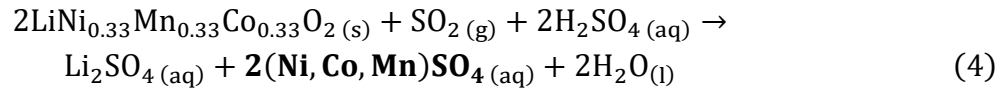
Notre intérêt se porte principalement sur le procédé de lixiviation. Diverses techniques ont été développées. Dans cette partie, nous allons explorer deux approches distinctes qui se sont révélées prometteuses dans l'extraction et la récupération des métaux à partir des matériaux cathodiques.

La première approche, mise au point par (Chow et al., 2019) implique l'utilisation de H_2SO_4 comme agent de lixiviation et SO_2 comme agent réducteur. Cette technique a permis l'extraction quasi-totale de Li, Co, Mn, Ni et Al.

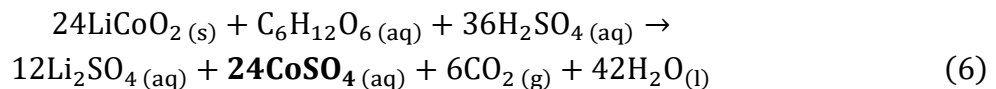
Pour LiCoO_2 :



Pour $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$:



Une autre approche développée par (Granata et al., 2012) et (Furlani et al., 2006), implique l'utilisation du glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) comme agent réducteur en conjonction avec la lixiviation par l'acide sulfurique. La lixiviation de LiCoO_2 par cette méthode produit des sulfates de cobalt et de lithium suivant la réaction chimique :



Les résultats obtenus par ces différentes méthodes se caractérisent principalement par la production de sulfates métalliques, spécifiquement $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{SO}_4$ et $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{SO}_4$. Plus précisément, dans le contexte du traitement des cathodes NMC (Nickel, Manganèse, Cobalt), ces sulfates métalliques sont qualifiés de "sulfates mixtes" en raison de la présence conjointe de plusieurs métaux dans leur composition chimique.

La solution contenant ces ions métalliques peut être traitée par le biais de la précipitation afin de les séparer sélectivement de la solution sous forme d'hydroxydes, en se basant sur la différence de leurs solubilités à des valeurs de pH spécifiques (Jung et al., 2021).

La méthode d'extraction par solvant en produisant des sulfates hydratés décrite par (Hu et al., 2017) s'avère aussi pertinente.

La cristallisation est aussi employée par (Ferreira et al., 2009) pour récupérer le cobalt sous forme de cristaux de $\text{CoSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. A cet effet, la solution de lixiviation a été soumise à différents pourcentage d'évaporation. Une corrélation entre des taux d'évaporation élevés (90% d'eau évaporée) et des taux de cristallisation du cobalt a été observée. Cependant, il faut noter qu'à ces hauts niveaux d'évaporation, la contamination par d'autres métaux tels que l'aluminium (Al) et le lithium (Li) est également élevée.

Dans ce domaine particulier, la précipitation et la coprécipitation des sulfates métalliques suscitent des questionnements persistants tant dans la recherche que dans l'industrie. Ces processus sont cruciaux pour l'obtention de ces métaux dans un état de pureté suffisamment élevé pour être réutilisés dans la fabrication de nouvelles batteries. Cependant, l'industrie et la communauté scientifique reconnaissent l'existence d'un fossé dans la connaissance des mécanismes précis et des conditions optimales ; notamment en ce qui concerne la solubilité, la dissolution, la précipitation et la coprécipitation des différents sulfates métalliques. Il s'agit de domaines d'études complexes, où interviennent divers facteurs tels que la température, le pH et la présence de différents métaux.

2.5 Revue sur la dissolution, la solubilité, la précipitation et la cristallisation

La dissolution, la solubilité, la précipitation et la cristallisation sont des phénomènes fondamentaux de la chimie et ont des implications importantes dans divers domaines de la science et de la

technologie. Ils sont utilisés dans diverses applications, notamment la récupération de métaux précieux lors de différents processus de production ou de recyclage.

2.5.1 Mécanismes de dissolution et solubilité des solides

2.5.1.1 Solubilité

La solubilité est définie comme étant la quantité de soluté nécessaire pour obtenir une solution saturée dans des conditions données. Une solution est obtenue par incorporation d'un soluté solide à un solvant conduisant à sa dissolution créant ainsi une solution homogène. Pour une température spécifique, une quantité maximale de soluté est soluble dans un volume donné de solvant. Quand cette limite de solubilité est atteinte, la solution est dite saturée (Myerson, 2002).

La plupart des composés voient leur solubilité augmenter avec l'augmentation de la température, avec des taux de dissolution différents. Mais on note aussi des sels inorganiques dont la solubilité est inversement proportionnelle à la température, notamment dans le cas des hydrates subissant une transition de leur niveau d'hydratation formant ainsi la forme la plus stable qui est en équilibre avec la solution à des températures spécifiques.

La solubilité d'un composé est généralement décrite par un diagramme de phases solide-liquide en fonction de la température, mettant en évidence toutes les transitions ainsi que toutes les formes stables de ce dernier en chaque point de la ligne de saturation ou de solubilité. A noter que dans le cas des hydrates, le diagramme de phases est généralement en fonction de la forme anhydre ; cependant, lors du bilan de masse pour la préparation de solutions saturées à partir d'une forme hydratée, le niveau d'hydratation est pris en compte (Myerson, 2002).

2.5.1.2 Processus de dissolution

La dissolution d'un soluté dans un solvant se caractérise par la libération de ses ions constitutifs depuis la surface et leur migration ultérieure vers la solution environnante. A l'échelle microscopique, la dissolution peut être décrite comme une fonction de la surface réactive du composé, de la nature de la structure de liaisons chimiques intrinsèques au composé, ainsi que la présence de différentes espèces chimiques dans la solution (Stumm & Morgan, 1996).

2.5.1.3 Facteurs influençant la dissolution et la solubilité

Dans le contexte des systèmes de dissolution, il est essentiel de prendre en compte l'ensemble des équilibres chimiques qui se produisent. Lorsque les ions se dissolvent à partir d'un réseau cristallin, ils sont susceptibles d'engager diverses réactions chimiques au sein de la solution. De tels processus peuvent inclure des réactions acido-basiques impliquant le cation ou l'anion du sel et l'eau, formant ainsi des complexes. Comme exemple : la solubilité de FeS dans une solution aqueuse contenant du sulfure, en plus de dépendre de l'équilibre de solubilité, dépend aussi des équilibres acido-basiques du cation (Stumm & Morgan, 1996):



Au-delà des micro-mécanismes qui peuvent survenir lors de la dissolution, plusieurs facteurs interviennent pour influencer le taux de dissolution. Les principaux paramètres sont le transport de matière (convection et diffusion), les caractéristiques des particules (taille et forme), l'intensité de l'agitation, la concentration de la solution et la présence d'impuretés. Pour les cristaux plus grands, la convection est le principal mécanisme de transport de matière vers ou à partir de la surface du solide. Les cristaux plus petits, quant à eux, sont davantage influencés par la diffusion, ce qui correspond à la dispersion des particules au sein du fluide à partir de zones de haute concentration vers des zones de faible concentration (Hefter & Tomkins, 2003). L'influence de ces paramètres est expliquée plus en détails :

- La taille et la forme des particules interviennent dans le taux de dissolution : les particules de petite taille ou de forme irrégulière, qui ont une plus grande surface spécifique, se dissolvent plus rapidement.
- L'agitation de la solution influe sur le taux de dissolution en augmentant la convection. Cependant, elle n'a un effet que lorsque le taux de dissolution est partiellement ou entièrement contrôlé par la convection.
- La concentration de la solution est un facteur déterminant : plus la concentration est élevée, plus le gradient de concentration à l'interface solide/liquide est faible, ce qui ralentit le taux de dissolution.

- Enfin, les impuretés peuvent agir comme des catalyseurs ou des inhibiteurs, augmentant ou diminuant respectivement le taux de dissolution. Les effets spécifiques dépendent de la nature des impuretés et de leurs interactions avec le soluté et le solvant.

2.5.1.4 Aspects cinétiques

D'après les postulats théoriques, le processus de dissolution d'un minéral implique l'établissement puis la décomposition subséquente d'un complexe activé. Le taux de cette décomposition dicte la vitesse de dissolution de ce minéral (Bethke, 2022).

La dissolution ou la croissance d'un cristal sont régies par deux mécanismes : d'une part, certains processus sont contrôlés par le taux de transfert de masse, associés à un mécanisme dépendant de la diffusion ; d'autre part, certaines réactions de dissolution sont régulées par les activités se déroulant à l'interface de la surface, impliquant spécifiquement le détachement des entités réactives, ce qui est caractéristique d'un mécanisme contrôlé par la surface (Stumm & Morgan, 1996).

2.5.1.4.1 Mécanisme contrôlé par la diffusion

Les vitesses de dissolution (ici définies par r) contrôlées par la diffusion obéissent à l'équation parabolique suivante, où la concentration "C" augmente en fonction de la racine carrée du temps (Stumm & Morgan, 1996) :

$$r = \frac{dC}{dt} = k_p t^{-\frac{1}{2}} \quad (8)$$

$$C = C_0 + 2k_p t^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

où k_p représente la constante de vitesse de réaction ($s^{-\frac{1}{2}}$) et C_0 représente la concentration initiale. Dans ce cas la dissolution est limitée par la vitesse à laquelle les produits dissous sont transportés, par diffusion, vers l'ensemble de la solution.

2.5.1.4.2 Mécanisme contrôlé par la surface

La dissolution contrôlée par la surface se produit lorsque les réactions à la surface du soluté sont lentes par rapport à la diffusion. Dans ce cas les concentrations adjacentes seront les mêmes que dans la solution globale.

$$C = C_0 + kt \quad (10)$$

où l'exposant du temps dans cette équation est égal à 1.

Toutefois, certains processus de dissolution peuvent présenter une dynamique intermédiaire où la cinétique est conjointement contrôlée par les mécanismes de diffusion et les interactions en surface. Dans ce cas, la dissolution est influencée tant par le transport des produits de dissolution vers la solution que par les réactions se produisant à la surface du soluté (Stumm & Morgan, 1996).

2.5.1.4.3 *Modèle de Morse selon (Chen et al., 2017)*

Dans le cadre de cette recherche, le modèle de Morse selon (Chen et al., 2017) a été étudié pour sa capacité à décrire efficacement la dissolution des sels. Ce modèle semi-empirique est dérivé à partir d'un bilan de flux de matière à la surface de dissolution. Les mécanismes de transport de matière et de réaction à la surface sont pris en compte pour expliquer les variations observées.

Selon ce modèle, la vitesse de dissolution est restreinte par le transport de matière à travers une couche limite de diffusion, positionnée adjacente à la surface du solide, et également par la réaction de surface proprement dite. L'équation qui sous-tend ce modèle est formulée comme suit :

$$C(t) = C_s \times (1 - e^{-kt^n}) \quad (11)$$

Dans cette équation, "k" représente la constante de vitesse de dissolution. "C_s" fait référence à la concentration de saturation de la substance, "C" indique la concentration à un temps "t" et "n" représente une constante du modèle.

Dans la discussion du processus de dissolution, (Chen et al., 2017) expliquent que d'après les résultats expérimentaux ; dans un premier temps la dissolution rapide est suivie d'une période où la vitesse de dissolution tend vers zéro lorsque la concentration converge vers la saturation.

Cette forme est utilisée pour modéliser des situations où la vitesse de dissolution change avec le temps de manière non linéaire. Si "n" est inférieur à 1, la vitesse de dissolution diminue avec le temps. Si "n" est supérieur à 1, la vitesse de dissolution augmente avec le temps.

2.5.1.5 Aspects thermodynamiques

Une solution qui a atteint la limite de solubilité est dite saturée. Cet état d'équilibre implique que les potentiels chimiques du soluté se trouvant dans la solution et des espèces de la phase solide sont égaux (Myerson, 2002).

$$\mu_A^{\text{solide}} = \mu_A^{\text{solution}} \quad (12)$$

$$\mu_A^{\text{solide}} = \nu_c \mu_c + \nu_a \mu_a \quad (13)$$

où ν_c , ν_a , μ_c et μ_a représentent les coefficients stœchiométriques et les potentiels chimiques du cation et de l'anion, respectivement. Le potentiel chimique est défini par :

$$\mu_i(T) = \mu_{aq}^0 + RT \ln(a_i) \quad (14)$$

$$\gamma_i = \frac{a_i}{m_i} \quad (15)$$

où :

μ_{aq}^0 : potentiel chimique à l'état standard.

a_i : activité de l'espèce i .

γ_i : coefficient d'activité.

m_i : concentration molaire de l'espèce i .

Le potentiel chimique d'un sel peut s'écrire de la manière suivante :

$$\mu_{aq} = \mu_{aq}^0 + \nu RT \ln(\gamma_{\pm} m_{\pm}) \quad (16)$$

où :

μ_{aq}^0 : somme des potentiels standards des ions.

$\gamma_{\pm}$: coefficient d'activité ionique moyen.

$m_{\pm}$: concentration ionique moyenne.

Dans le cas de la solubilité d'un sel pur, dont la solubilité est élevée, le produit de solubilité est défini comme suit :

$$K_s = \frac{a_c \times a_a}{a_{sel}} = \gamma_{\pm}^2 m_{\pm}^2 \quad (17)$$

Le produit de solubilité est directement lié à l'énergie libre de formation ΔG_{f0} et défini par l'équation suivante :

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta G_{f0}}{RT}\right) \quad (18)$$

$$\Delta G_{f0} = \Delta G_{f0\ c} + \Delta G_{f0\ a} - \Delta G_{f0\ sel} \quad (19)$$

Les cristaux fins sont plus facilement dissous et ont une solubilité plus grande que les larges cristaux. Dans le cas des particules dont la taille est inférieure à 1 μm , l'énergie de surface peut atteindre un niveau suffisamment élevé pour impacter significativement les propriétés de surface.

La transformation d'un solide grossier en suspension dans une solution aqueuse en un solide finement divisé, de surface S , est accompagné par le changement de l'énergie libre ΔG , qui est donné par (Stumm & Morgan, 1996) :

$$\Delta G = \frac{2}{3} \gamma S \quad (20)$$

Où γ représente l'énergie libre moyenne de surface à l'interface solide-liquide.

2.5.1.6 Mesure expérimentale de la solubilité

La détermination de la solubilité est une mesure très sensible à la température et à d'autres facteurs telle que l'agitation. Il est important de procéder dans des conditions isothermes en assurant une agitation adéquate. La procédure comporte les étapes suivantes :

- 1- Introduire une quantité de solvant dans un récipient enveloppe régulé thermiquement (une variation de 0,1°C est préférable).
- 2- Porter le solvant à la température spécifique de la mesure et utiliser un condenseur si cette dernière est supérieure à la température ambiante.
- 3- Peser, ajouter le soluté en excès et agiter la solution pendant une période allant de 4 à 24 heures.
- 4- Prélever un échantillon de la solution et analyser la concentration en soluté.

Le processus de dissolution n'est pas un processus instantané, il est important de l'observer sur une période prolongée. Le taux de dissolution diminue avec le temps, au fur et à mesure que la solution s'approche de l'équilibre thermodynamique (Myerson, 2002).

2.5.2 Mécanismes de précipitation et de cristallisation

La précipitation est fréquemment utilisée dans le domaine industriel et les expériences en laboratoire. Elle permet la production d'une multitude de produits de haute valeur et de matériaux intermédiaires. Ce processus se caractérise par sa complexité due à l'influence significative de la cinétique des sous-processus associés et de leurs conditions sur les propriétés du précipité (Myerson, 2002).

2.5.2.1 Processus

La précipitation fait référence à la formation rapide d'une phase solide à partir d'une phase liquide. Elle comprend des étapes clés simultanées et interdépendantes, dont la nucléation, la croissance cristalline, la maturation d'*Ostwald* et l'agglomération (Myerson, 2002).

Le taux de précipitation est intimement lié à la saturation de la solution ; il augmente avec la sursaturation, lorsque la concentration du soluté dans la solution excède sa solubilité à une température donnée. Il est essentiel de noter qu'à ce point, les taux de précipitation dépassent le taux de dissolution. A l'équilibre, lorsque la solution est saturée, le taux de dissolution et de précipitation sont identiques ; ce qui se traduit par un taux de réaction nul où aucune évolution nette n'est observable dans le système. Cette observation lie étroitement les concepts cinétiques et thermodynamiques : l'équilibre thermodynamique est atteint lorsque les vitesses de réactions directes (dissolution) et inverses (précipitation) se compensent ; ce qui conduit le système à un état stable où les concentrations des différentes espèces chimiques ne varient plus (Bethke, 2022).

2.5.2.2 Facteurs influençant le processus

2.5.2.2.1 Solution sursaturée

Le type de précipités se formant dans les solutions aqueuses et leur évolution avec le temps sont influencés par la nature intrinsèque de la solution. Lors de la précipitation à partir de solutions fortement sursaturées, une forme active du composé se manifeste habituellement en premier lieu. Ces précipités caractérisés par un réseau cristallin fin et désordonné demeurent dans un état

métastable avec la solution, subissant une transition progressive vers une forme inactive plus stable. Cependant, dans le contexte des solutions légèrement sursaturées, les formes inactives, qui sont caractérisées par des cristaux bien agencés, peuvent apparaître (Stumm & Morgan, 1996).

Divers procédés interviennent dans la formation d'une phase solide à partir d'une solution en sursaturation. Habituellement, trois étapes peuvent être distinguées :

- 1- La nucléation issue de l'interaction entre les ions et les molécules permettant la création de nouveaux centres à partir desquels une croissance spontanée peut se produire (ce processus détermine la taille et la distribution des cristaux produits).
- 2- La croissance cristalline caractérisée par l'accumulation de matière autour du noyau, formant ainsi des cristallites.
- 3- La maturation des cristaux caractérisée par la formation de grands cristaux à partir des cristallites fins (Stumm & Morgan, 1996).

2.5.2.3 Aspect cinétique

Il existe plusieurs théories sur le processus de maturation des cristaux pouvant relier les données expérimentales pour la détermination des paramètres cinétiques des modèles s'appliquant dans les processus de cristallisation industriels.

La mesure des taux de croissance cristalline se base sur deux principes distincts :

- 1- Le principe de la croissance d'un cristal unique : il permet la croissance du cristal à une sursaturation faible sans qu'aucune nucléation ne se produise (par la préparation d'une solution d'ensemencement). Cette méthode produit des cristaux de grande taille dont la vitesse de croissance est influencée par l'épaisseur de la couche limite. Le taux de croissance du cristal peut être déterminé en pesant le cristal d'ensemencement au départ de l'expérience puis en mesurant la masse du cristal formé à la fin de l'expérimentation.
- 2- Le principe de la croissance d'une suspension de cristaux : cette méthode consiste en la mise en circulation d'une solution dans un cristalliseur à lit fluidisé où des cristaux d'ensemencement sont maintenus en suspension par le flux du fluide. Il est judicieux d'utiliser des cristaux de taille initiale identique pour l'obtention du taux de croissance moyen en déterminant les masses finales (Myerson, 2002).

2.5.2.4 Aspect thermodynamique

Le ratio de sursaturation peut être défini comme suit :

$$S = \frac{\pi}{K_{sp}} = \frac{a_A a_B}{a_{Aeq} a_{Beq}} \quad (21)$$

où :

π : Produit basé sur l'activité.

K_{sp} : Solubilité basée sur l'activité (produit de solubilité à l'équilibre).

a : Activité chimique de l'espèce.

Il peut aussi être défini comme :

$$S = \frac{C}{C_{eq}} \quad (22)$$

où :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre.

La sursaturation peut également être exprimée en termes de différences de concentration :

$$\Delta C = C - C_{eq} \quad (23)$$

La maturation d'*Ostwald* est un phénomène crucial dans la précipitation qui découle de la tentative du système de minimiser son énergie libre de Gibbs. Dans une suspension de particules solides, celles-ci présentent des solubilités différentes en fonction de leurs tailles. Les particules plus petites tendent à se dissoudre et à se déposer sur les particules plus grandes, réduisant la surface totale du système et déplaçant ainsi l'énergie libre de Gibbs vers un minimum. Ce processus est particulièrement prépondérant lorsque la cristallisation est rapide et les tailles des cristaux sont petites.

Thermodynamiquement, il est important de noter que la solubilité à l'équilibre dépend de la taille des particules, avec une solubilité plus élevée pour les particules plus petites. Ceci est illustré par la relation suivante :

$$\ln \frac{C_{eq}(r)}{C_{eq}(\infty)} = \frac{2\sigma V_m}{RTr} \quad (24)$$

où :

$C_{eq}(r)$: Solubilité d'un cristal sphérique de rayon r .

$C_{eq}(\infty)$: Solubilité d'un cristal large.

σ : Energie de surface de la phase solide.

V_m : Volume molaire.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température absolue.

Cette équation montre que la solubilité d'une substance est inversement proportionnelle à la taille des cristaux. Plus la taille des cristaux diminue, plus la solubilité de la substance augmente. Ce phénomène est principalement dû aux forces de tension superficielle qui s'exercent entre le cristal et la solution, rendant les petits cristaux plus solubles. (Myerson, 2002).

2.5.2.5 Méthodes de caractérisation

Dans le cadre de notre travail expérimental, plusieurs techniques analytiques de caractérisation telles que la SAA (Spectroscopie d'Absorption Atomique), la DRX (Diffraction à Rayons X) et l'ATG (Analyse Thermogravimétrique) ont été utilisées, afin de suivre la dissolution et d'identifier les produits formés.

2.5.2.5.1 Spectroscopie d'absorption atomique à flamme (SAAF) (Hill & Fisher, 1999)

La Spectroscopie d'Absorption Atomique à Flamme (SAAF) est une technique employée en chimie analytique destinée à déterminer la concentration d'un élément spécifique dans un échantillon. Ce procédé implique une atomisation de l'échantillon dans une flamme, suivie de l'excitation des atomes de l'élément d'intérêt à l'aide d'une source lumineuse. La quantité de lumière absorbée, d'une longueur d'onde spécifique, par ces atomes est ensuite mesurée et utilisée pour estimer la concentration de l'élément dans l'échantillon.

Principe : L'échantillon est atomisé dans une flamme, processus au cours duquel il est décomposé en ses atomes constitutifs. Une source lumineuse spécifique est ensuite utilisée pour exciter les atomes de l'élément à analyser.

Après cette phase d'excitation, les atomes absorbent une certaine quantité de lumière. Cette absorption lumineuse est mesurée et permet de calculer la concentration de l'élément d'intérêt dans l'échantillon.

Il est important de noter que la quantité de lumière absorbée est directement proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon. C'est cette relation de proportionnalité qui rend possible une détermination précise de la concentration. Cette technique fournit ainsi des informations précises et fiables sur la concentration de l'élément à étudier dans un échantillon donné.

Limitations : La SAAF est une technique d'analyse sensible à divers types d'interférences qui peuvent influencer la précision des résultats :

- 1- Les interférences spectrales sont causées par la présence d'autres éléments au sein de la matrice de l'échantillon, qui absorbent à la même longueur d'onde que l'analyte, ce qui peut biaiser les mesures.
- 2- Les interférences chimiques se produisent lorsque les composants de la matrice forment des composés stables avec l'analyte, ce qui réduit la quantité libre mesurable.
- 3- Les interférences physiques sont causées par des particules en suspension ou des solides non dissous dans l'échantillon, capables d'obstruer le chemin optique ou de causer une dispersion de la lumière.
- 4- Les interférences par ionisation peuvent survenir lorsque l'échantillon contient des ions de même masse que l'analyte conduisant à des erreurs de mesures.

2.5.2.5.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)(Mendham, 2005)

L'analyse thermogravimétrique fait partie des techniques d'analyse thermique qui visent à observer les changements d'une propriété physique ou chimique – telle que la variation de masse ou d'énergie – en fonction de la température.

L'ATG était avant tout un outil au service de la chimie analytique, destiné à établir les températures idéales pour le séchage des précipités. Cependant, son utilisation a évolué et s'est diversifiée : elle peut aussi être utilisée pour déterminer la composition d'un mélange binaire en l'absence d'information exacte sur la masse de l'échantillon.

L'élément central de l'Analyse Thermogravimétrique (ATG) est une balance de haute précision, disposée au sein d'un four avec une programmation thermique permettant une augmentation linéaire de la température sur une période déterminée. Les résultats sont généralement présentés sous forme de courbe thermogravimétrique (TG), laquelle illustre les fluctuations de masse en rapport avec la température. Une courbe TG typique peut mettre en évidence des segments horizontaux, correspondant aux phases durant lesquelles aucune perte de masse n'est observée, et des segments courbés, indiquant des phases de perte de masse.

Dans le contexte de la sélection de l'équipement approprié pour la thermogravimétrie, (Lukaszewski & Redfern, 1961) ont établi plusieurs critères à prendre en compte :

- 1- La thermobalance doit pouvoir enregistrer en continu les variations de masse en fonction de la température ou du temps.
- 2- Le four doit être capable d'atteindre la température maximale souhaitée.
- 3- L'augmentation de la température doit être linéaire et reproductible.
- 4- Le plateau sur lequel repose l'échantillon doit se situer au sein de la zone la plus chaude du four à une température uniforme.
- 5- La thermobalance doit permettre de réaliser des mesures avec différentes vitesses de chauffe et dans une atmosphère contrôlée.
- 6- La température de l'échantillon doit être mesurée avec précision.
- 7- La balance doit être suffisamment sensible pour permettre l'étude de masses faibles.

2.5.2.5.3 Diffraction de Rayons X (DRX) (Patience, 2017)

Cette technique d'analyse est utilisée pour déterminer les structures cristallines et identifier les constituants des matériaux. Une substance cristalline est un matériau solide dont les composants élémentaires sont disposés de manière ordonnée, créant ainsi un réseau cristallin tridimensionnel.

L'énergie élevée des ondes électromagnétiques, connues sous le nom de rayons X, est caractérisée par des longueurs d'onde comprises entre celle des rayons ultraviolets et celle des rayons γ . Cette longueur d'onde oscille généralement entre 100 et 0,1 Å, correspondant à une énergie variant de 0,1 à 100 keV.

Le principe de fonctionnement de la DRX est basé sur la capacité des objets (échantillons) à absorber, transmettre et diffracter les rayons X. En effet, cette interaction entre le rayonnement et les composants élémentaires (atomes, ions et molécules) permet de déterminer les structures cristallines des matériaux. Un dispositif de détection, disposé à l'opposé de l'échantillon, capte le rayonnement transmis pour constituer une image bidimensionnelle (2D).

Les rayons X sont produits par un tube cathodique lorsqu'un faisceau d'électrons entre en collision avec une anode métallique cible. Le spectre émanant de cette interaction présente un fond continu avec des lignes d'émission étroites spécifique au métal cible. Au cours de ce processus, les électrons en mouvement rapide sont ralentis ou totalement arrêtés lorsqu'ils entrent en contact avec les atomes du matériau cible. La perte d'énergie, générée par le ralentissement des électrons, est convertie en rayonnement, formant ainsi le fond continu.

CHAPITRE 3 OBJECTIFS DU PROJET

Devant le manque de connaissances précises décrit dans la Section 2.4.2.1, nous avons choisi d'orienter nos recherches vers une investigation fondamentale de ces phénomènes. L'objectif est d'établir une compréhension quantitative des processus de dissolution, de solubilité et de précipitation afin de fournir des données fondamentales pouvant contribuer à l'optimisation des techniques de récupération des métaux dans l'industrie de recyclage des batteries.

Afin de maximiser la quantité récupérée ainsi que la pureté de ces métaux, il est nécessaire de connaître les solubilités individuelles de chacun des sulfates de métaux de valeur (Co, Mn et Ni), mais aussi leurs co-solubilités en présence des uns et des autres dans la même solution.

Dans le cadre de la réussite de cette recherche, nous avons jugé essentiel d'établir un protocole expérimental rigoureux permettant de suivre la dissolution de ces sulfates dans l'eau, puis idéalement dans différentes concentrations d'acide sulfurique. Cette démarche est primordiale, dans la mesure où la littérature scientifique actuelle ne fournit pas de protocole standardisé pour ces expériences.

En premier lieu, nous avons étudié la dissolution des sulfates de fer et de cobalt, individuellement, dans l'eau. Cette étude est cruciale pour la compréhension des mécanismes fondamentaux régissant ce processus.

Dans un second temps, l'étude de la dissolution et de la coprécipitation des sulfates métalliques dans l'acide sulfurique est nécessaire étant donné que c'est un environnement couramment utilisé dans les procédés de lixiviation. Mais en dépit de l'importance de cette étude, cette partie n'a pas pu être réalisée en raison de contraintes de temps. L'interaction des différents métaux dans une même solution et leur influence sur leurs solubilités reste ainsi un sujet qui mériterait une investigation plus approfondie.

Le présent travail de recherche vise à développer un protocole expérimental détaillé pour examiner systématiquement plusieurs aspects clés de la dissolution des sulfates de fer et de cobalt. En vue d'une compréhension approfondie des propriétés de solubilité de ces composés dans les processus industriels, notamment en ce qui concerne le recyclage des batteries, nous avons défini plusieurs objectifs spécifiques.

Premièrement, nous nous proposons d'étudier la solubilité individuelle du sulfate de fer (FeSO_4). Cela implique de réaliser une série d'expériences pour déterminer comment la concentration de FeSO_4 change en fonction des conditions environnantes. Et dans la même optique, étudier la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à différentes températures, notamment à 30°C , 50°C et 80°C . En analysant comment la vitesse de dissolution change avec le temps, nous pouvons obtenir des informations précieuses sur les mécanismes de dissolution de FeSO_4 .

Deuxièmement, nous visons à examiner la solubilité et la cinétique de dissolution individuelle du sulfate de cobalt (CoSO_4) de manière similaire. En déterminant la solubilité de CoSO_4 , nous pouvons enrichir notre compréhension de la manière dont ce composé se dissout et précipite.

Enfin, dans le but de valider la justesse de notre approche et de nous assurer que nos résultats sont bien alignés avec la théorie sous-jacente, les données expérimentales obtenues à partir des études de solubilité et de cinétique de dissolution vont être modélisées en ajustant ces points à un modèle physique. Ceci nous permettra de prédire le comportement des sulfates ; ce qui est d'une grande utilité pour la planification et l'optimisation des processus industriels.

En somme, notre objectif est de combler le vide dans la littérature actuelle en proposant un protocole expérimental détaillé pour l'étude de la dissolution des sulfates métalliques. Malgré ces limitations, nos travaux sur la dissolution des sulfates de fer et de cobalt heptahydratés représentent une contribution significative et fournissent des données fondamentales qui pouvant servir de base pour des études futures sur le sujet ; ainsi que pour la compréhension et l'optimisation des processus de précipitation dans le contexte du recyclage des batteries.

Dans ce contexte, le sulfate de fer a été sélectionné comme réactif de référence, pour plusieurs raisons scientifiques, économiques et sécuritaires.

Le sulfate de fer est un choix judicieux en raison de la richesse des données disponibles dans la littérature concernant sa solubilité dans l'eau et dans diverses concentrations d'acide sulfurique, à différentes températures. Cette abondance d'information permet une comparaison précise de nos résultats avec les données existantes, fournissant ainsi une vérification importante de la validité de notre protocole.

D'un point de vue sécuritaire, le sulfate de fer est beaucoup moins dangereux que certains autres composés ; sa manipulation présente des risques sanitaires moindres, ce qui permet d'assurer une sécurité lors des expérimentations.

De plus, le choix du sulfate de fer était stratégiquement pertinent pour notre objectif global d'étudier la co-solubilité de plusieurs sulfates. Étant donné que le fer est une impureté couramment rencontrée lors du recyclage des batteries, qui doit être éliminée, comprendre la dynamique de la dissolution et de la précipitation du sulfate de fer est essentiel pour optimiser les processus de recyclage des batteries.

CHAPITRE 4 MÉTHODOLOGIE ET RÉSULTATS PRÉLIMINAIRES

Ce chapitre consacré à la méthodologie et aux résultats préliminaires représente une phase cruciale de notre exploration scientifique visant à comprendre la dissolution des sulfates de fer et de cobalt. Cette partie du travail se concentre sur l'établissement d'un protocole expérimental solide, l'identification et la résolution de problèmes potentiels, et l'exposition des premiers résultats significatifs ayant émergé de nos expérimentations. L'interprétation de ces résultats a été cruciale pour orienter notre recherche et affiner notre approche expérimentale.

Nous avons dû affronter et surmonter plusieurs défis, en l'occurrence l'oxydation lors de nos expériences initiales avec le sulfate de fer, problème qui a été résolu grâce à des ajustements minutieux de notre protocole. Cette section décrit en détail les étapes et les procédures que nous avons adoptées, permettant ainsi de jeter un éclairage sur le processus scientifique que nous avons suivi.

En somme, ce chapitre offre une vue d'ensemble des fondations méthodologiques de notre travail pour la compréhension des conditions du processus de dissolution.

Le cheminement méthodologique et les résultats préliminaires exposés ici ont posé les jalons pour l'élaboration du protocole expérimental présenté dans le Chapitre 5.

4.1 Expérience N°01 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : 091018BV - Contenant en verre) dans l'eau à 30°C sans agitation.

Dans le contexte de cette première expérience, une solution a été préparée en dissolvant 60g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans 100g d'eau ultrapure, utilisée comme solvant. Cette préparation a été effectuée dans un erlenmeyer d'une capacité de 250 ml. L'énergie thermique nécessaire pour la dissolution a été apportée via une plaque chauffante et l'agitation à l'aide d'un barreau magnétique.

L'expérience a été menée sur une période de quatre heures, durant laquelle des échantillons de la solution ont été prélevés, à l'aide d'une pipette, à intervalles réguliers pour analyse par spectroscopie d'absorption atomique, un choix méthodologique fondé sur la précision de cette technique pour déterminer la concentration en fer au sein de la solution.

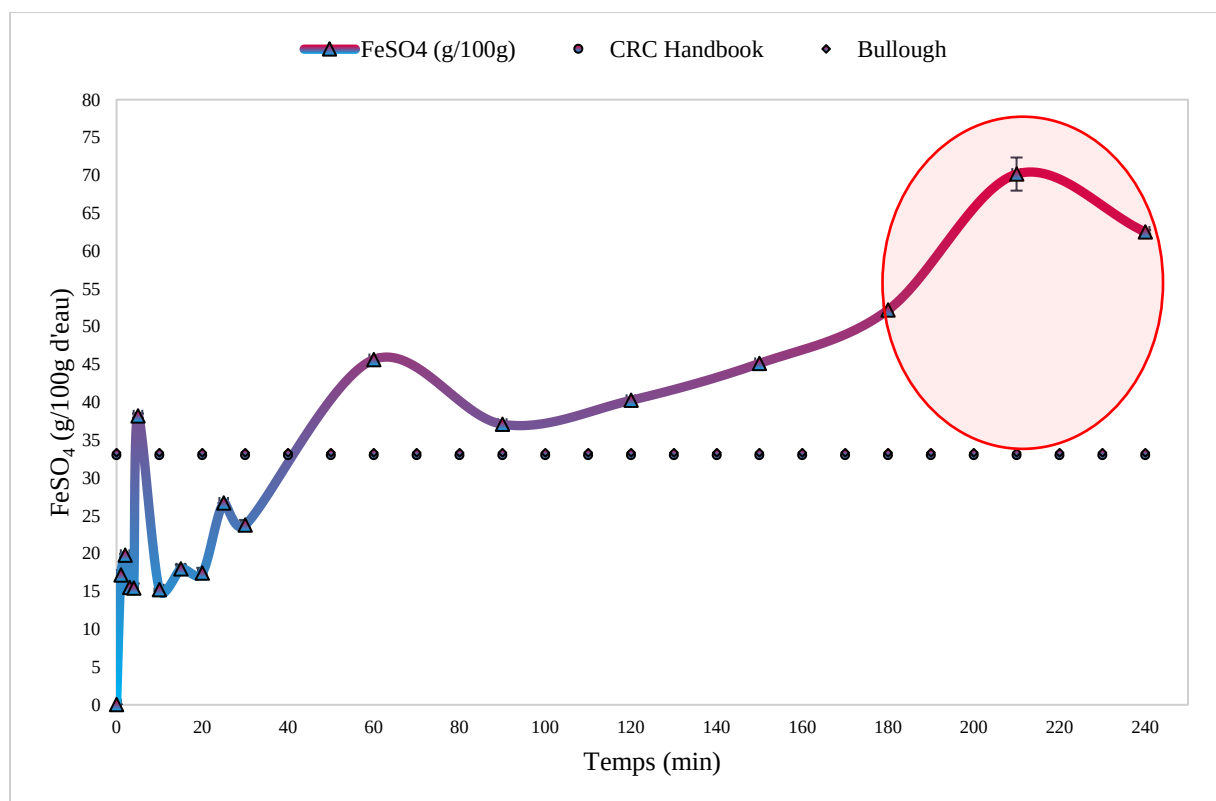


Figure 4-1 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C sans agitation

Cette figure montre les résultats obtenus après l'analyse des échantillons.

Fluctuations initiales (0 – 30 min) : On observe des fluctuations de la teneur en FeSO_4 dans l'eau. Ces fluctuations peuvent être dues à de nombreux facteurs : lorsque le sulfate ferreux est ajouté à l'eau, le système cherche un équilibre ; ce qui pourrait expliquer les fluctuations au tout début de l'expérience. L'ajout soudain des cristaux pourrait créer des conditions non-homogènes qui se stabilisent progressivement. D'ailleurs, il a été observé que l'ajout des cristaux provoque une diminution instantanée de la température du système (5°C environ – réaction endothermique). De plus, la température fluctue tout au long de l'expérience ($2 - 4^\circ\text{C}$) compte tenu de la manière de maintenir des conditions isothermes (plaque chauffante) ; ce qui peut être considéré comme un autre facteur. On peut associer ces fluctuations à des variations dans la dissolution en raison des conditions locales près des particules solides ou même à des erreurs expérimentales ou des variations dans les mesures associées à la mauvaise manipulation de la pipette.

Pic de concentration à 60 minutes : Cette concentration de 45,6g/100g d'eau dépasse la solubilité rapportée de FeSO_4 dans l'eau à 30°C dans la littérature (Bullough et al., 1952; Kobylin et al., 2011). Ceci peut être expliqué par la formation d'espèces chimiques différentes qui augmentent la capacité de la solution à contenir du fer. Un changement de couleur à (orangé) a été observé ; ce qui pourrait indiquer l'oxydation de Fe(II) en Fe(III) . Cela pourrait affecter la solubilité et par conséquent la concentration en solution. De plus, la présence de dépôts orange ou jaunâtres pourrait suggérer la précipitation de certaines formes d'oxydes ou d'hydroxydes de fer. Cela pourrait expliquer la baisse de concentration observée vers la fin de l'expérience. Il est également possible que le réactif contienne un mélange de Fe^{2+} et Fe^{3+} ; les cristaux de sulfate de fer peuvent avoir été partiellement oxydés avant leur dissolution durant l'entreposage.



Pic de concentration à 210 minutes : A partir de la 90^{ème} minute, la tendance de la courbe est plus régulière. La concentration augmente avec le temps jusqu'à atteindre une valeur maximale de 70,2g/100g d'eau après 3 heures et 30 minutes. Ceci pourrait indiquer une erreur de mesure ou un problème avec l'échantillonnage (manipulation de la pipette) ; étant donné que seulement 60g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 100g d'eau et que le sulfate ferreux heptahydraté contient environ 55% massique de FeSO_4 , par un bilan massique approprié, la concentration maximale que peut atteindre le système serait de 26 g/100 g d'eau. Une explication possible est que l'échantillon ne soit pas totalement heptahydraté comme prévu. Il pourrait s'agir d'un échantillon déshydraté avec le temps (échantillon datant de 2015) et qui contiendrait une plus grande proportion de FeSO_4 .

Il serait donc judicieux de vérifier la pureté et la composition du réactif utilisé.

4.2 Expérience N°02 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : 091018 - Contenant en Plastique) dans l'eau à 30°C avec agitation.

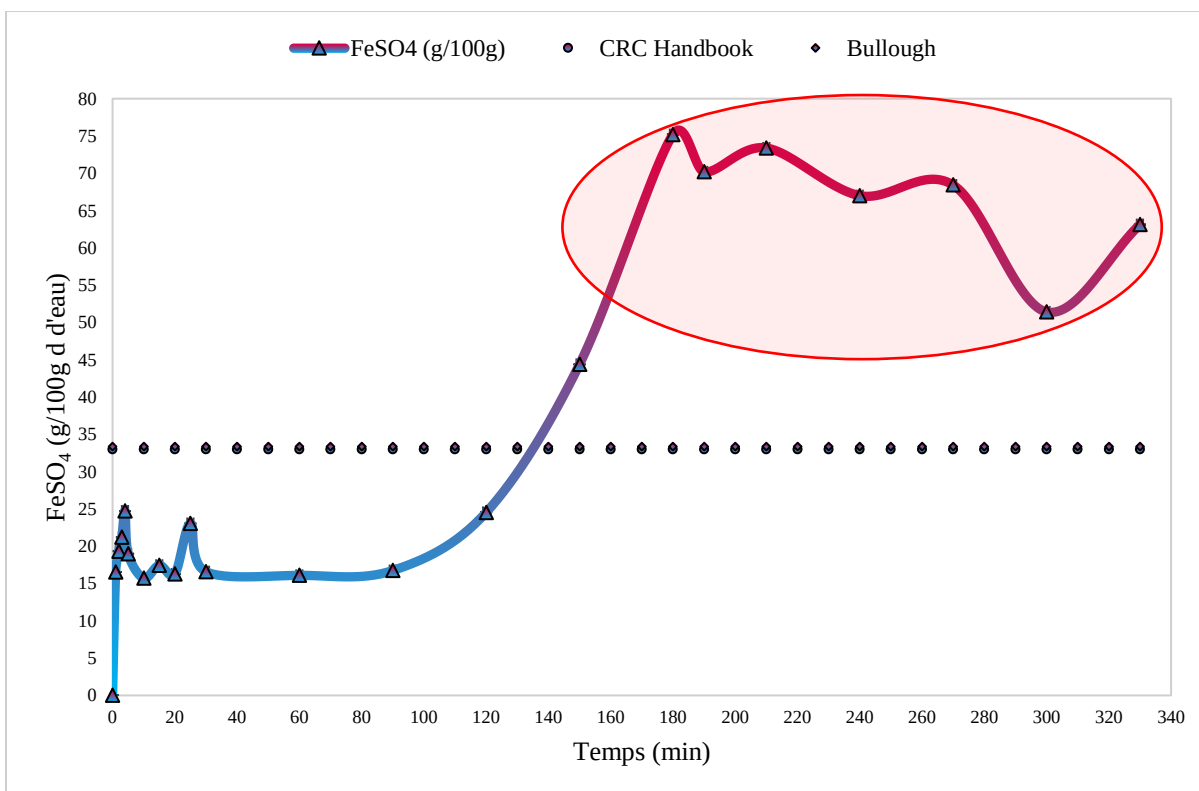
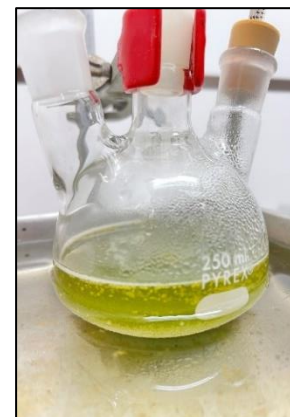


Figure 4-2 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec agitation

Fluctuations initiales (0 – 30 min) : Comme dans l'expérience précédente, on observe des fluctuations de la concentration en sulfate de fer pendant les 30 premières minutes. L'agitation n'a pas eu d'effet sur cette phase de l'expérience. Toutefois, ceci n'élimine pas la possibilité de la mauvaise manipulation de la pipette. Cela dit, la prise des échantillons au même endroit, afin d'éviter toute erreur liée à ça, a été prise en compte. Une marque a été faite sur la pipette afin de s'assurer que tous les échantillons sont pris à la même hauteur du ballon. On peut déduire que l'homogénéisation de la solution ne se fait pas avant les 30 premières minutes : la cinétique de dissolution des particules peut être liée à leur taille ainsi qu'à la couche se trouvant à la surface. Donc les suppositions précédentes sont maintenues.

Concentration élevée : Comme dans l'expérience N°01, la concentration maximale mesurée est supérieure à ce qui serait attendu en se basant sur la masse initiale du sulfate de fer heptahydraté. Ceci confirme les hypothèses émises concernant le niveau d'hydratation du sulfate.

Possibilité d'oxydation : la couleur orange moins intense de la solution ainsi que la présence de suspensions orange pourrait indiquer une oxydation moins importante de Fe(II) en Fe(III) dans cette expérience par rapport à la précédente. Cela pourrait être dû à l'effet de l'agitation, qui pourrait avoir réduit le temps de contact entre le Fe(II) et l'oxygène, limitant ainsi l'oxydation. Cependant, ceci suggère qu'il y a probablement des processus chimiques supplémentaires, tels que l'oxydation, qui se produisent en parallèle de la dissolution. Ce phénomène pourrait conduire à la formation de précipités d'oxyde de fer qui sont ensuite retirés de la solution ; ce qui expliquerait la diminution de la concentration vers la fin des deux précédentes expériences.



4.3 Expérience N°03 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 30°C sans agitation. (Prise de 3 échantillons par la même personne pour quantifier l'erreur d'échantillonnage).

Cette expérience est principalement conduite dans le but de déterminer les erreurs liées à la manipulation de la pipette lors de la prise des différents échantillons à analyser servant à déterminer la concentration du fer dans la solution. Pour ce faire, chaque 30 minutes, trois différents échantillons sont pris par la même personne. L'expérience est conduite à 30°C sans agitation. Les échantillons sont filtrés avant la dilution avec un filtre de 0,22 μm .

La dilution des échantillons est calculée de la même manière que pour les deux expériences précédentes, à la seule différence qu'un nouveau lot de cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A0431133) a été utilisé.

Un thermocouple avec enregistrement est utilisé pour un suivi plus précis et pour éliminer toute erreur liée aux fluctuations de température.

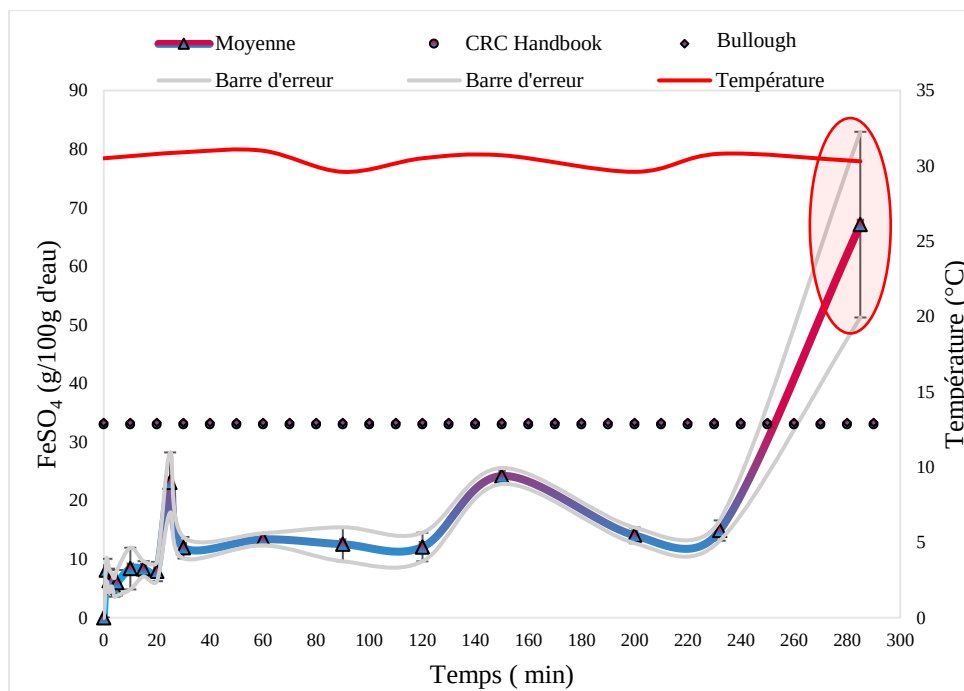


Figure 4-3 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre sans agitation – moyenne des trois prises d'échantillons

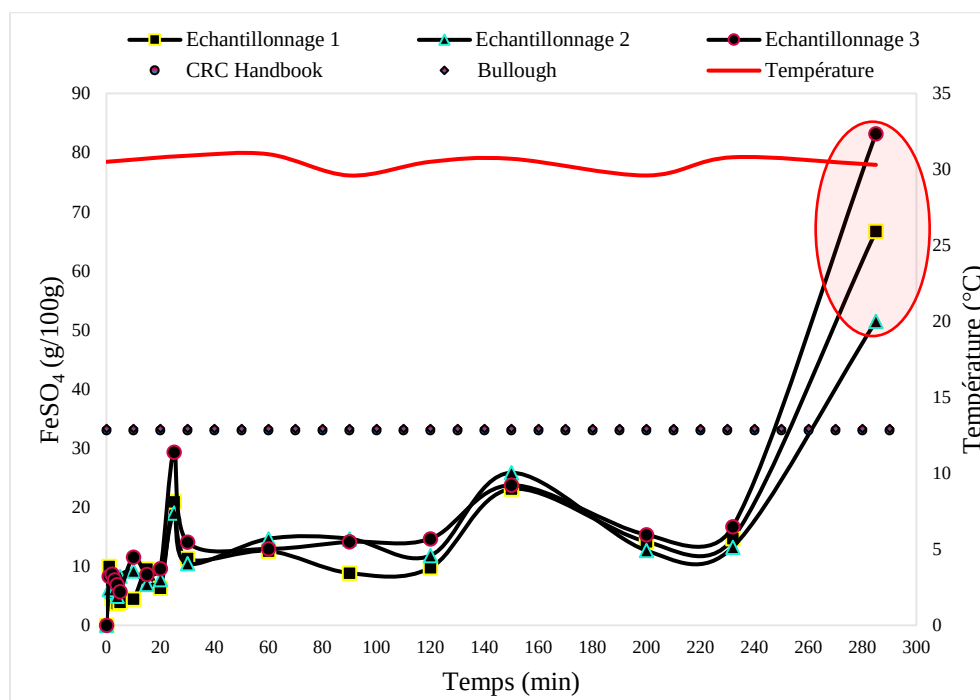


Figure 4-4 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre sans agitation – Triplicata d'échantillons

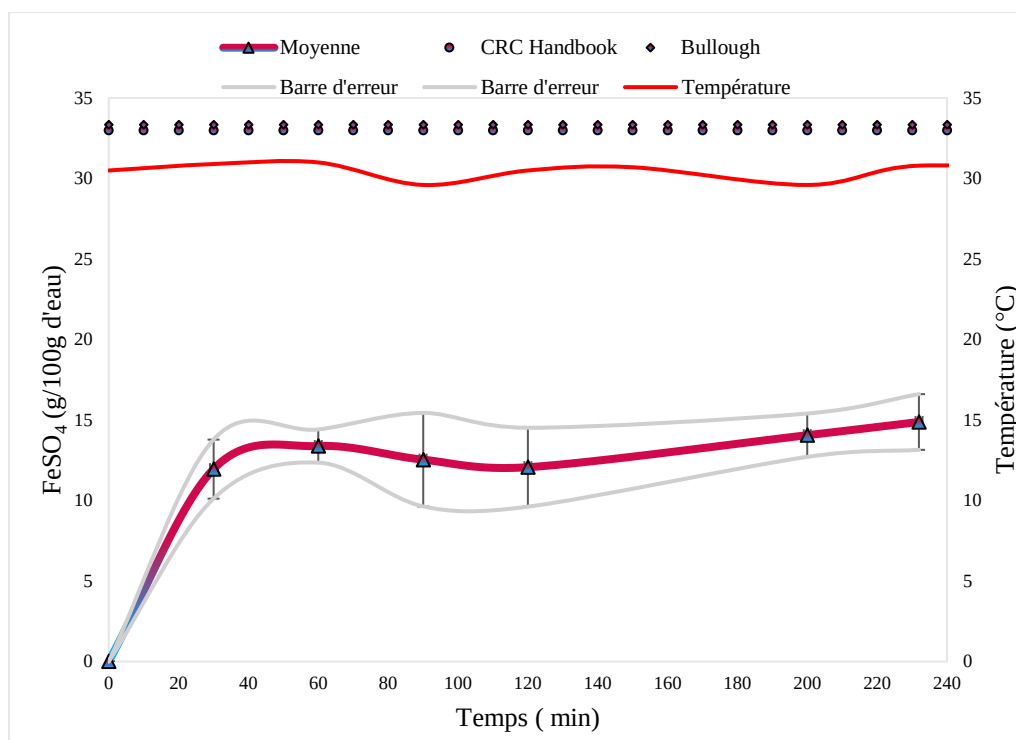


Figure 4-5 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre sans agitation – sans fluctuations

Fluctuations initiales (0 – 30 min) : La présence de fluctuations initiales de la concentration (0 – 30 min) dans toutes les expériences suggère qu’il s’agit très probablement d’un aspect inhérent au processus de dissolution. Il peut s’agir de l’hétérogénéité initiale de la solution.

Erreur de pipetage : Les résultats illustrés ci-dessus (Figure 4-4) démontrent qu’il y a une marge d’erreur assez négligeable entre les courbes (échantillonnage 1, échantillonnage 2 et échantillonnage 3) sauf pour le dernier point où on observe un écart assez important, qui se traduit par une erreur relative de 30% et 19% par rapport à la moyenne pour la prise d’échantillon numéro 2 et 3 respectivement. Afin de quantifier ces erreurs, on calcule la moyenne entre les 3 points de chaque prise et ainsi on détermine la déviation standard ainsi que l’erreur relative, comme suit :

Tableau 4-1 Erreurs relatives et exactitudes de la manipulation - expériences N°03

Temps (min)	Erreur Relative Ech. 1	Exactitude Ech. 1	Erreur Relative Ech. 2	Exactitude Ech. 2	Erreur Relative Ech. 3	Exactitude Ech. 3
30	06%	94%	15%	85%	15%	85%
60	06%	94%	09%	91%	03%	97%
90	42%	58%	14%	86%	11%	89%
120	24%	76%	02%	98%	18%	82%
150	05%	95%	06%	94%	02%	98%
200	01%	99%	11%	89%	08%	92%
232	01%	99%	12%	88%	11%	89%
285	01%	99%	30%	70%	19%	81%

Malgré les écarts observés, les trois courbes ont la même tendance tout au long de la mesure. L'erreur de pipetage pourrait expliquer certaines fluctuations avec le temps, mais il est possible que la concentration change en raison de la fluctuation de température mais aussi de phénomènes tels que l'oxydation. Donc, une régulation plus contrôlée de la température est très importante pendant toute l'expérience.

Variation de la concentration avec les différents lots : On constate que la valeur de la concentration de FeSO_4 dans l'eau durant cette mesure (en utilisant un nouveau lot de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) est largement inférieure aux valeurs obtenues lors des deux premières expériences, à l'exception du dernier point qui peut être attribué à une erreur de manipulation. Ceci est certainement dû à des variations de pureté ou d'hydratation. Le sulfate de fer anhydre est plus soluble que l'heptahydraté, donc si les deux lots précédents sont moins hydratés, cela pourrait expliquer les concentrations plus élevées observées.

Possibilité d'oxydation : La couleur de la solution observée est verdâtre avec une tendance de trouble jaunâtre. En général les ions ferreux (Fe^{2+}) donnent une couleur verte en solution, tandis que les ions ferriques (Fe^{3+}) donnent une couleur jaune, brune ou rougeâtre. La couleur observée durant cette expérience peut suggérer qu'il y a principalement des ions Fe^{2+} mais que certains de ces ions ont été oxydés en Fe^{3+} au contact de l'air.



Pour mieux comprendre ce qui se passe il serait intéressant de réaliser une analyse de phase solide (par diffraction de rayons X) pour identifier les composés formés et aussi pour identifier la nature des réactifs.

4.4 Expérience N°04 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 30°C avec agitation en utilisant un filtre lors de l'échantillonnage.

En partant des résultats obtenus lors de la dernière mesure, soit la valeur presque constante de la solubilité durant quatre heures, cette manipulation est principalement conduite dans le but de constater si une répétabilité des valeurs sera observée. Pour ce faire, les mêmes conditions seront utilisées. L'expérience est conduite à 30°C en agitant à 300 tour/min et en filtrant les échantillons avec un filtre de 0,22 μm .

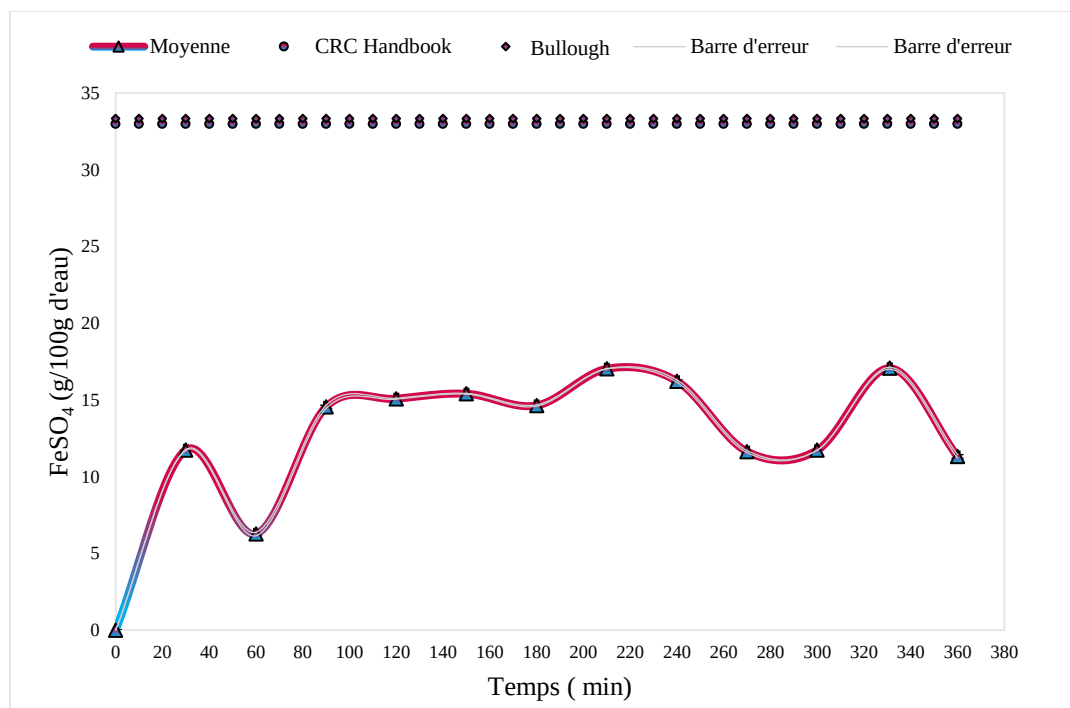


Figure 4-6 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre et agitation

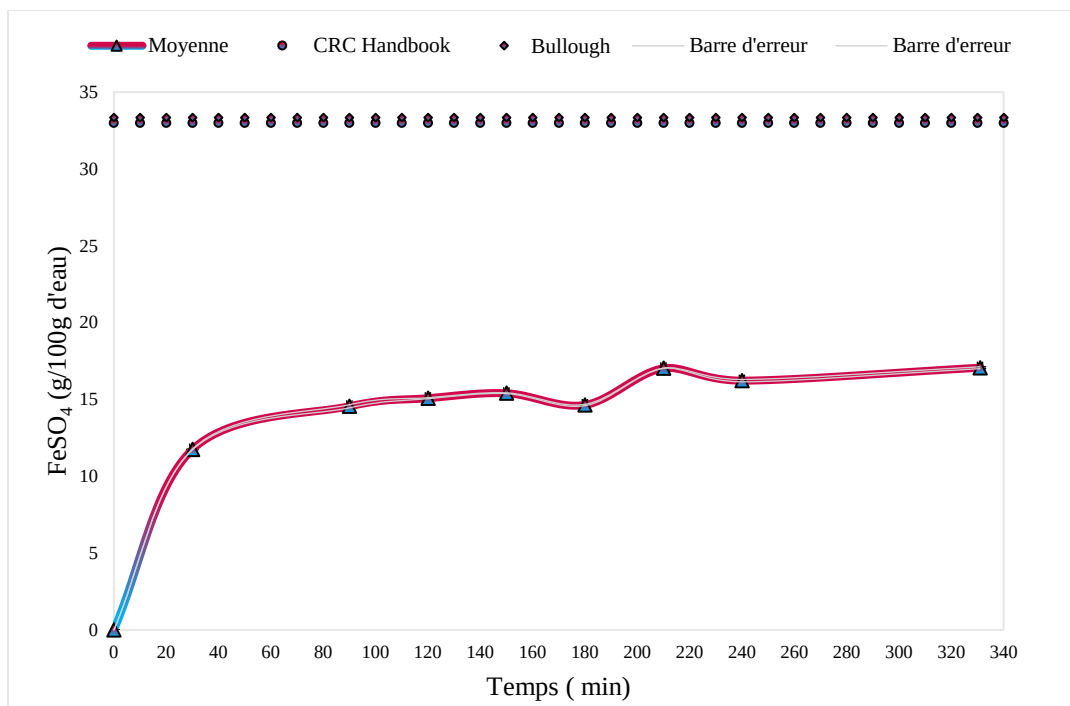


Figure 4-7 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre et agitation – sans les fluctuations

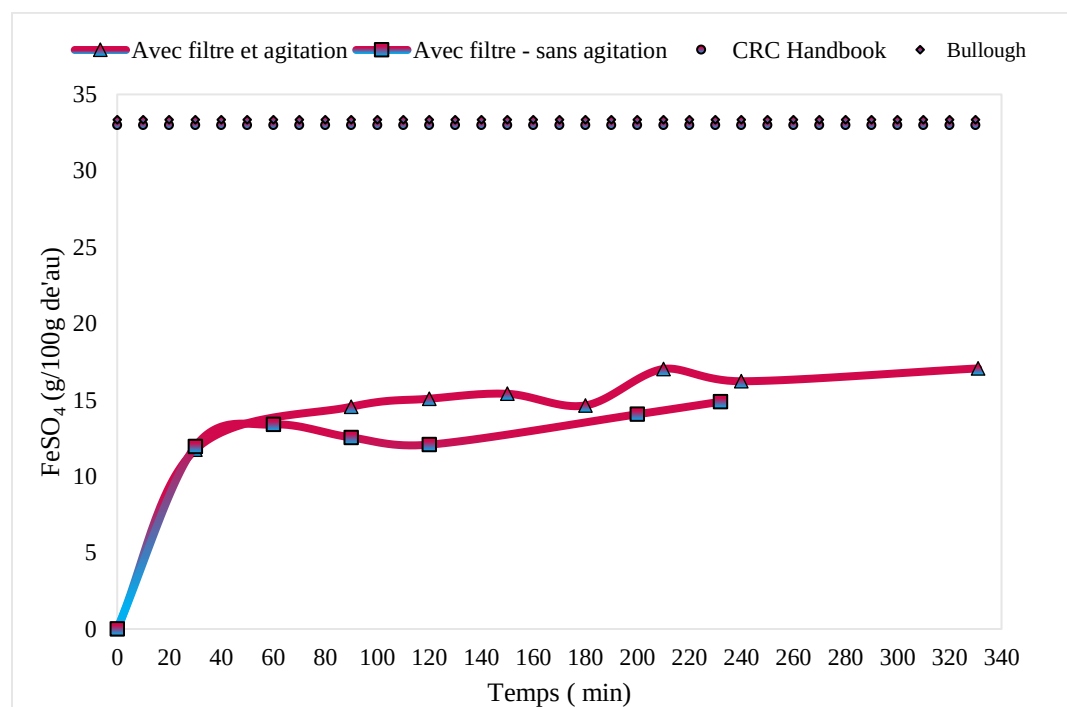


Figure 4-8 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C avec filtre – avec et sans agitation

On constate que la concentration moyenne atteinte de FeSO_4 est de 15-16g/100g d'eau pendant toute la durée de la manipulation ; ce qui est une valeur attendue étant donné la masse de sulfate de fer dissoute dans 10g d'eau (30g). Ceci est une forme de répétabilité comparée à la dernière expérience effectuée avec le même lot de réactif.

Agitation : la cinétique de dissolution est en grande partie une fonction de la diffusion du soluté hors de la surface de la particule solide dans le solvant. En appliquant une agitation, la turbulence augmente ; ce qui a pour effet de réduire la couche limite autour de la particule solide et augmente la vitesse de diffusion. Ceci explique pourquoi une concentration un peu plus grande est observée avec l'agitation. Cependant, une agitation trop élevée peut libérer plus de petites particules non dissoutes, faussant ainsi les mesures.

Filtration : Dans les deux dernières expériences, un filtre de $0,22 \mu\text{m}$ a été utilisé pour éliminer les particules en suspension non dissoutes pouvant fausser les mesures. Toutefois, si le filtre est trop fin et élimine des particules du soluté qui sont en cours de dissolution, cela pourrait également affecter les mesures de concentration.

Changement de lot de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

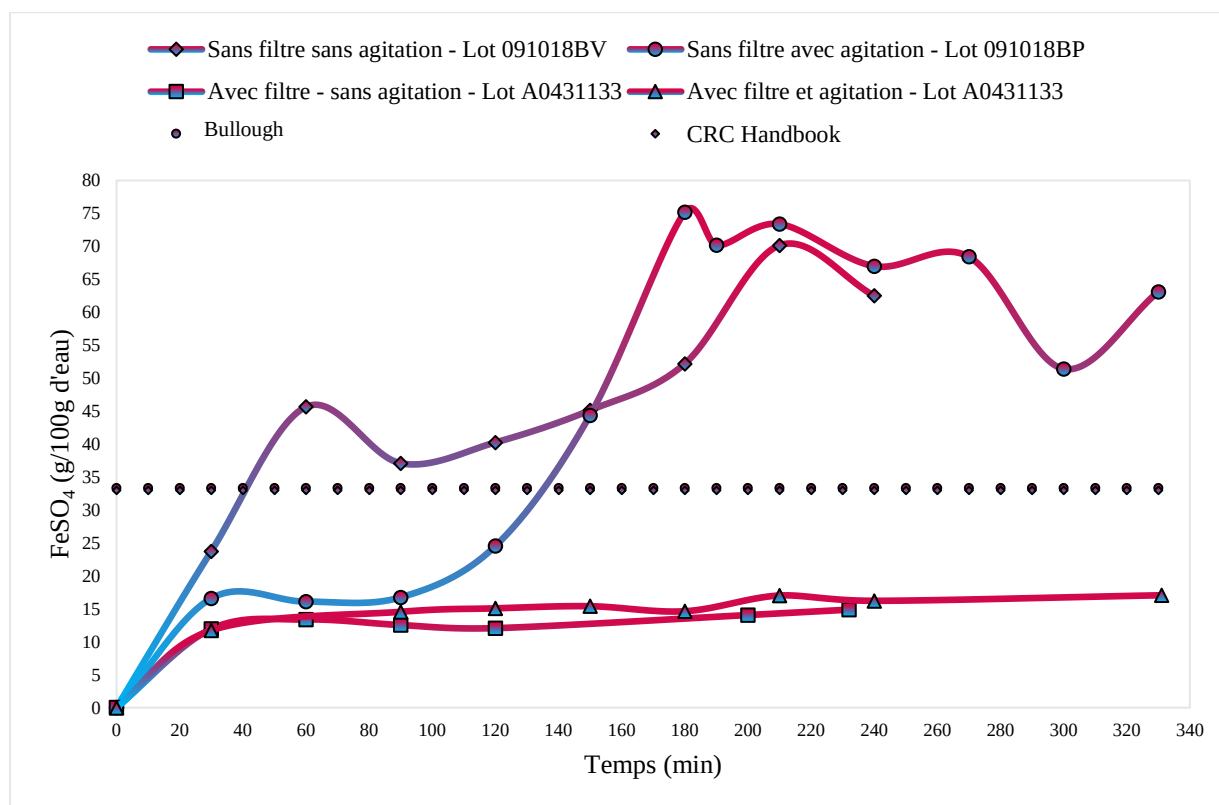


Figure 4-9 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C dans différentes conditions

Le fait que les valeurs soient plus basses dans les deux dernières expériences comparativement aux premières indique que le nouveau lot (A0431133) contient moins de quantité massique de FeSO_4 . Ceci montre que les niveaux d'hydratation des trois lots sont différents. Il est également possible que la morphologie cristalline du matériau soit différente.

A partir de résultats obtenus, plusieurs orientations pertinentes pour les futures investigations expérimentales ont été déduites :

- 1- Réaliser une analyse approfondie des lots de sulfate ferreux heptahydraté. Ceci peut inclure une mesure thermogravimétrique (ATG) et une mesure de diffraction de rayons X (DRX).
- 2- Continuer l'utilisation du filtre tout en surveillant l'efficacité du processus.
- 3- Considérer l'utilisation d'une atmosphère contrôlée pour minimiser les phénomènes d'oxydation.

- 4- Envisager des méthodes d'analyse supplémentaires autres que la spectroscopie d'absorption atomique (SAA) comme la spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ou (ICP-OES)

4.5 Résultats de la diffraction de rayons X et de la thermogravimétrie

4.5.1 Analyse DRX

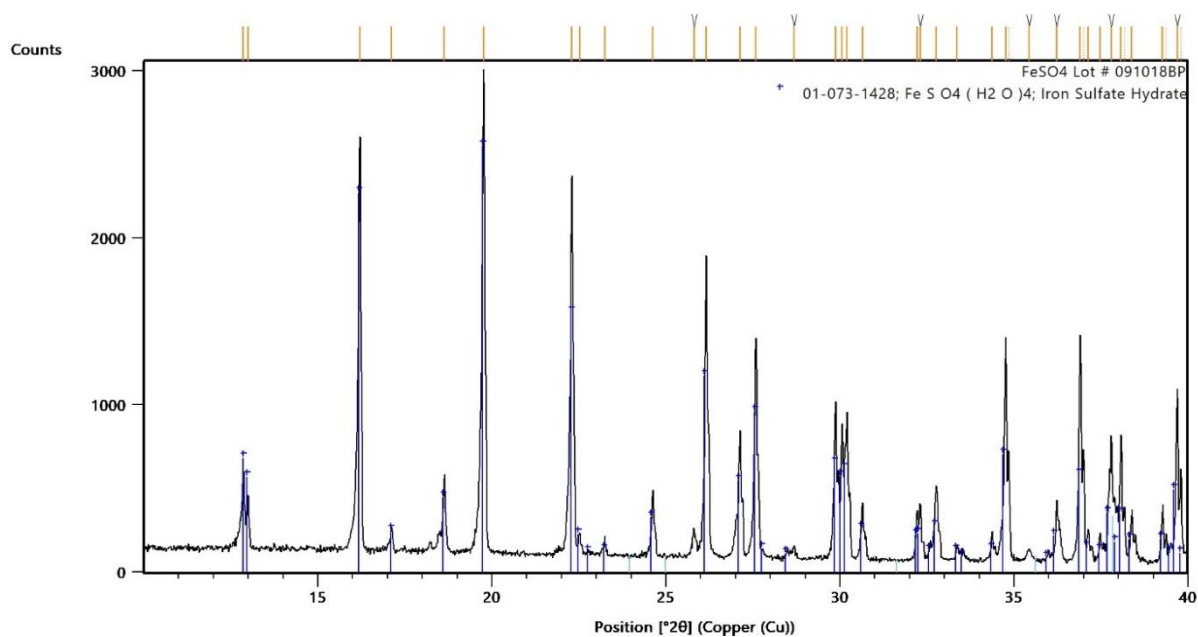


Figure 4-10 Analyse DRX – Lot 091018BP

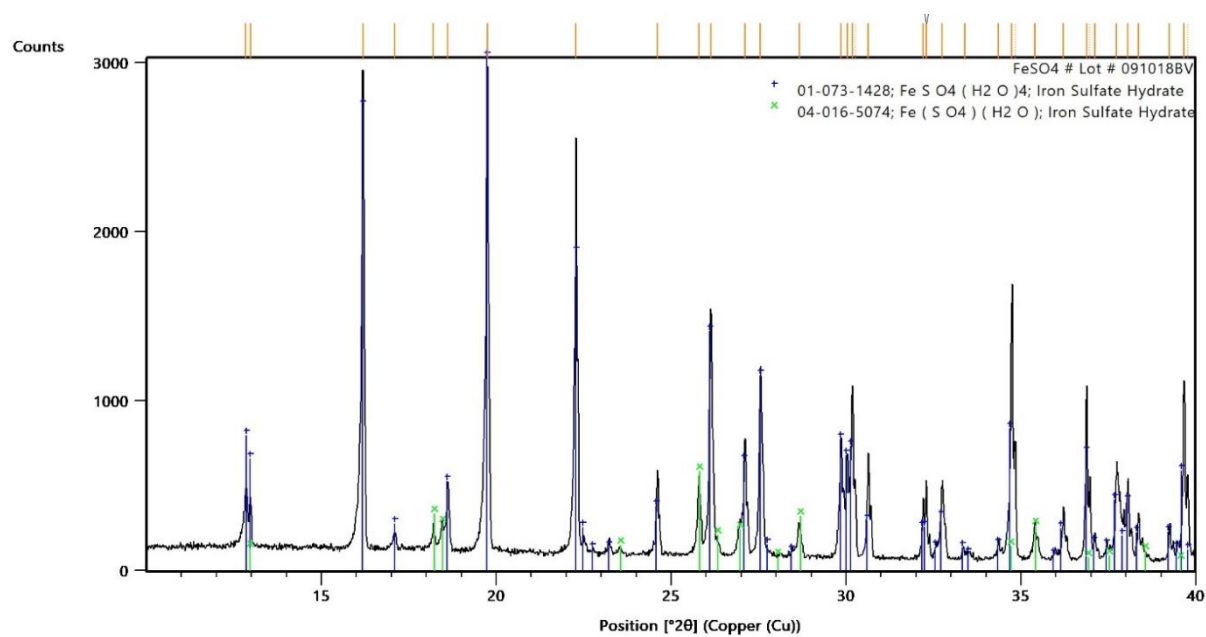


Figure 4-11 Analyse DRX – Lot 091018BV

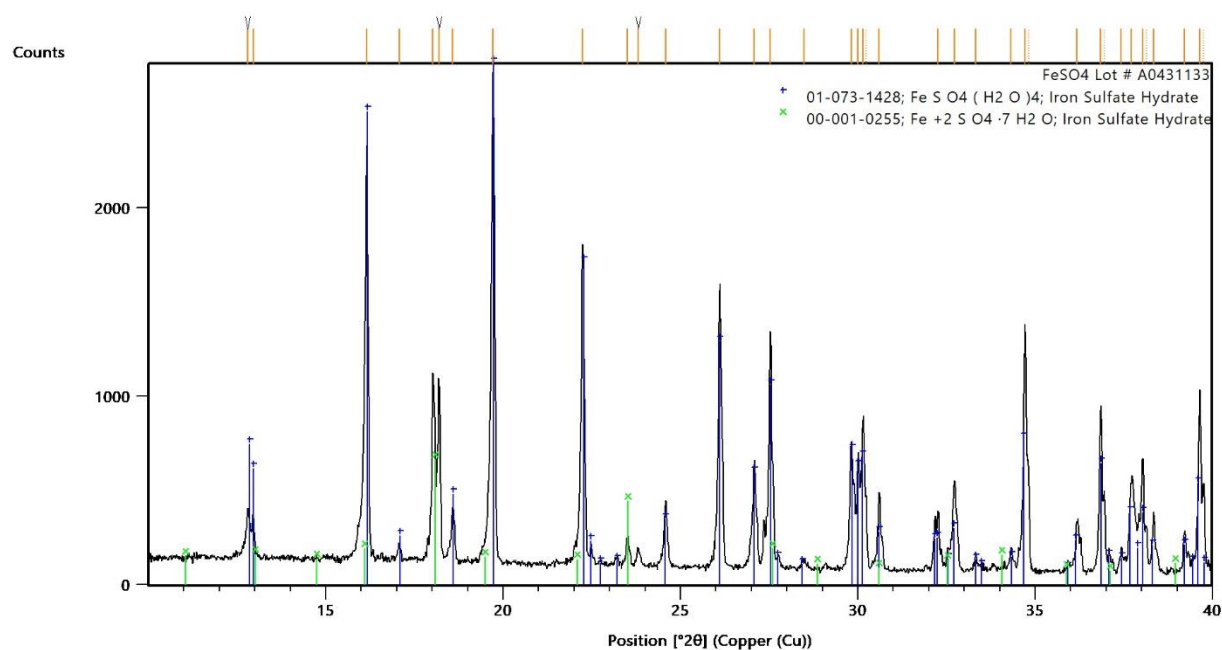


Figure 4-12 Analyse DRX – Lot A431133

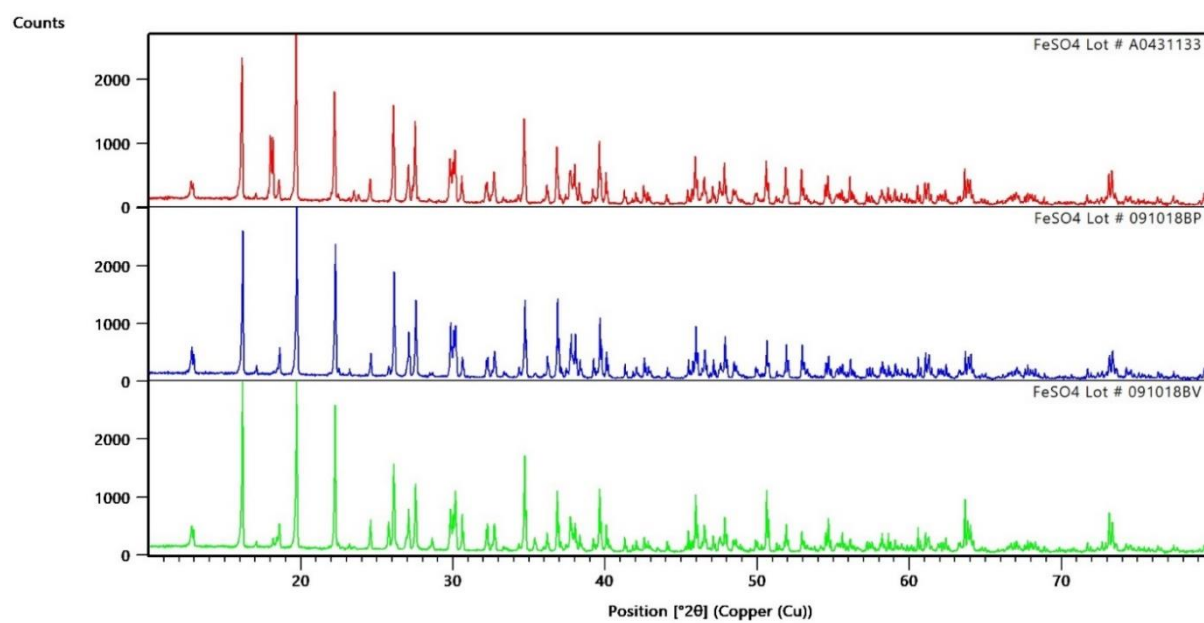


Figure 4-13 Résultats de l'analyse DRX des 3 lots

Comme le montrent clairement les Figure 4-10, Figure 4-11 et Figure 4-12, la composition des trois lots de sulfate de fer hydratés utilisés lors des précédentes expériences de solubilisation dans l'eau, est différente. L'analyse a révélé les résultats suivants :

Tableau 4-2 Composition des échantillons selon l'analyse DRX

Lots	Composition
091018BP	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
091018BV	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
A0431133	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

4.5.2 Analyse thermogravimétrique

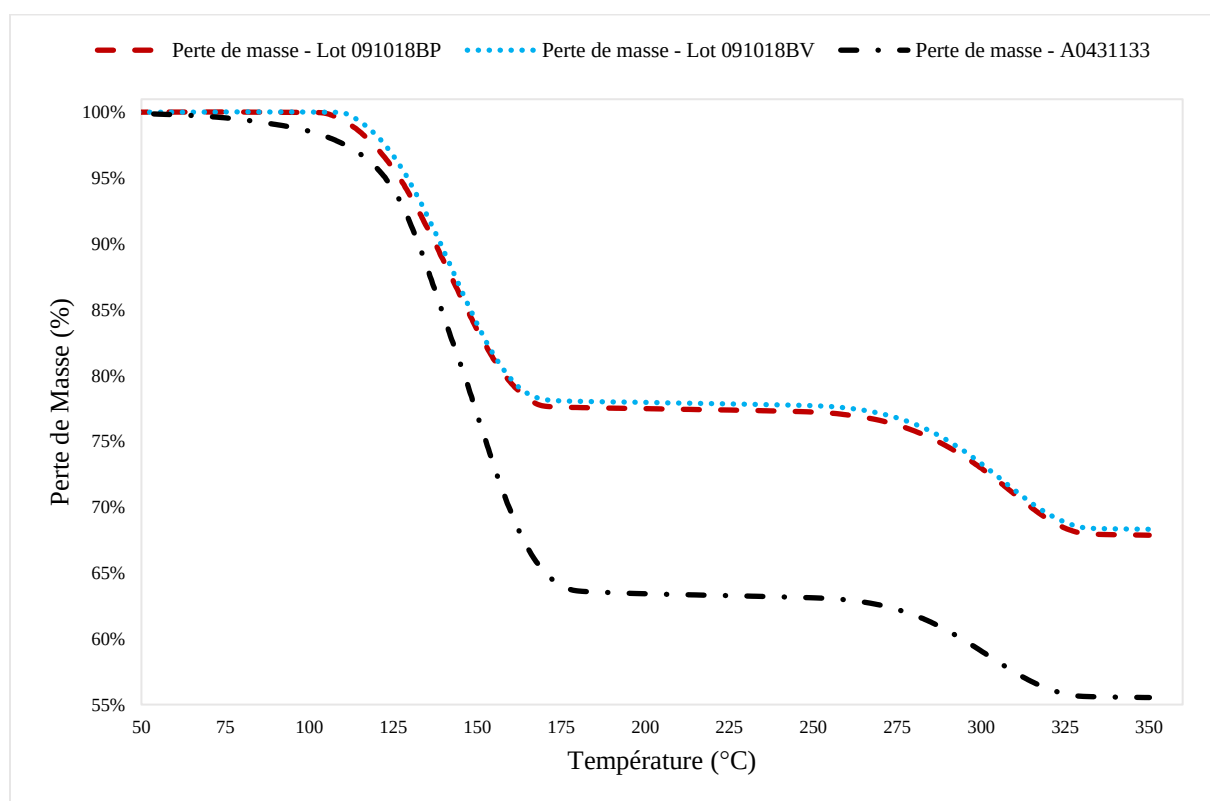


Figure 4-14 Résultats de la thermogravimétrie des échantillons (de 35°C à 800°C) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min

Une analyse thermogravimétrique sous argon des trois lots distincts a été réalisée en chauffant de 35°C à 800°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

Une analyse comparative des lots 091018BP et 091018BV a permis de distinguer une similitude dans le schéma de déshydratation. Deux plateaux distincts sont observés, signalant un processus de déshydratation en deux phases pour le sulfate de fer hydraté. La première phase, caractérisée par une perte de masse de 22% entre 100°C et 170°C, correspond à une perte de trois molécules d'eau. La seconde phase, avec une perte de masse de 10% entre 170°C et 350°C, reflète la perte d'une molécule d'eau. Ces deux phases mènent à une perte totale de 32% de la masse initiale.

Un schéma similaire a également été observé pour le lot A0431133, indiquant une déshydratation en deux étapes. La première étape se caractérise par une diminution de masse de 36% sur l'intervalle de température de 100°C à 180°C, ce qui correspond à une perte de cinq molécules d'eau. Par ailleurs, la deuxième étape, mise en évidence par une réduction de masse de 8% entre 170°C et 350°C, reflète la perte de deux molécules d'eau.

Ces pertes totales de masse dans les trois échantillons correspondent totalement au pourcentage massique théorique des différentes formes d'hydratation du sulfate de fer :

Tableau 4-3 Pourcentage (%) de H₂O dans différentes formes hydratées du sulfate ferreux
(WebQC, 2023)

Sulfate	Masse molaire (g/mol)	% H ₂ O
FeSO₄.7(H₂O)	278,0146	45%
FeSO₄.4(H₂O)	223,9687	32%
FeSO₄.3(H₂O)	205,9534	26%
FeSO₄.1(H₂O)	169,9229	11%

L'analyse par diffraction des rayons X et l'analyse thermogravimétrique des trois lots distincts de sulfate de fer hydraté ont clairement démontré une divergence dans leurs compositions. Ces différences sont susceptibles d'expliquer les variations observées au cours des processus de solubilisation respectifs. Les quantités initiales de FeSO₄ sont différentes en raison des différences dans les degrés d'hydratation.

4.6 Expérience N°05 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 30°C – prise d'échantillons par deux personnes (Personne 1 vs. Personne 2), et Personne 1 sans filtre vs. Personne 1 avec filtre, avec agitation.

Cette expérience est réalisée pour deux objectifs :

- Étudier la différence des résultats obtenus avec et sans utilisation d'un filtre lors de la prise d'échantillons par la même personne ;
- Étudier la différence des résultats obtenus lors de la prise d'échantillons par deux personnes différentes, sans l'utilisation du filtre.

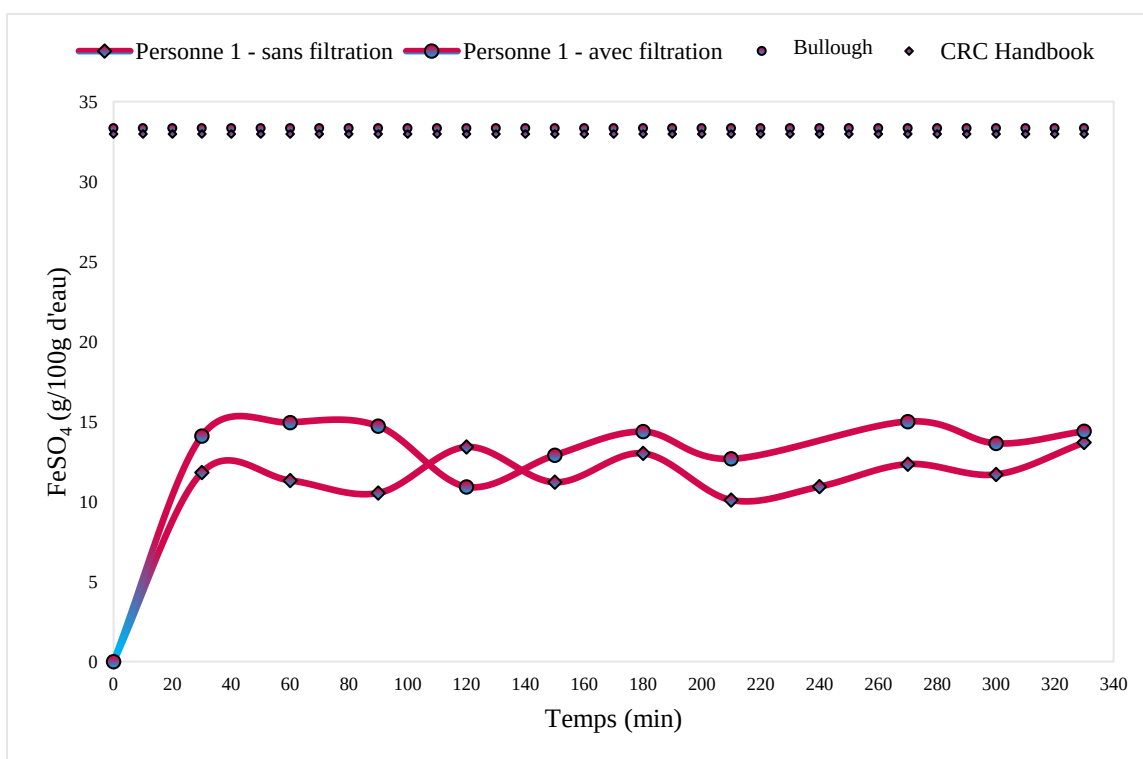


Figure 4-15 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 30°C avec et sans filtre – prise d'échantillons par la même personne

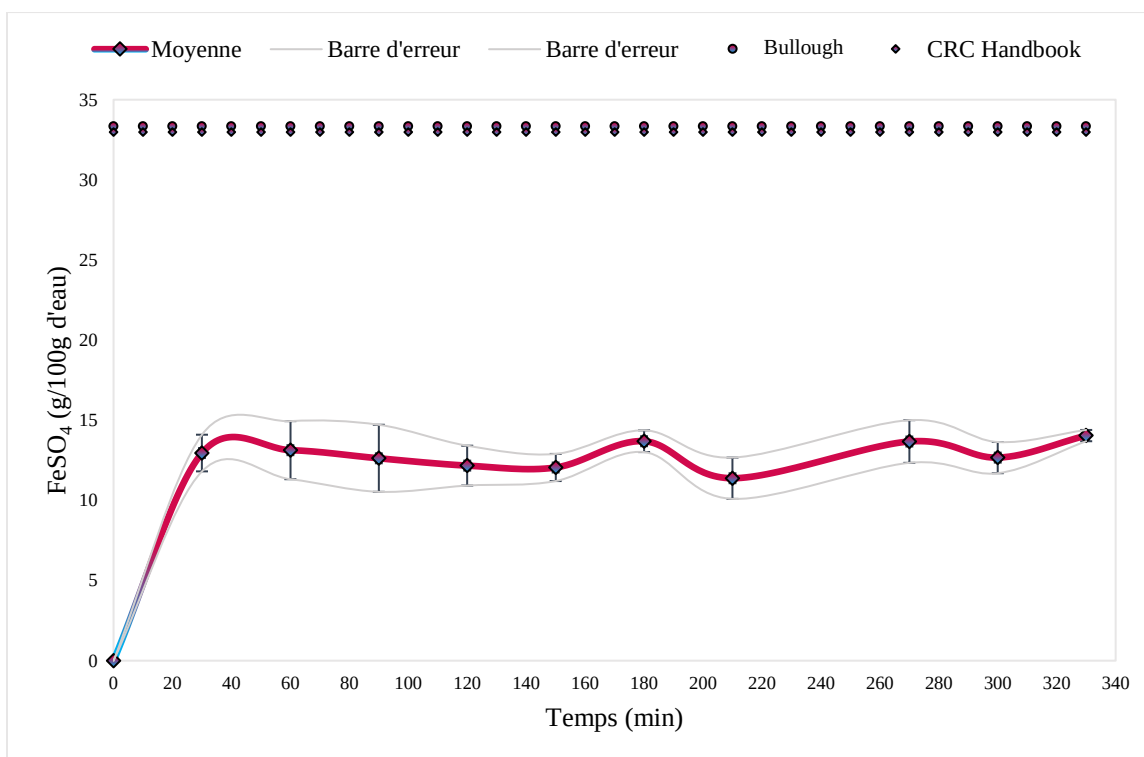


Figure 4-16 Résultats moyens de la prise d'échantillons avec et sans filtre – avec la barre d'écart

Sur la Figure 4-15, les résultats montrent que 84% des valeurs obtenues avec filtration sont supérieures d'environ 2,5 g/100g d'eau aux valeurs obtenues sans filtration. Néanmoins, ceci semble contre-intuitif, car on s'attend à ce que la filtration élimine les particules non dissoutes réduisant ainsi les concentration apparentes dans la solution. Cependant, il est possible que le filtre ait éliminé certains composés pouvant se lier au fer et le rendre moins disponible pour l'analyse ; ce qui expliquerait alors l'augmentation de la concentration apparente du fer.

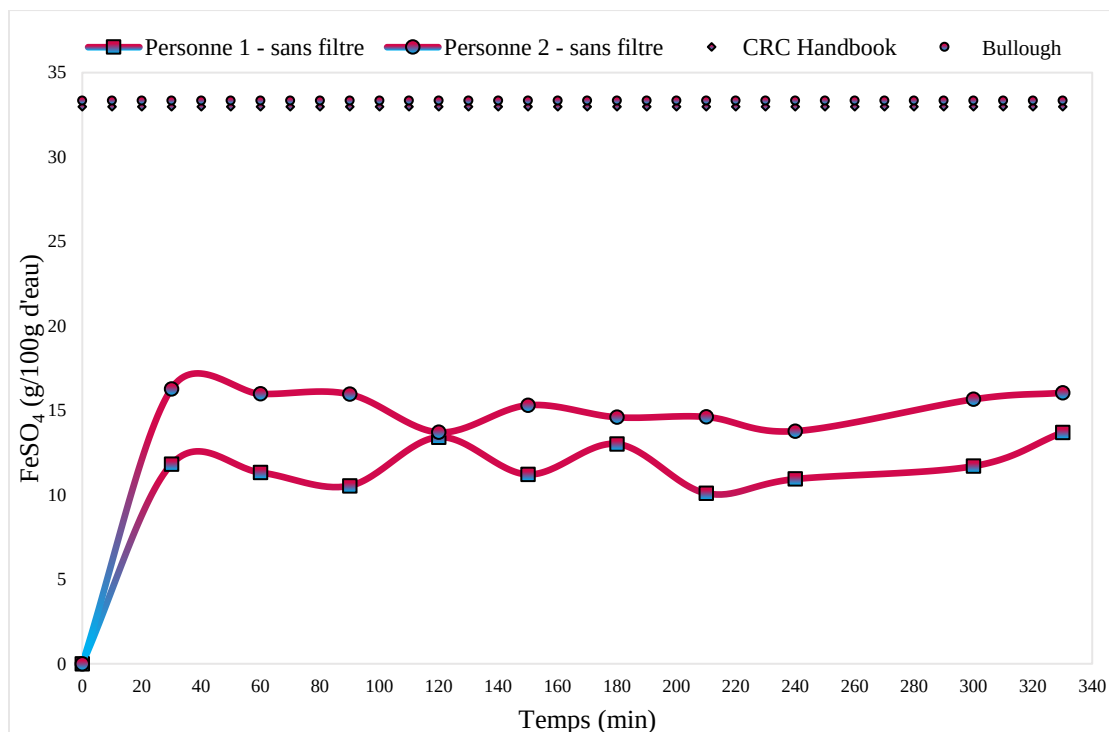


Figure 4-17 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 30°C sans filtre – prise d'échantillons par deux personnes différentes

Variabilité des mesures individuelles : On constate que la plupart des résultats obtenus par les deux personnes sont différents au niveau des valeurs avec un écart moyen d'environ 3,5g/100g d'eau. Mais on observe aussi que la tendance des courbes est pratiquement la même tout au long de l'expérience ; l'augmentation ou la diminution des valeurs coïncident pour la plupart des points. La différence de concentration absolue pourrait s'expliquer par des variations dans la méthode d'échantillonnage qui se traduit surtout par la technique et la précision de pipetage. Une personne peut pipeter plus ou moins de solution que l'autre, ou peut introduire plus ou moins de bulles d'air, ce qui peut affecter la précision des mesures de concentration.

Tendance générale similaire : Le fait que les tendances générales des courbes soient similaires est un bon indicateur de fiabilité du protocole expérimental. Cela suggère que, bien que les mesures individuelles puissent varier en raison des facteurs mentionnés ci-dessus, le comportement global de la réaction est consistant ; l'expérience reproduit fidèlement le processus de dissolution.

Possibilité d'oxydation : La couleur jaunâtre de la solution et la couleur orangée du dépôt sont typiques des oxydes de fer. L'oxydation du fer change sa forme chimique, ce qui peut affecter sa solubilité. Les oxydes de fer sont généralement moins solubles que les sulfates, ce qui explique pourquoi une partie se retrouve sous forme de dépôt. Ce problème qui persiste depuis le début des expériences nous mène à conclure que pour minimiser ce phénomène, travailler dans une atmosphère sans oxygène, en purifiant la solution avec un gaz inerte comme l'azote, doit être envisagé. En se référant à la littérature scientifique existante, plusieurs recherches ont établi qu'une atmosphère d'azote est le moyen le plus efficace d'éviter l'oxydation du sulfate ferreux ou de ses solutions (Cameron, 1930).



Conclusion : On conclut que la précision de la méthode d'échantillonnage peut avoir un impact significatif sur les résultats de ces expériences. Quant à l'utilisation du filtre dans le but d'éliminer de potentielles particules en suspension, elle n'est pas totalement pertinente vu les résultats obtenus. Cependant, il serait également intéressant de poursuivre l'exploration de l'influence de différents paramètres, tels que la température, l'agitation ainsi que la taille des particules, sur la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Comprendre ces facteurs nous aidera à optimiser davantage nos expériences et à obtenir des résultats plus précis et reproductibles.

4.7 Expérience N°06 et N°07 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) dans l'eau à 50°C – avec et sans broyage.

Le but de cette expérience consiste à déterminer la cinétique de dissolution du sulfate ferreux heptahydraté (mélantérite) dans l'eau à 50°C avec et sans broyage pour déterminer l'importance de la taille des particules.

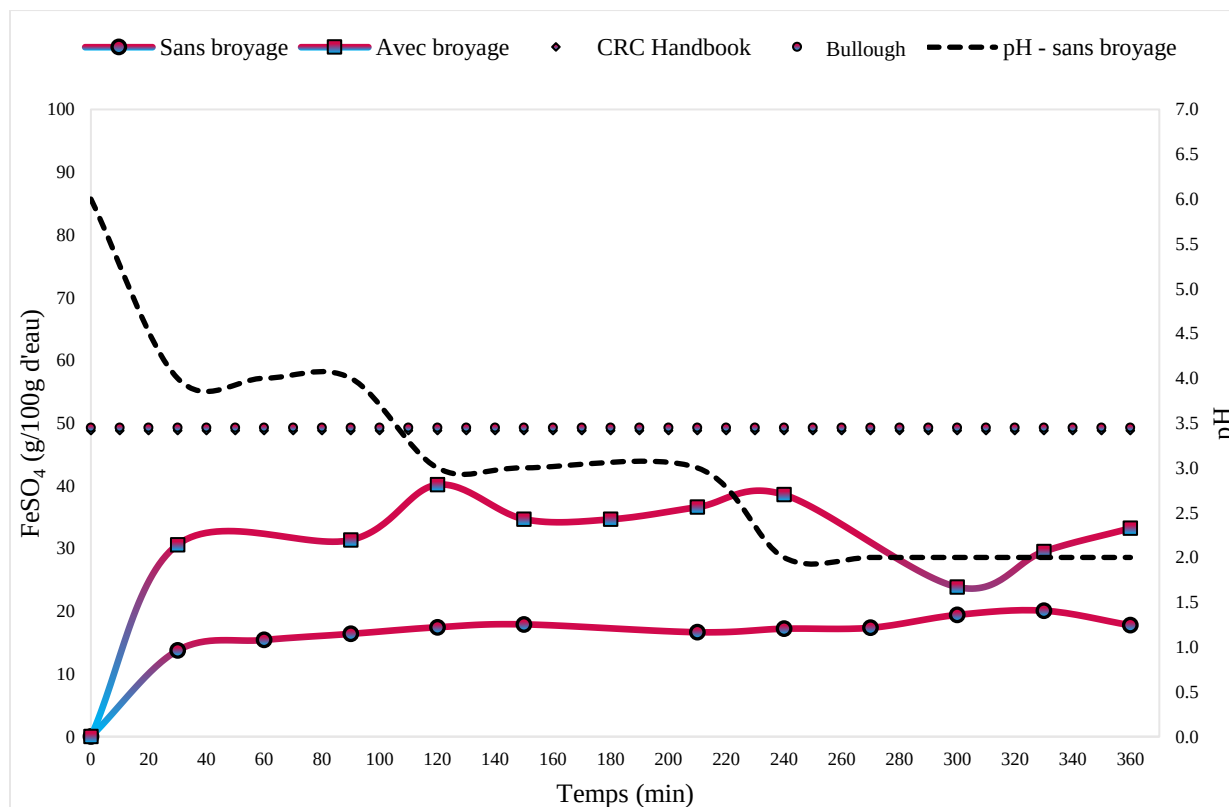


Figure 4-18 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à 50°C – avec et sans broyage

Broyage : le broyage des cristaux augmente la surface de contact entre les cristaux de la mélantérite et l'eau, ce qui devrait accélérer la dissolution. Dans cette figure on constate que la quantité dissoute est de 30,6g après 30 minutes d'expérience contre 13,8g lorsque les cristaux ne sont pas broyés. La courbe représentant l'expérience avec broyage montre des valeurs variant entre 23g et 40g par 100g d'eau, sachant que la quantité initiale dissoute de mélantérite est de 40g/100g d'eau. D'après un bilan de masse, le maximum que peut atteindre cette solution en termes de concentration en FeSO_4 est de 19g /100g d'eau. L'hypothèse la plus plausible qui pourrait être avancée pour expliquer ces observations est que les cristaux de sulfate de fer aient subi une déshydratation lors du processus de broyage. Par conséquent, la masse déterminée après broyage contiendrait une proportion plus importante de FeSO_4 ou ces résultats sont biaisés par le processus d'oxydation.

Oxydation : Une observation visuelle révèle que la solution contenant des cristaux préalablement broyés renferme une quantité plus importante de particules oxydées en comparaison à la solution contenant des cristaux non broyés, comme illustré dans la figure ci-après.

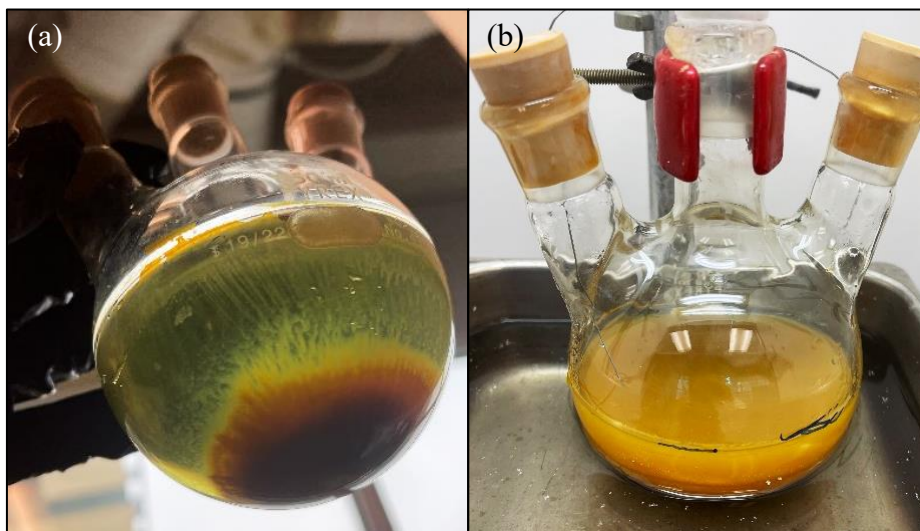
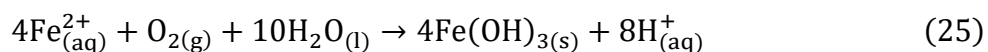


Figure 4-19 (a) Solution contenant des cristaux non broyés – (b) Solution contenant des cristaux broyés

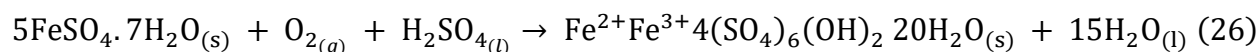
Le broyage peut exposer une plus grande surface solide à l'air et à l'eau, ce qui peut accélérer l'oxydation du fer. Le Fe(II) dans le FeSO_4 est relativement stable lorsqu'il est protégé à l'intérieur du cristal puisqu'il est isolé de l'oxygène. Cependant, lorsque le cristal est broyé, cela casse les liens internes et expose davantage le fer (II) à l'oxygène dans l'air et dans l'eau.

Effet de la température : Selon la loi d'Arrhenius, une augmentation de la température augmente la vitesse de réaction en fournissant plus d'énergie cinétique aux molécules. Dans le cas de ces deux expériences, l'augmentation de la température de 20°C pourrait être une des raisons pour laquelle on observe plus d'oxydation dans la solution.

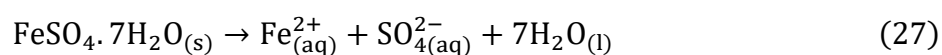
Variation du pH : Lorsque ce sel se dissout dans l'eau, il se dissocie en ions (Fe^{2+}) et en ions sulfate (SO_4^{2-}). Cependant, l'ion Fe^{2+} peut subir une oxydation dans la solution en présence d'oxygène selon l'équation d'oxydo-réduction suivante. Cette réaction libère 8 ions H^+ ; ce qui favorise la diminution du pH.



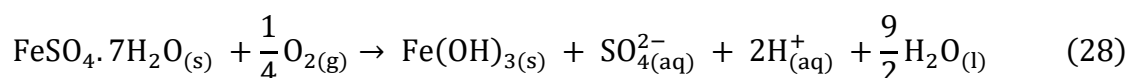
Selon (Frau, 2000), en milieu acide ($\text{pH} < 4$) et en présence d'oxygène, plusieurs réactions peuvent se dérouler :



$\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ est la formule chimique de la copiapite qui est de couleur orange. Selon la même source, la mélantérite est très soluble dans l'eau et peut donc être dissoute instantanément, ceci entraînant la libération de Fe^{2+} et de SO_4^{2-} en forte concentration.



Cette réaction n'affecte pas le pH de la solution sauf si l'on considère l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et la précipitation ultérieure d'un hydroxyde ferrique, conformément au schéma réactionnel global :



Les expériences faites précédemment ont démontré que la dissolution d'une petite quantité de mélantérite peut abaisser d'une manière significative le pH de la solution sans invoquer l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} . Ce processus est très rapide : un pH acide stable est atteint immédiatement (~ 2 à 3 minutes après l'ajout de la mélantérite à la solution aqueuse). Le pH ne change pas au fur et à mesure que la mélantérite se dissout. A la fin de la dissolution, la plupart du fer persiste en solution sous forme de Fe^{2+} . Ce n'est que lorsque la turbidité commence et que l'occultation du Fe^{3+} colloïdal se produit, que le pH commence à diminuer de nouveau, jusqu'à ce que l'équilibre entre la solution aqueuse et la phase ferrique solide soit atteint. Ceci peut expliquer les dépôts obtenus après chaque expérience. La prochaine étape de l'expérimentation implique l'incorporation graduelle de petites quantités de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, afin d'examiner l'effet de la quantité initiale sur l'oxydation.

4.8 Expérience N°08 et N°09 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) à température ambiante et à 50°C dans l'eau – ajout du sel par incrémentation.

4.8.1 Température ambiante – $20^\circ\text{C} \sim 24^\circ\text{C}$

Cette expérience vise à explorer les propriétés de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à une température de 25°C . L'objectif est de déterminer la valeur de saturation pour cette solution spécifique. De plus, un intérêt particulier sera porté à la détection ou à l'absence d'un précipité de couleur orange, comme observé précédemment. La méthode employée consistera à introduire progressivement du $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau, à raison de 5g à chaque étape, jusqu'à ce que la dissolution des cristaux ne soit plus perceptible.

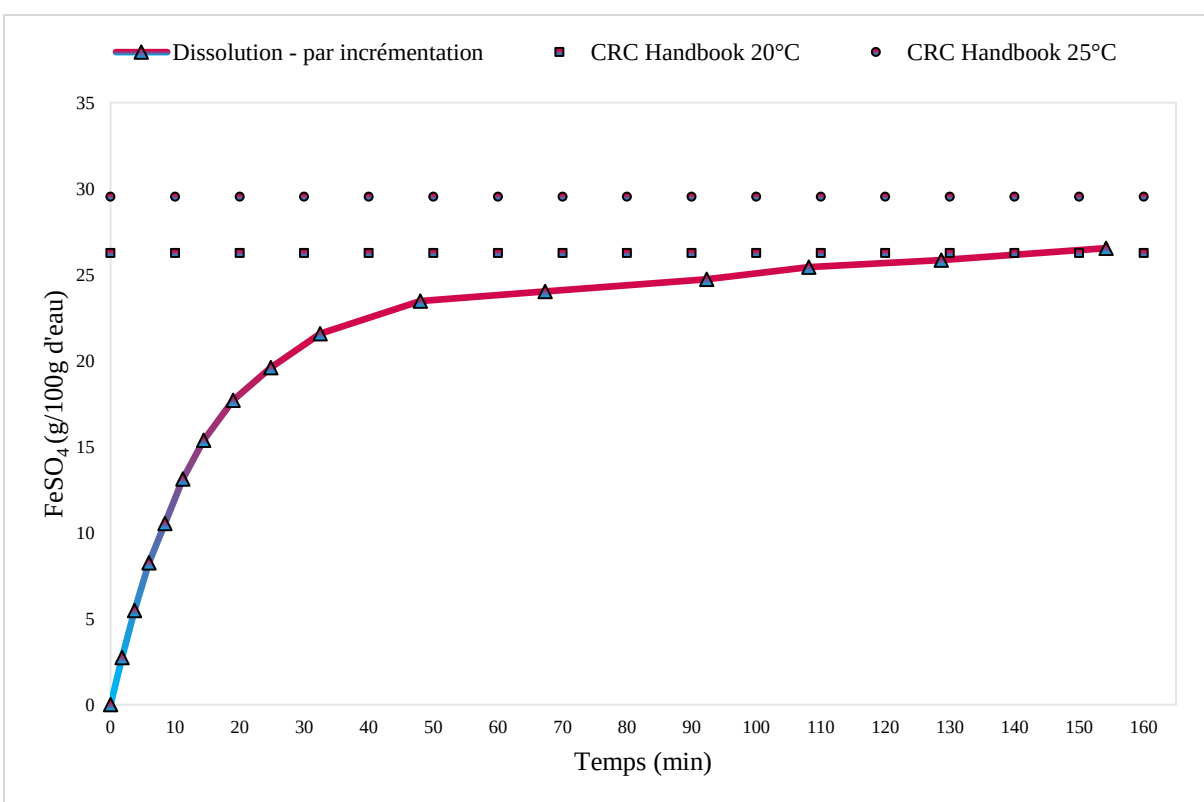


Figure 4-20 Cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à température ambiante – par incrémentation

Dans la phase initiale de l'expérience, la courbe de dissolution présente un comportement linéaire jusqu'à environ 20 minutes. Par la suite, une décélération est observée, menant à un plateau qui apparaît aux alentours de 60 minutes. La solubilité maximale, correspondant à l'état de saturation, est atteinte pour une concentration de 62,3g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ pour 100g d'eau, ce qui équivaut à 26,5g de FeSO_4 / 100g d'eau.



Figure 4-21 Évolution de la couleur de la solution de sulfate de fer au cours du temps –
Température ambiante

On constate clairement que toute la quantité de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est dissoute et la solution est de couleur verte limpide. Aucune turbidité n'est observée au cours de l'expérience. Cette coloration verte est typique de la présence de Fe(II) , ce qui implique qu'il n'y a pas ou peu d'oxydation du fer en Fe(III) , lequel pourrait provoquer des colorations plus jaunes, oranges ou brunes. L'absence de turbidité suggère que toutes les particules solides ont été complètement dissoutes. L'ajout de

$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ par incrémentation a probablement favorisé une dissolution plus efficace, en évitant de saturer la solution ; ce qui aurait pu entraîner la formation de solides non dissous.

Cependant, cette méthode peut présenter une limitation lorsqu'il s'agit de l'étude cinétique de la dissolution puisque cette dernière consiste à étudier la vitesse à laquelle une substance se dissout, généralement en fonction de plusieurs facteurs tels que la température, l'agitation, la taille des particules, etc. Les conditions de l'expérience sont modifiées à chaque ajout du soluté par incréments. De plus, comme dans ce cas, le fait de se baser seulement sur une observation visuelle pour décider d'ajouter ou non le prochain incrément ajoute une source supplémentaire d'incertitude. Bien que la dissolution puisse sembler complète d'un point de vue visuel, il est important de noter que le taux de dissolution peut ralentir à un niveau tel qu'il devient difficile à observer à l'œil nu. Cependant, cela ne signifie pas que le processus de dissolution s'arrête ; il continue en effet à un rythme plus lent.

Une autre expérience à 50°C a été menée en ajoutant le sel par incrémentation, mais les résultats visuels étaient différents dès les premières cinq minutes. Une couleur jaunâtre turbide a été observée comme le montre la Figure 4-22. Un dépôt de couleur rouille a été observé après 35 minutes de décantation. Une potentielle oxydation a eu lieu et la température plus élevée peut potentiellement être la source de cette réaction.

La prochaine étape cruciale à suivre consiste à étudier la solubilité dans un milieu contrôlé et neutre, en utilisant de l'azote afin d'éviter la dissolution de l'oxygène dans la solution.

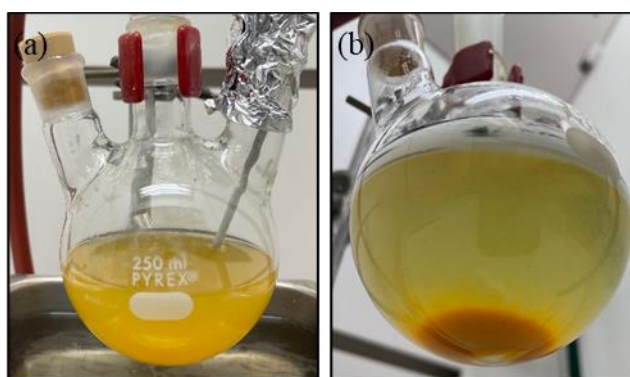


Figure 4-22 (a) couleur de la solution après 10 minutes d'expérience – (b) Dépôt formé après 35 minutes de décantation

4.9 Analyse DRX de quelques précipités formés lors de la solubilisation de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau.

La prochaine étape consistera à soumettre certains des précipités formés au cours des expérimentations précédentes à une analyse par diffraction des rayons X. Cela permettra potentiellement leur identification et une meilleure compréhension de leurs propriétés cristallographiques. Dans le but de préparer les différents précipités pour une analyse par DRX, une étape supplémentaire s'avère nécessaire : la séparation des phases solide et liquide. A cet effet, les solutions ont été soumises à une centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse « Jouan CR 422 ». Les dépôts solides obtenus ont été ensuite séchés dans un four sous vide pendant 48 heures.

Tableau 4-4 Origine des précipités passés à l'analyse DRX

Echantillon	Solution d'origine
19072022	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ broyé à 50°C
21072022	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ non broyé à 50°C
03082022	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ non broyé – par incréments à température ambiante
08082022	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ non broyé – par incréments à 50°C

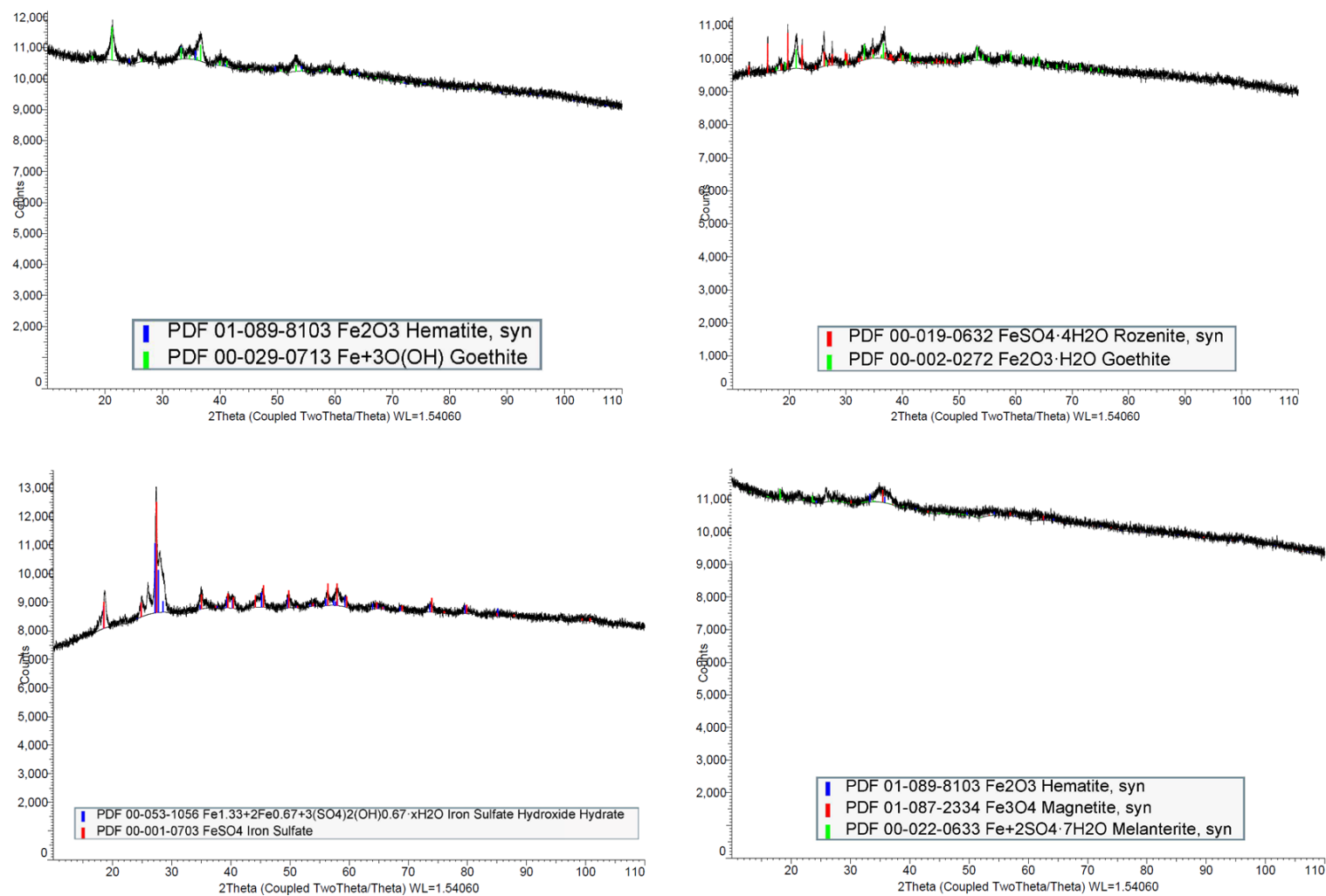


Figure 4-23 Résultats de l'analyse DRX

(a) 19072022 – (b) 21072022 – (c) 03082022 – (d) 08082022

Tableau 4-5 Résultats de l'analyse DRX

Echantillon	Composition
19072022	Hématite (Fe_2O_3) – Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$)
21072022	Rozénite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$)
03082022	$(\text{Fe}_{1.33}^{+2} \text{Fe}_{0.67}^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.67} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ – Sulfate de fer (FeSO_4)
08082022	Hématite (Fe_2O_3) – Mélantérite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a permis de déterminer la composition des différents précipités formés lors des expériences précédentes.

Le premier précipité (**19072022**) issu de la dissolution de la mélantérite broyée à 50°C – qui est une solution complètement turbide et de couleur orange – s'est révélée correspondre aux pics d'hématite et de goethite, deux formes minérales d'oxyde de fer. La formation observée de la goethite est en concordance avec les données disponibles dans la littérature. En effet, (Suhan et al., 2023) ont décrit la préparation de la goethite par la dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau tout en maintenant une agitation constante. Le processus a également nécessité une aération constante pendant une durée de 60 minutes. Cette concordance renforce donc l'exactitude de nos résultats expérimentaux et leur compatibilité avec les phénomènes chimiques documentés.

Le deuxième précipité (**21072022**), issu de la dissolution de la mélantérite non broyée à 50°C – où une couleur plus verdâtre avec un dépôt orangé ont été observés – correspond à des pics de rozénite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et de goethite. La rozénite est une forme hydratée du sulfate de fer, tandis que la goethite est un oxyhydroxyde de fer.

Le troisième précipité (**03082022**) est issu de la dissolution de la mélantérite non broyée par incrément à température ambiante. Cette solution, initialement verte et limpide sans aucun précipité visible, a été laissée pendant 5 jours au laboratoire. Pendant ce temps, un film orange s'est formé et des cristaux ont également apparu, en raison des variations de température. Suite à la centrifugation, un solide a été récupéré et a été envoyé à l'analyse DRX, révélant des pics correspondant au complexe $(\text{Fe}_{1.33}^{+2} \text{Fe}_{0.67}^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.67} \cdot x\text{H}_2\text{O})$ - une phase hydratée d'hydroxyde de sulfate de fer) et au sulfate de fer (FeSO_4).

Le quatrième précipité (**08082022**), issu de la dissolution de la mélantérite non broyée par incrémentation à 50°C - où une couleur jaunâtre a été observée après 5 minutes d'expérience et un

dépôt orangé a été observé après 35 minutes de décantation - correspond aux pics de l'hématite (Fe_2O_3) et de la mélantérite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

19072022 : La présence d'hématite (Fe_2O_3) et de goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) indique une certaine oxydation du Fe(II) à Fe(III). Ces deux composés sont des formes oxydées de fer, typiques d'environnements où l'oxygène est présent. Selon (Schwertmann & Cornell, 2008) la goethite peut se précipiter directement en solution alors que la formation de l'hématite nécessite la présence de l'ocre ferreuse qui est un produit d'une réaction impliquant l'eau, l'air et le fer. Le broyage a pu accélérer ce processus en augmentant la surface de contact avec l'oxygène, et la température élevée a également favorisé l'oxydation.

21072022 : La rozénite ($\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) est une forme moins hydratée du sulfate de fer, ce qui indique une perte partielle d'eau de cristallisation. Par ailleurs, la présence de la goethite suggère encore une fois une oxydation partielle.

03082022 : La formule à la stœchiométrie complexe ($\text{Fe}_{1.33}^{+2} \text{Fe}_{0.67}^{+3}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.67} \cdot x\text{H}_2\text{O}$) correspond à un mélange de Fe(II) et Fe(III) sous forme d'hydroxyde de sulfate de fer hydraté, indiquant une oxydation partielle. La présence de FeSO_4 indique également que le sulfate de fer est resté stable dans une certaine mesure.

08082022 : La présence d'hématite suggère à nouveau une oxydation. Le fait que la mélantérite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) soit présente suggère que la dissolution de ce composé n'a pas été entièrement complète, ou que des conditions ont favorisé sa re-précipitation.

Ces résultats révèlent la complexité des transformations minérales qui se produisent pendant les expériences de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau. Les différents types de minéraux identifiés dans les précipités indiquent une variété de processus, notamment l'oxydation qui est une tendance claire observée dans la plupart des expériences. Elle peut être favorisée par plusieurs facteurs tels que le contact accru avec l'oxygène, lors de la dissolution, et une température plus élevée.

4.10 Expérience N°10 : Mesure de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Lot : A0431133) à température ambiante (21°C) dans une atmosphère neutre (barbotage d'azote gazeux – 315 mL/min)

L'objectif de cette expérience est d'examiner les propriétés de solubilité de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans l'eau à température ambiante, sous agitation et dans une atmosphère neutre, établie par l'introduction d'azote gazeux à un débit de 315 ml/min afin d'éviter les processus d'oxydation.

Cette étude nous permettra de déterminer à travers l'apparence visuelle de la solution, s'il y a une formation potentielle d'un précipité de couleur orange, tel que constaté lors des expériences précédentes.

Le principe consiste à faire barboter de l'azote gazeux pendant une durée de 40 minutes avant l'introduction du sel. Cette étape vise à éliminer tout l'oxygène présent dans le milieu ; ce qui prépare le système pour la dissolution dans un système exempt d'oxygène. L'azote est continuellement introduit tout au long du processus expérimental.

Les images illustrées ci-dessous représentent l'état de la solution après 10, 30 et 60 minutes respectivement après que le sulfate de fer heptahydraté a été ajouté à la solution aqueuse. On distingue clairement les cristaux verts du sel au fond de la cellule, une couleur principalement attribuée aux ions Fe^{2+} du Fe(II)SO_4 cristallin, dans un environnement de solution limpide et verte. Après 30 minutes, on observe une réduction notable de la quantité de sel, suggérant une solubilisation significative de ce dernier. L'absence de précipité est mise en évidence après une durée d'expérience d'une heure, comme illustré dans la Figure 4-26.

Cela signifie que les conditions du système permettent au Fe^{2+} de rester en solution ; ce qui est certainement dû à une concentration faible voire nulle de l'oxygène. Cela suggère aussi que la solution est en dessous du seuil de saturation ; ce qui permet au sel de rester en solution.

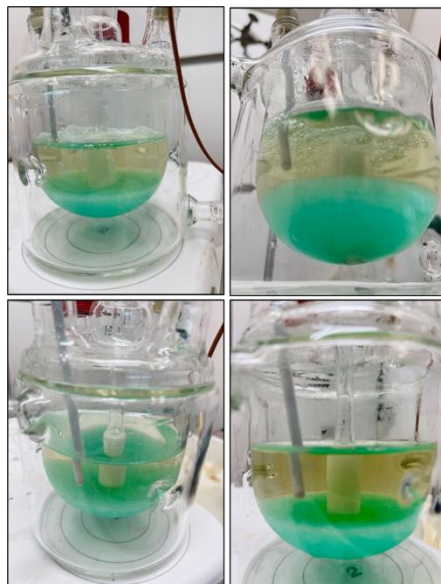


Figure 4-24 Couleur de la solution après 10 min de mesure

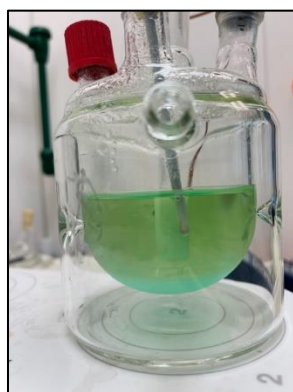


Figure 4-25 Couleur de la solution après 30 min de mesure

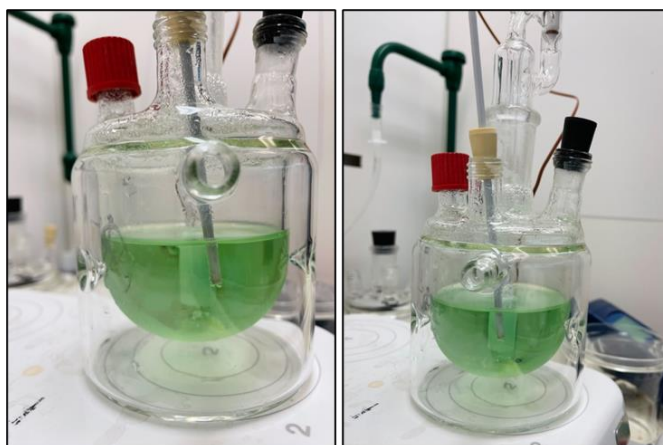


Figure 4-26 Couleur de la solution après 60 minutes de mesure

A travers cette série d'expériences, nous avons réussi à établir un protocole expérimental solide pour mesurer la solubilité des divers sulfates cités au début de ce projet. Les défis rencontrés par l'oxydation du fer, la variabilité des lots, les conditions d'agitation et de température, la taille des particules et les méthodes de prélèvement d'échantillons, ont été confrontés et traités de manière rigoureuse et systématique.

L'utilisation des différentes techniques d'analyse, comme la spectroscopie d'absorption atomique, la diffraction des rayons X et la thermogravimétrie a permis d'éclairer l'ensemble du processus de dissolution, des modifications microscopiques à l'évolution macroscopique des solutions. De plus, la considération de la couleur et de l'apparence des solutions a fourni des indices précieux sur les réactions en cours.

Avec la mise au point de ce protocole expérimental, nous avons pu établir une base solide pour l'étude de la solubilité du sulfate ferreux. Les données recueillies jusqu'à présent ont permis de dresser un tableau plus clair et plus complet de la complexité des réactions impliquées.

Ceci conclut efficacement notre chapitre sur les « Résultats Préliminaires ». Le passage au chapitre suivant « Protocole Expérimental » s'appuiera sur les résultats obtenus et les protocoles préalablement affinés. Le prochain chapitre vise à détailler et à approfondir la procédure mise en place, fournissant ainsi un cadre solide et surtout reproductible.

CHAPITRE 5 PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Ce chapitre est consacré à la description détaillée du protocole expérimental que nous avons mis en place pour déterminer la cinétique de la dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jusqu'à saturation de la solution. Ce protocole est le fruit du travail minutieux, rigoureux et méthodique décrit dans le chapitre précédent. C'est un aboutissement des efforts pour résoudre les défis techniques rencontrés.

De plus ce protocole est conçu pour se conformer à une procédure opérationnelle standard (*SOP*) qui a été approuvée par le département de génie chimique. C'est un outil essentiel dans tout environnement de recherche scientifique ou d'ingénierie, garantissant que toutes les procédures sont effectuées de manière cohérente et reproductible. Cela permet d'assurer la qualité et la fiabilité des résultats obtenus.

Dans ce chapitre, nous allons donc détailler notre procédure expérimentale, en expliquant chaque étape en détails.

5.1 Objectifs de la procédure

5.1.1 Mesure de solubilité des sulfates métalliques

Cette procédure vise d'abord à mesurer la solubilité, dans une atmosphère contrôlée (barbotage d'azote gazeux), du sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), du sulfate de cobalt heptahydraté ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) et du sulfate de manganèse monohydraté ($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), dans de l'eau dé-ionisée (0% d'acide sulfurique), puis dans de l'acide sulfurique. Les deux expériences seront réalisées à des températures et des concentrations différentes.

5.1.1.1 Produits

- Acide nitrique 70% - (HNO_3 – Thermo Fisher Scientific), 65-70%, CAS : 7697-37-2.
- Acide sulfurique 98% - (H_2SO_4 – Thermo Fisher Scientific), 95-98%, CAS : 7664-93-9.
- Sulfate de fer heptahydraté ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Thermo Fisher Scientific), 99.5%, CAS : 7782-63-0.
- Sulfate de cobalt heptahydraté ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Sigma Aldrich), ReagentPlus >99%, CAS : 10026-24-1.

- Sulfate de manganèse monohydraté ($\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ – Sigma Aldrich), ReagentPlus >99%, CAS : 10034-96-5.
- Eau ultrapure – Milli-Q, Resistance 18,2 MΩcm.

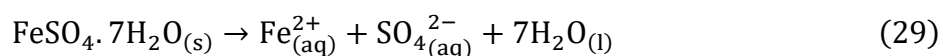
5.1.1.2 Outils de caractérisation

- Spectroscopie d'absorption atomique à flamme – Perkin Elmer 200.
- Diffractomètre à rayons X – EMPYREAN Cu-k-alpha, 40 mA, 45 kV.
- Appareil de thermogravimétrie (ATG) SETARAM Labsys EVO avec une tige DTA.

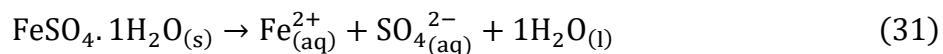
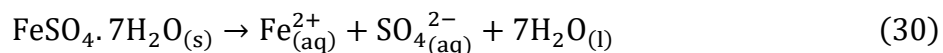
5.1.1.3 Réactions de dissolution

5.1.1.3.1 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Zhou et al., 2018)

- Dissolution dans de l'eau :

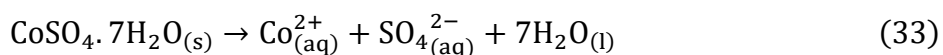


- Dissolution dans le système $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$:

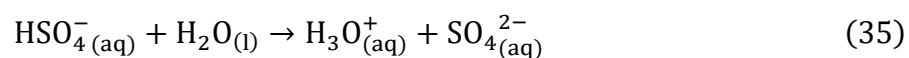
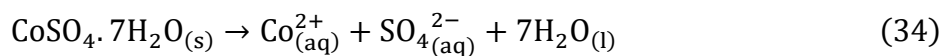


5.1.1.3.2 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- Dissolution dans de l'eau :

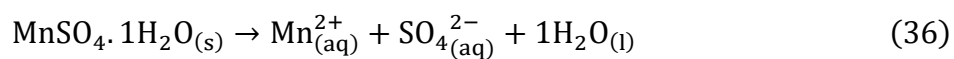


- Dissolution dans le système $\text{CoSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$:

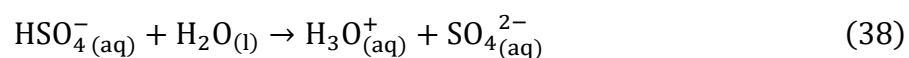
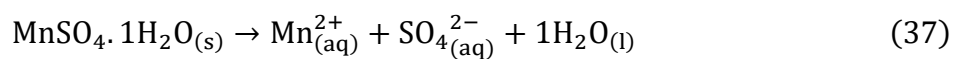


5.1.1.3.3 $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$

- Dissolution dans de l'eau :



- Dissolution dans le système $\text{MnSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$:



5.1.1.4 Montage expérimental

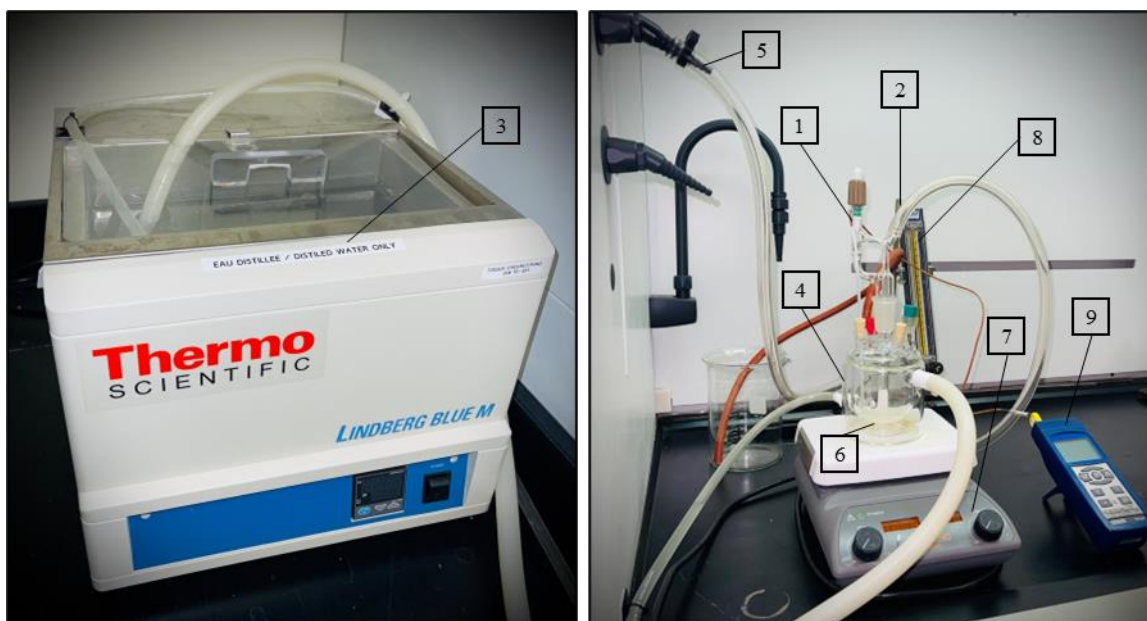


Figure 5-1 montage expérimental (voir Tableau 5-1 pour les légendes)

Tableau 5-1 Légendes du montage expérimental

Légende	Description	Plage de fonctionnement	Unité
01	Bulleur de gaz	-	-
02	Support	-	-
03	Bain à circulation d'eau	0 à 80	°C
04	Réacteur (ou cellule)	300	ml
05	Vanne du gaz d'azote (vanne de laboratoire)	-	-
06	Barreau magnétique	-	-
07	Agitateur magnétique	2000	tour/min
08	Rotamètre	300	ml/min
09	Thermomètre	-100 à +1300	°C

5.2 Mode opératoire

Afin de déterminer la solubilité du sulfate ferreux, du sulfate de cobalt et du sulfate de manganèse dans l'eau à 30°C, plusieurs étapes sont réalisées.

- **Étape 1** : Nettoyer et laver toute la verrerie, qui sera utilisée pendant l'expérience, dans un nettoyeur à ultrasons.
- **Étape 2** : Diluer la solution d'acide nitrique de 70% à 3%.
- **Étape 3** : Préparer les tubes d'échantillonnage pour la première et la deuxième dilution des échantillons en versant le volume approprié d'acide nitrique 3% dans chaque tube.
- **Étape 4** : Préparer le dispositif expérimental.
- **Étape 5** : Maintenir la température à 30°C.
- **Étape 6** : Suivre les conditions opératoires ci-dessous et prélever les échantillons en conséquence.
- **Étape 7** : Transporter les échantillons, dans une boîte fermée (pour éviter toute fuite), au département de géologie pour la caractérisation (spectroscopie d'absorption atomique).

5.2.1 Conditions opératoires

Le Tableau 5-2 résume les conditions opératoires des expériences.

Tableau 5-2 Conditions opératoires

Température (°C)		Concentration de H ₂ SO ₄			
T ₁ = 30	0%	2,5%	10%	20%	
Temps (min)	10-20-30-40-	10-20-30-40-	10-20-30-40-	10-20-30-40-	
	50-60-90-120-	50-60-90-120-	50-60-90-120-	50-60-90-120-	
	150-180-210-	150-180-210-	150-180-210-	150-180-210-	
	240-270-300-	240-270-300-	240-270-300-	240-270-300-	
	330-360...1440	330-360...1440	330-360...1440	330-360...1440	
T ₂ = 50	0%	2,5%	10%	20%	
Temps (min)	10-20-30-40-	10-20-30-40-	10-20-30-40-	10-20-30-40-	
	50-60-90-120-	50-60-90-120-	50-60-90-120-	50-60-90-120-	
	150-180-210-	150-180-210-	150-180-210-	150-180-210-	
	240-270-300-	240-270-300-	240-270-300-	240-270-300-	
	330-360...1440	330-360...1440	330-360...1440	330-360...1440	
T ₃ = 80	0%	2,5%	10%	20%	
Temps (min)	10-20-30-40-	10-20-30-40-	10-20-30-40-	10-20-30-40-	
	50-60-90-120-	50-60-90-120-	50-60-90-120-	50-60-90-120-	
	150-180-210-	150-180-210-	150-180-210-	150-180-210-	
	240-270-300-	240-270-300-	240-270-300-	240-270-300-	
	330-360...1440	330-360...1440	330-360...1440	330-360...1440	

5.3 Procédure opérationnelle standard

5.3.1 Préparation de l'acide nitrique pour la dilution des échantillons

- **Étape 1 :** Une solution d'acide nitrique 3% est préparée à partir de la solution concentrée à 70%. Cette solution sera utilisée pour diluer les échantillons qui seront prélevés au cours de l'expérience.
- a) Placer le flacon, l'éprouvette, la fiole jaugée et le bécher dans le nettoyeur à ultrasons et les y laisser pendant une heure pour garantir la propreté, puis les retirer.

- b) En portant deux paires de gants (deux couches de protection), verser 50 ml d'acide nitrique à 70% dans le bécher, puis 40 ml dans l'éprouvette, tout en travaillant sous la hotte chimique.
 - c) Poursuivre le remplissage jusqu'à 43 ml à l'aide de la pipette graduée.
 - d) Remplir la fiole à moitié avec de l'eau dé-ionisée.
 - e) Verser les 43 ml d'acide nitrique.
 - f) Compléter le remplissage avec de l'eau déionisée jusqu'à 1000 ml.
 - g) Homogénéiser la solution en agitant la fiole.
-
- **Étape 2 :** Préparer les tubes de 14 ml pour la première dilution des échantillons en versant le volume approprié d'acide nitrique à 3% dans chaque tube à l'aide de la pipette graduée.
 - **Étape 3 (dans le cas où la solubilité est mesurée dans H₂SO₄) :** Des solutions d'acide sulfurique à 2,5%, 10% et 20% sont préparées à partir de la solution concentrée à 98%. Cette solution sera utilisée pour solubiliser les sulfates métalliques.
- a) Placer la fiole, l'éprouvette, la fiole jaugée et le bécher dans le nettoyeur à ultrasons et les y laisser pendant une heure pour garantir la propreté, puis les retirer.
 - b) 2,5% : En portant deux paires de gants (deux couches de protection), verser 30 ml d'acide sulfurique à 98% dans le bécher, puis 20 ml dans l'éprouvette, tout en travaillant sous la hotte chimique ; continuer à remplir jusqu'à 26 ml à l'aide de la pipette graduée.
 - c) 10% : En portant deux paires de gants (deux couches de protection), verser 110 ml d'acide sulfurique à 98% dans le bécher, puis 100 ml dans un erlenmeyer, tout en travaillant sous la hotte chimique, et continuer à le remplir jusqu'à 102 ml à l'aide de la pipette graduée.
 - d) 20% : En portant deux paires de gants (deux couches de protection), verser 210 ml d'acide sulfurique à 98% dans le bécher, puis 200 ml dans un erlenmeyer, tout en travaillant sous la hotte chimique, et continuer à le remplir jusqu'à 204 ml à l'aide de la pipette graduée.
 - e) Remplir la fiole à moitié avec de l'eau déionisée.
 - f) Verser la quantité appropriée d'acide sulfurique (26, 102, 204 ml).

- g) Compléter le remplissage avec de l'eau déionisée jusqu'à 1000 ml.
- h) Homogénéiser la solution en agitant la fiole.

5.3.2 Préparation des équipements

- a) Remplir le réacteur (ou la cellule) avec le volume approprié d'eau déionisée (un calcul sera détaillé).
- b) Régler le bain à circulation d'eau à la température appropriée (30°C, 50°C ou 80°C).
- c) Placer le barreau magnétique, le bulleur de gaz ainsi que le thermomètre.
- d) Ouvrir la vanne d'azote et commencer à faire barboter l'azote gazeux à 300 ml/min, pendant au moins 40 minutes avant d'ajouter le sulfate de métal.
- e) À l'aide d'une balance analytique, peser la quantité appropriée de sulfate métallique (50 g - 150 g pour chaque sel), tout en portant un masque respiratoire de protection (respirateur réutilisable 3M).
- f) Mesurer la température de l'eau et s'assurer qu'elle a atteint la température désirée.
- g) Commencer l'agitation à 300 rpm.
- h) Verser les cristaux de sulfate métallique dans l'eau à l'aide d'un entonnoir.
- i) Après 10 minutes, prélever un échantillon de la solution à l'aide de la pipette d'échantillonnage (1 à 50µL) puis le verser dans le tube d'échantillonnage préparé au début.
- j) Répéter l'étape h) pour chaque temps mentionné dans le Tableau 5-2.
- k) À l'aide d'une pipette graduée, remplir les tubes d'échantillonnage jusqu'au volume désiré (en respectant la première dilution) avec de l'acide nitrique à 3%.
- l) Une deuxième dilution de l'échantillon est nécessaire pour ramener la concentration dans la plage de fonctionnement de la spectroscopie d'absorption atomique (1 - 4 ppm). Préparer des tubes de 14 ml pour la deuxième dilution de l'échantillon en versant le volume approprié d'acide nitrique à 3% dans chaque tube à l'aide de la pipette graduée.
- m) À l'aide de la pipette d'échantillonnage, prélever le volume approprié de la solution d'échantillon diluée (premier tube de 14ml).

- n) Verser dans les tubes d'échantillonnage de 14 ml et finir de remplir avec de l'acide nitrique à 3%.
- o) Passer les échantillons à la spectroscopie d'absorption atomique pour déterminer la concentration des ions métalliques.

5.3.3 Caractérisation des échantillons

Les échantillons sont analysés par la spectroscopie d'absorption atomique à flamme.

CHAPITRE 6 RÉSULTATS ET DISCUSSION

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus après l'application du protocole expérimental pour déterminer la cinétique de dissolution et la limite de solubilité des sulfates de fer et de cobalt heptahydraté.

Tous les points de données expérimentales seront discutés avec un accent particulier sur leur ajustement au modèle cinétique de dissolution. Il existe très peu de protocoles expérimentaux établis pour le suivi de la cinétique de dissolution des solides dans un solvant, donc pour le développement d'une méthodologie fiable et structurée, cette modélisation empirique a pour but de déterminer si les points expérimentaux obtenus peuvent être expliqués par des équations physiques. Par la même occasion, ce modèle permettra une estimation de la constante de vitesse de dissolution à diverses températures : 30°C, 50°C et 80°C pour chaque sulfate. L'outil « *Solver* » de *Microsoft Excel* sera utilisé pour effectuer cette modélisation de manière efficace et fiable.

Les points expérimentaux sont illustrés sur des graphes dont l'allure de la courbe par défaut, utilisée par le logiciel *Microsoft Excel*, est à titre figuratif et visuel seulement.

Dans le cadre de notre analyse thermodynamique, des diagrammes de solubilité en fonction de la température pour $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seront construits et analysés. Ces résultats seront ensuite comparés aux données existantes dans la littérature, y compris des études scientifiques et le *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, qui est une référence clé dans le domaine.

La méthodologie utilisée pour le calcul des masses respectives des sels et de l'eau de solubilisation sera explicitement détaillée, en insistant sur l'importance du bilan massique.

Ce chapitre se veut donc une présentation détaillée et scientifique des résultats obtenus, permettant une interprétation claire et précise.

6.1 Présentation de l'outil « *Solver* » de *Microsoft Excel*

L'outil « *Solver* » de *Microsoft Excel* est un outil d'optimisation et d'analyse pouvant être utilisé pour résoudre des problèmes d'optimisation linéaire et non linéaire. Dans le contexte de l'ajustement d'un modèle à des données expérimentales, *Solver* peut être utilisé pour minimiser la somme des carrés des résidus entre les valeurs prédites par le modèle et les valeurs expérimentales, communément appelée : la méthode des moindres carrés (Walsh & Diamond, 1995).

De nombreux travaux expérimentaux ont été modélisés d'une manière efficace avec cet outil. On peut citer (Gómez et al., 2023), qui ont adopté cette méthode pour établir les paramètres cinétiques des réactions enzymatiques de ping-pong.

6.2 Résultats de la dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

6.2.1 Cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté jusqu'à saturation à 30°C

6.2.1.1 Présentation des résultats

L'objectif de cette expérience est d'établir la cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté, ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Thermo Fisher Scientific), 99.5%, CAS : 7782-63-0, dans une eau ultrapure. Cette dernière a été obtenue par un système Milli-Q, Resistance : 18,2 M Ω cm avec un pH=6. Parallèlement, l'expérience cherche à identifier le point de saturation de la dissolution à 30°C.

Un total de 65g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été introduit d'un seul coup dans 73g d'eau ultrapure, instaurant ainsi un régime de sursaturation. Le système est soumis à une agitation de 300 tr/min à l'aide d'un barreau magnétique pour assurer un mélange homogène.

Au cours de l'expérience, des échantillons ont été prélevés à des intervalles définis pour l'analyse. Durant la première heure, un échantillon a été prélevé toutes les 15 minutes. Par la suite, les échantillons ont été prélevés toutes les heures jusqu'à atteindre 420 minutes. À ce stade, la prise d'échantillons a été interrompue en raison de contraintes externes et a repris le jour suivant à la 23^{ème} heure. Les prélèvements ont alors continué toutes les heures jusqu'à la 25^{ème} heure.

Chaque échantillon prélevé, a été dilué dans de l'acide nitrique 3% obtenu à partir d'acide nitrique - (HNO_3 – Thermo Fisher Scientific), 65-70%, CAS : 7697-37-2.

Cette dilution a permis d'atteindre une concentration en fer de 1 à 4 ppm, un intervalle particulièrement approprié pour la détection du fer par spectrométrie d'absorption atomique.

Pour préparer une solution saturée en FeSO_4 à 30°C à partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le diagramme de phases indique que la solubilité de FeSO_4 à 30°C est de 24,8% massique et la phase la plus stable

est $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Pour calculer la quantité de FeSO_4 anhydre requise, on procède de la manière suivante (Myerson, 2002) :

$$\% \text{ massique} = x_s = \frac{m_{\text{FeSO}_4}}{m_{\text{FeSO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (39)$$

$$0,248 = x_s = \frac{m_{\text{FeSO}_4}}{m_{\text{FeSO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Si la masse de l'eau est de 100g alors :

$$m_{\text{FeSO}_4} = 0,248 \times m_{\text{FeSO}_4} + 0,248 \times m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$0,752 \times m_{\text{FeSO}_4} = 0,248 \times m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{FeSO}_4} = \frac{100 \times 0,248}{0,752}$$

Donc la masse de sulfate de fer anhydre se trouvant dans la solution est de :

$$m_{\text{FeSO}_4} = 32,97 \approx 33 \text{ g}$$

Puisque la forme la plus stable est $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$:

$$x_{\text{FeSO}_4} = \frac{M_{\text{FeSO}_4} \text{ dans l'hydrate}}{M_{\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}} \quad (40)$$

$$x_{\text{FeSO}_4} = \frac{151,908 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{278,01 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$x_{\text{FeSO}_4} = 0,546$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,454$$

Si on applique un bilan massique :

$$\text{Masse totale} = \text{Masse H}_2\text{O} + \text{Masse FeSO}_4 \text{ dans l'hydrate} \quad (41)$$

$$0,248 \times \text{Masse totale} = \text{Masse FeSO}_4 \text{ dans l'hydrate} \quad (42)$$

$$0,752 \times \text{Masse totale} = \text{Masse de H}_2\text{O dans l'hydrate} + \text{Masse H}_2\text{O dans le solvant} \quad (43)$$

Donc la masse de FeSO_4 requise pour préparer une solution saturée à 30°C se calcule comme suit :

$$0,248 \times (100g + 33g) = 0,546 \times (\text{Masse de } \text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{Masse de } (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,248 \times 133}{0,546}$$

$$\text{Masse de } (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 60,41 \approx 60g$$

Donc la masse d'eau requise pour préparer une solution saturée à 30°C se calcule comme suit :

$$0,752 \times \text{Masse totale} = \text{Masse de } \text{H}_2\text{O} \text{ dans l'hydrate} + \text{Masse } \text{H}_2\text{O} \text{ dans le solvant}$$

$$0,752 \times (100g + 33g) = 0,4540 \times (60) + \text{Masse } \text{H}_2\text{O} \text{ dans le solvant}$$

$$\text{Masse } \text{H}_2\text{O} \text{ dans le solvant} = 0,752 \times (100g + 33g) - 0,4540 \times 60$$

$$\text{Masse } \text{H}_2\text{O} \text{ dans le solvant} = 72,77 \approx 73g$$

Une masse de 65g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ a été dissoute dans 73g d'eau, pour favoriser une sursaturation de FeSO_4 . L'ensemble des expériences a été réalisé en triplicata afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Les données présentées montrent la moyenne des trois expériences, avec des barres d'erreurs reflétant l'incertitude sur l'ensemble du processus de manipulation. Afin de minimiser l'impact de toute valeur aberrante, une analyse statistique a été réalisée sur chaque ensemble de trois points en utilisant la règle de Chauvenet. Cette méthode d'analyse des données minimise l'influence de toute anomalie potentielle.

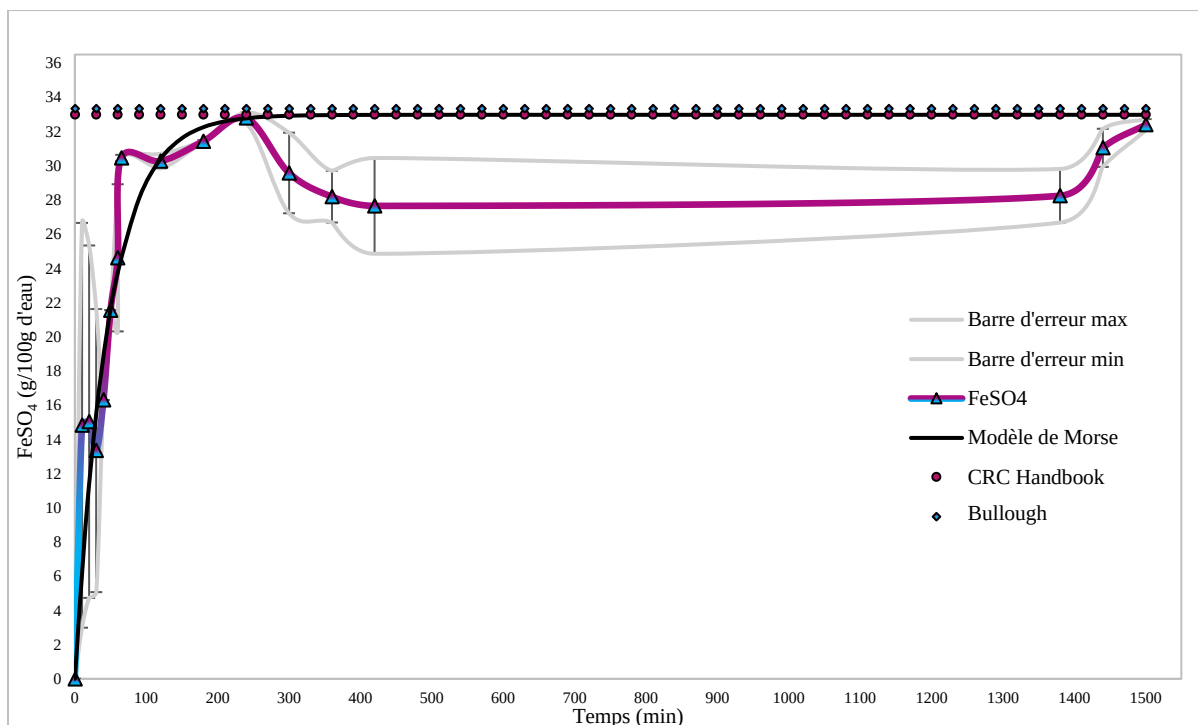


Figure 6-1 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C

6.2.1.2 Interprétation et discussion

La cinétique observée au cours de l'expérience révèle une dynamique complexe, caractérisée par des variations significatives de solubilité avec le temps. Initialement, une augmentation est enregistrée atteignant un maximum de 32,78g de FeSO_4 /100g d'eau correspondant au point de saturation, après 240 minutes. Ceci est attendu car, initialement, le système n'est pas à l'équilibre et le sel continue à se dissoudre jusqu'à ce que la saturation soit atteinte.

Cependant, après cette période, une diminution graduelle a été observée jusqu'à atteindre une valeur de 28g/100g d'eau au bout de 420 minutes d'expérience. Cette décroissance pourrait être attribuée à des processus de précipitation partielle ou à des modifications dans l'équilibre chimique du système. La solubilité d'un solide dans un solvant est généralement le résultat d'un équilibre entre les processus de dissolution et de précipitation. A mesure que le sel se dissout, la concentration des ions en solution augmente jusqu'à ce que la solution devienne saturée. A partir de ce moment le processus de précipitation, où les ions se recombinent pour reformer le solide – processus inverse de la dissolution – peut commencer à rivaliser avec ce dernier (Morse et al., 2007).

Après 23 heures d'expérience, la solubilité est restée à 28g/100g d'eau. Toutefois, une heure plus tard, une augmentation est observée atteignant 31g/100g d'eau, et ensuite 32g/100g d'eau au bout de la 25^{ème} heure de mesure.

Cette augmentation tardive pourrait suggérer une reprise du processus de dissolution après une période relative de stagnation. Ceci est probablement dû à des changements subtils dans les conditions du système.

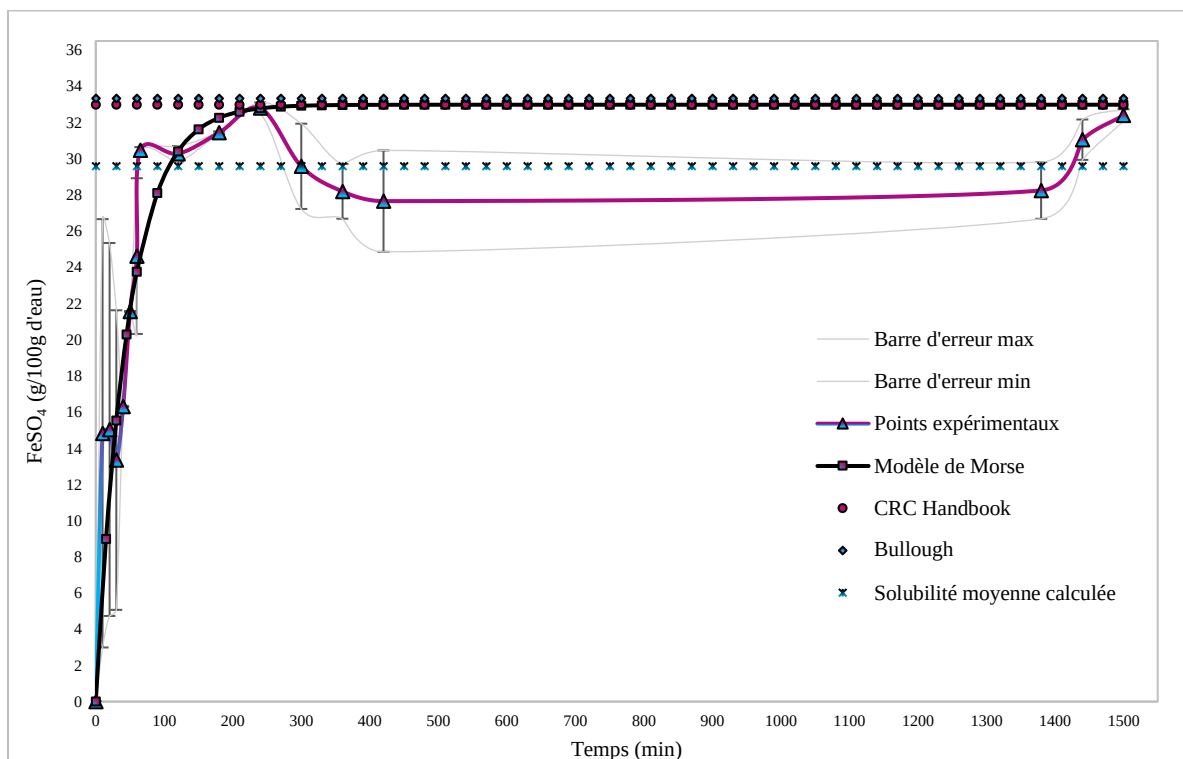


Figure 6-2 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C – avec la moyenne de solubilité calculée

Une limite de solubilité a été déterminée pour cette température comme illustrée sur la Figure 6-2. Cette dernière a été établie en effectuant la moyenne des valeurs expérimentalement obtenues après la 240^e minute de l'expérience. L'identification de ce seuil temporel spécifique a été guidée par l'application du modèle empirique adapté à notre système. En utilisant les valeurs ajustées des paramètres $k = 0,02 \text{ min}^{-1}$ et $n = 1$ dans ce modèle, nous avons prédit que le système devrait atteindre sa solubilité limite autour de la 210^e minute. De manière plus précise, notre modèle suggère que 98,8% (à trois chiffres significatifs) de la solubilité limite est atteinte à ce moment-là.

6.2.2 Cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté jusqu'à saturation à 50°C

L'expérience suivante a été mise en œuvre dans des conditions identiques à celles précédemment décrites, avec une modification notable : la température du système a été augmentée à 50°C. Cette augmentation de température permet d'explorer l'influence de ce paramètre sur la cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté. En fournissant des données complémentaires dans un autre régime thermique, cette expérience contribuera à une compréhension plus complète de ces phénomènes.

Pour préparer une solution saturée en FeSO_4 à 50°C à partir de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le diagramme de phases indique que la solubilité de FeSO_4 à 30°C est de 32.8% massique et la phase la plus stable est $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. pour calculer la quantité de FeSO_4 anhydre ainsi que le volume requis de solvant, on procède de la même manière que pour 30°C.

$$\text{Masse de } (\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}) = 89,39 \approx 89g$$

$$\text{Masse } \text{H}_2\text{O dans le solvant} = 59,5 \approx 60g$$

Dans cette phase expérimentale, une modification de la proportion solide/liquide a été appliquée pour favoriser une saturation de FeSO_4 dans le milieu de dissolution. Précisément, 95g de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous dans 60g d'eau ultrapure, créant ainsi un système en état de sursaturation.

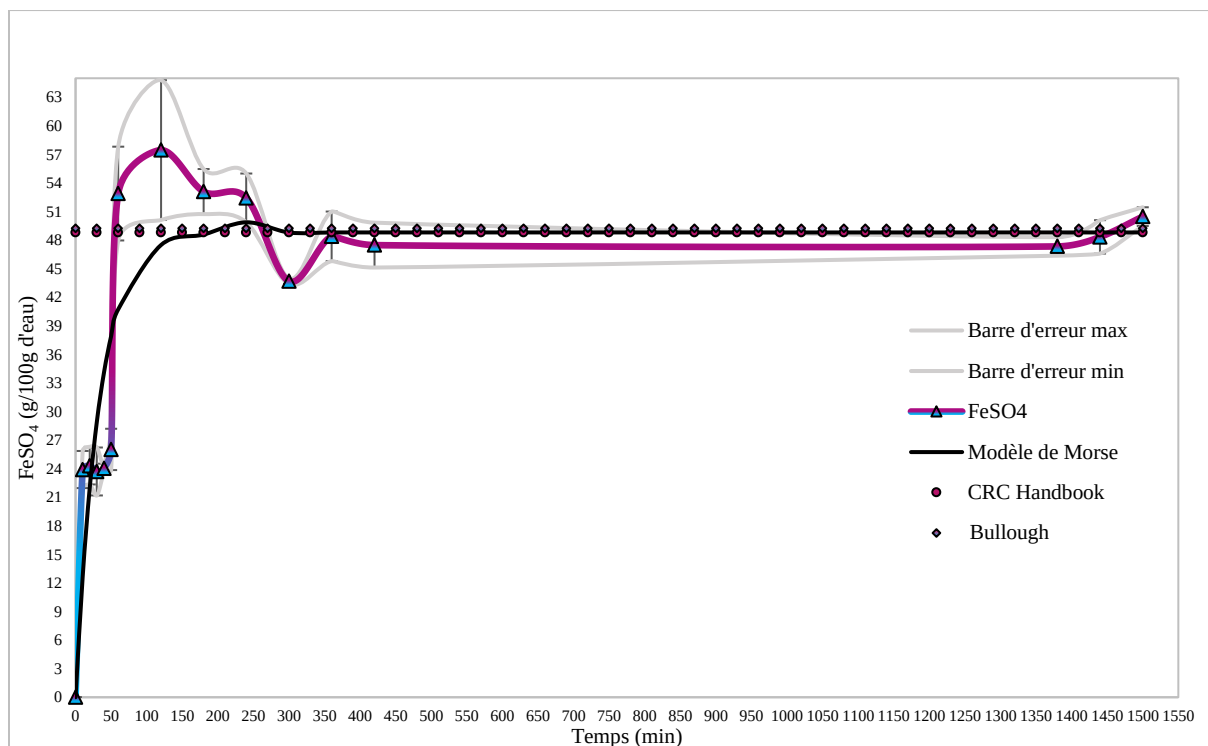


Figure 6-3 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C

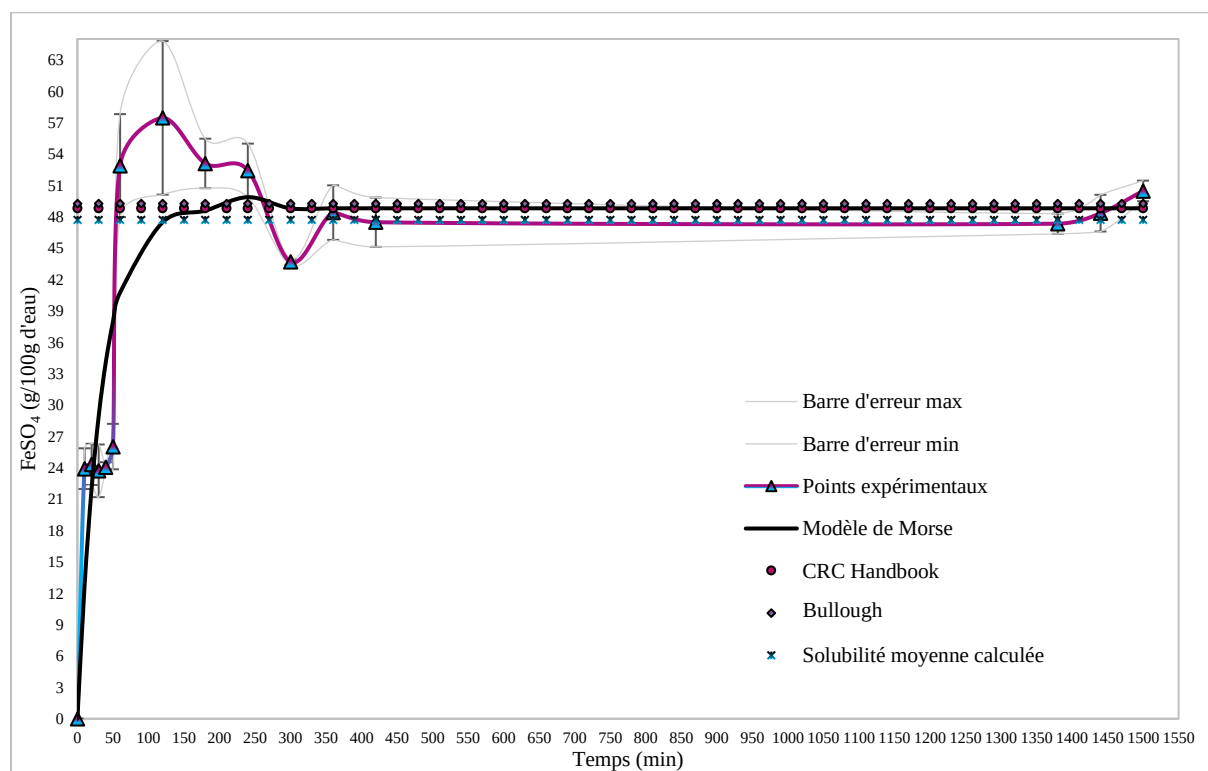


Figure 6-4 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C – avec la moyenne de solubilité calculée

6.2.2.1 Interprétation et discussion

Phase de pré-saturation (de 0 à 50 minutes) : Au cours de cette phase, la concentration de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dissous augmente lentement, passant de 24g de FeSO_4 /100g d'eau à 26g/100g d'eau.

Phase de saturation rapide (de 50 à 60 minutes) : On observe que la concentration augmente de manière significative, atteignant 53g/100g d'eau, ce qui est supérieur à la solubilité attendue selon la littérature. Cela indique que la solution est en sursaturation.

Phase de précipitation (de 60 minutes à 420 minutes) : La concentration diminue légèrement et fluctue autour d'une valeur moyenne de 50g/100g d'eau. Cette diminution s'expliquerait par la précipitation de certains cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, et ceci coïncide parfaitement avec l'observation visuelle lors de l'expérience, où un film de précipitation est observé en haut de la solution (Figure 6-5).

Phase d'équilibre (de 23 à 25 heures) : La concentration se stabilise à environ 49g/100g d'eau ; ce qui est proche de la valeur de saturation indiquée dans la littérature.



Figure 6-5 Précipitation des cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 360 minutes

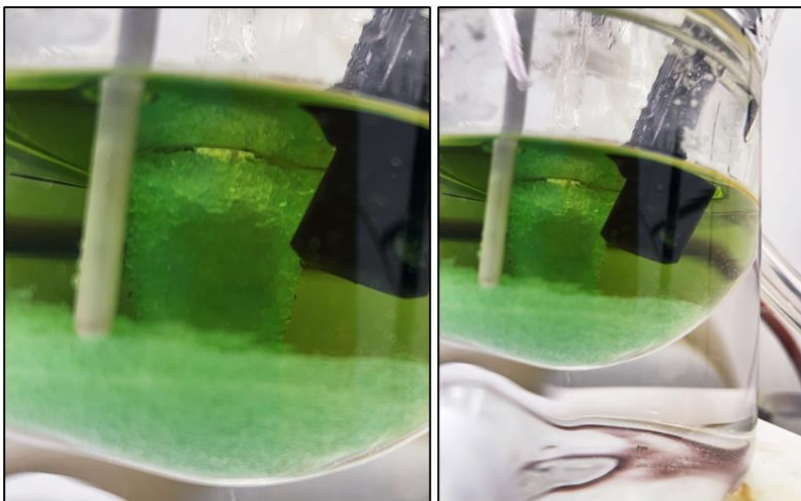


Figure 6-6 Précipitation des cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 23 heures

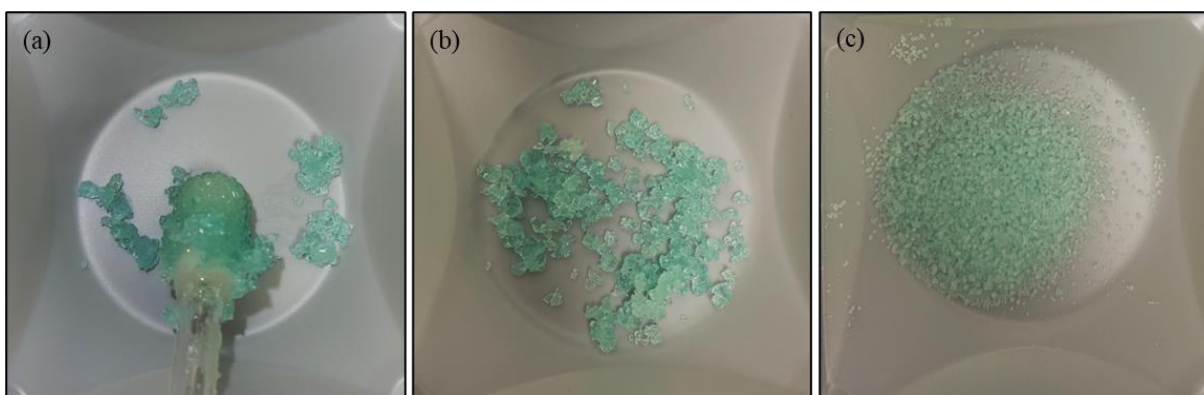


Figure 6-7 (a) et (b) Cristaux obtenus de la précipitation de la solution – (c) cristaux de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ commercial (utilisé comme réactif)

La stabilité de la concentration après 23 heures suggère que la solution a atteint un état d'équilibre. La légère augmentation de la concentration après 24 heures pourrait être due à la dissolution de petits cristaux ou à des changements dans le système, telle qu'une légère variation de température ou de pression.

En utilisant le modèle empirique de Morse pour l'ajustement des points expérimentaux, nous avons déterminé une constance de vitesse de dissolution (k) égale à $0,025 \text{ min}^{-1}$. Cette valeur est supérieure à celle obtenue à 30°C ($k = 0,02 \text{ min}^{-1}$). Ceci est en totale adéquation avec les lois de la cinétique chimique qui stipulent qu'une augmentation de la température conduit généralement à une accélération des réactions chimiques (Atkins, 2009), ici traduite par une augmentation de la vitesse de dissolution.

6.2.3 Cinétique de dissolution du sulfate de fer heptahydraté jusqu'à saturation à 80°C

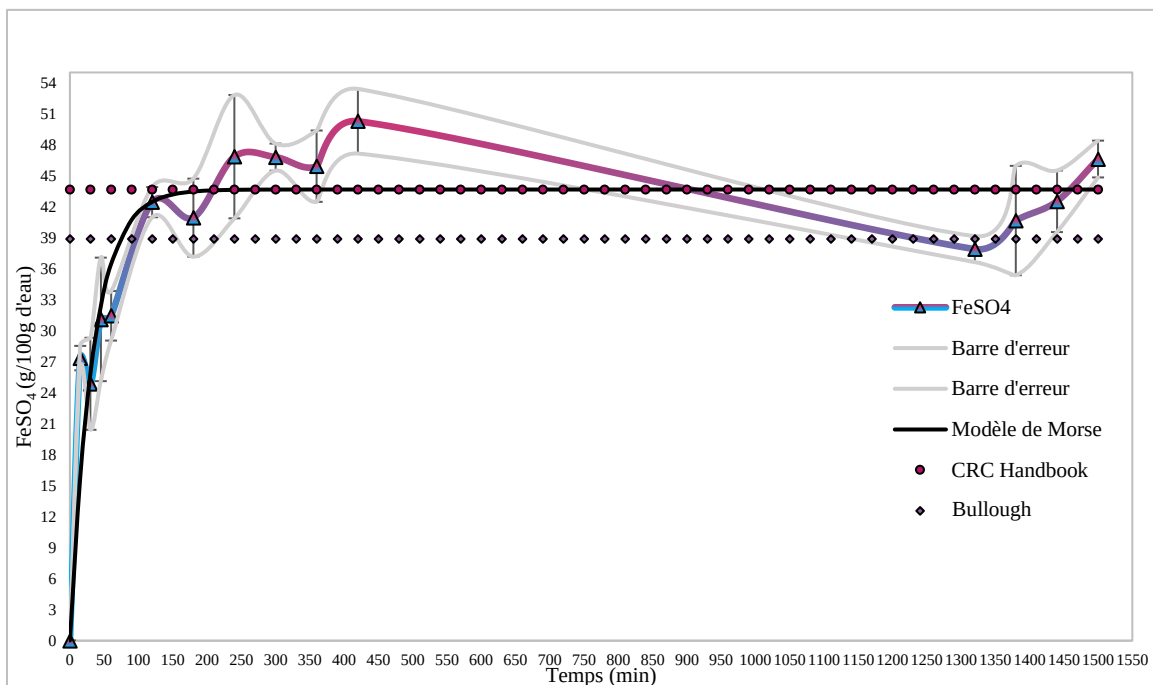


Figure 6-8 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C

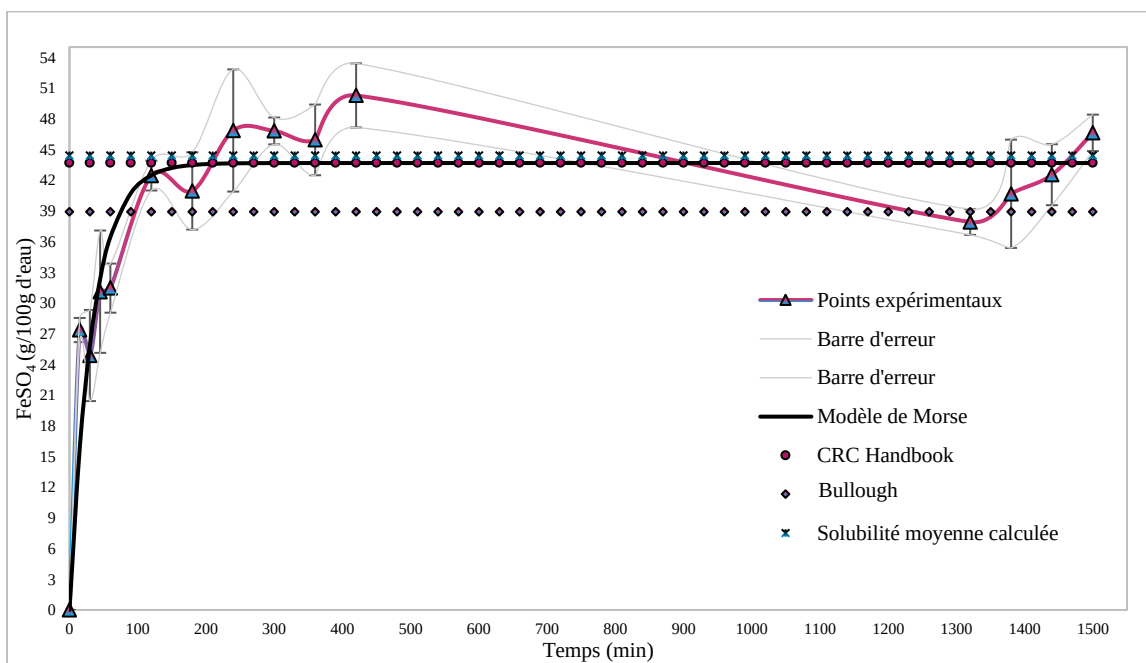


Figure 6-9 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C – avec la moyenne de solubilité calculée

6.2.3.1 Interprétation et discussion

Il semble que la cinétique de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C suive une tendance similaire à celle observée à 30°C et 50°C , avec une augmentation initiale de la concentration en FeSO_4 dans la solution, suivie d'une diminution, puis d'une augmentation après une période d'environ 23 heures. Cela suggère que les mécanismes sous-jacents qui conduisent à cette tendance sont présents indépendamment de la température, bien que cette dernière puisse affecter la vitesse à laquelle ces processus se produisent.

Phase de pré-saturation (15 à 60 minutes) : Dans cette phase, une augmentation de la solubilité est observée, passant de 27,4g/100g d'eau à 31,4g/100g d'eau. Cela peut s'expliquer par le processus de dissolution initial sous agitation, facilitant le transfert de matière du solide vers la solution. A ce stade de l'expérience, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, qui est de couleur verte à l'état solide, commence à se déshydrater et à devenir blanc (Figure 6-10), indiquant la formation de $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ (forme hydratée la plus stable en équilibre avec la solution à 80°C). Ce changement de couleur est une indication directe que la transition se produit. C'est essentiellement une transition de phase qui nécessite une énergie qui est fournie par la chaleur du système à 80°C , et pendant laquelle une certaine quantité d'eau est libérée du réseau cristallin. De ce fait, la quantité d'eau augmente en augmentant le volume de solvant disponible pour dissoudre davantage de $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Phase de saturation (60 à 120 minutes) : On observe une augmentation de la solubilité qui passe de 31,4g/100g d'eau à 42,4g/100g d'eau, correspondant environ à la limite de saturation théorique. Donc le processus de dissolution continue.

À des températures inférieures ou égales à 50°C (notamment à 30°C et 50°C), la forme la plus stable est l'heptahydrate. Cependant, à 80°C , il est possible que le monohydrate se forme, qui est dans ce cas, l'hydrate le plus stable thermodynamiquement (Belopol'skii & Shpunt, 1941; Bullough et al., 1952).

Phase de sursaturation (180 à 420 minutes) : La solubilité atteint un pic de 50,3g/100g qui peut être attribué à un état d'équilibre temporaire (métastable). Comme mentionné précédemment, le système a déjà subi un processus de déshydratation et la szomolmokite ($\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) formée subit une dissolution à un taux plus élevé. Ceci peut être dû à plusieurs facteurs :

- Lors de la déshydratation, la surface du solide est modifiée ; ce qui peut augmenter la surface effective disponible pour la dissolution.
- La szomolmokite se dissout plus facilement dans l'eau que la mélanterite, entraînant une augmentation du taux de dissolution.
- La solution est initialement en sursaturation ; ce qui peut favoriser cette augmentation.

Cette dissolution élevée est explicitement mise en évidence dans la Figure 6-10 (c). Une observation visuelle du système après 60 minutes d'expérience révèle que la totalité du solide a été dissoute.

Phase de précipitation (420 à 1320 minutes) : Une baisse progressive de la concentration de FeSO_4 dans la solution est observée, qui est principalement due à une combinaison d'absence d'agitation et de précipitation de la szomolmokite. Une fois que la concentration de sulfate ferreux a atteint un certain seuil en raison de la sursaturation du système, il commence à précipiter de la solution. D'après la règle des étapes d'*Ostwald*, lors d'une précipitation, un composé avec la solubilité la plus haute va se former en premier lieu (la formation de la phase solide la moins stable est cinétiquement plus favorisée) (Stumm & Morgan, 1996). Cela se produit probablement pour contrebalancer le processus de dissolution, pour atteindre un état d'équilibre thermodynamique (Bethke, 2022). Cette précipitation est clairement illustrée dans la Figure 6-10 (d) où on distingue clairement un précipité de couleur claire à la fin de l'expérience, soit 25 heures plus tard.

Phase de rééquilibre (de 22 à 25 heures) : Une tendance similaire a été observée dans les expériences précédentes où la solubilité a progressivement augmenté. A partir de 22 heures, la concentration est d'environ 37,9g/100g d'eau pour atteindre 46,6g/100g d'eau au bout de la 25^{ème} heure. Comme mentionné précédemment, cette observation suggère que la solution se stabilise vers un état d'équilibre, se manifestant par un processus d'auto-réorganisation inhérent au système.

Pour la détermination de la limite de solubilité, nous supposons qu'entre 25 heures de mesure et $t = \infty$, sans aucun changement de conditions dans le système, les valeurs expérimentales vont osciller autour de la limite de solubilité fournie par la littérature.

Ces résultats présentent le même schéma observé lors des expériences conduites à 30°C et à 50°C. Ceci montre à quel point le processus de dissolution peut être complexe. Cela démontre également l'importance du suivi sur une période prolongée pour obtenir une image complète de ce processus.

L'application du modèle empirique de Morse à nos données expérimentales a permis d'estimer une constante de vitesse de dissolution, notée k , de $0,03 \text{ min}^{-1}$ dans les conditions de cette expérience. Cette valeur est légèrement supérieure à celle obtenue lors des expérimentations à 30°C et 50°C , où les constantes de vitesse de dissolution étaient respectivement de $0,02 \text{ min}^{-1}$ et $0,025 \text{ min}^{-1}$.

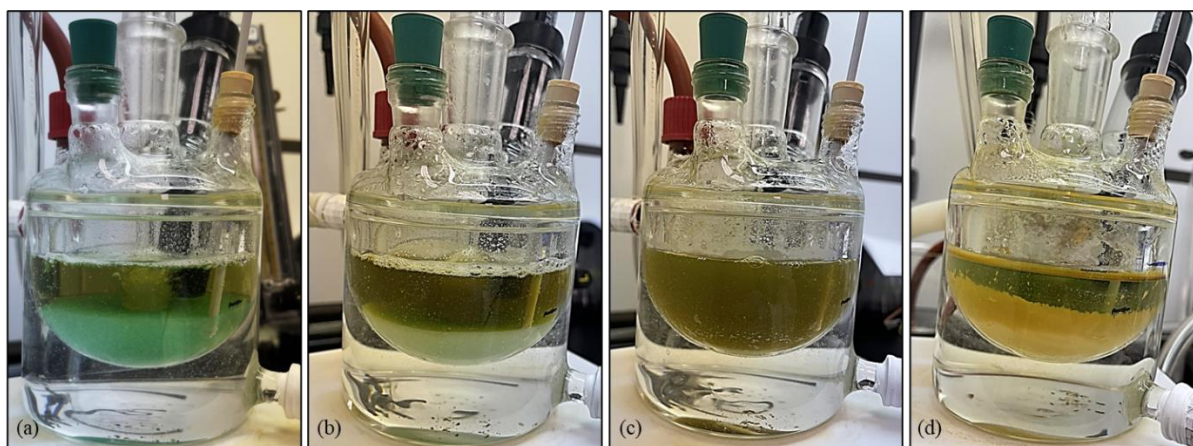


Figure 6-10 (a) État de la solution lors de l'ajout de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – (b) État de la solution après 30 minutes – (c) Après 60 minutes (d) Après 25 heures

6.3 Résultats de la dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Pour l'étude du système de dissolution du sulfate de cobalt heptahydraté, les mêmes étapes que celles réalisées pour le sulfate de fer heptahydraté seront reproduites. Cela implique les phases suivantes :

Préparation de la solution saturée : Cette phase consiste à préparer une solution saturée de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ en dissolvant une quantité spécifique (voir le calcul détaillé dans la section 6.2) dans une quantité définie d'eau ultrapure. La solution est agitée pendant 7 heures.

Etude de la cinétique de dissolution : A différents intervalles de temps, des échantillons de la solution sont prélevés pour analyse par la SAAF. La concentration de CoSO_4 dans chaque échantillon est déterminée et utilisée pour établir la courbe de dissolution en fonction du temps.

6.3.1 Cinétique de dissolution du sulfate de cobalt heptahydraté jusqu'à saturation à 30°C, 50°C et 80°C

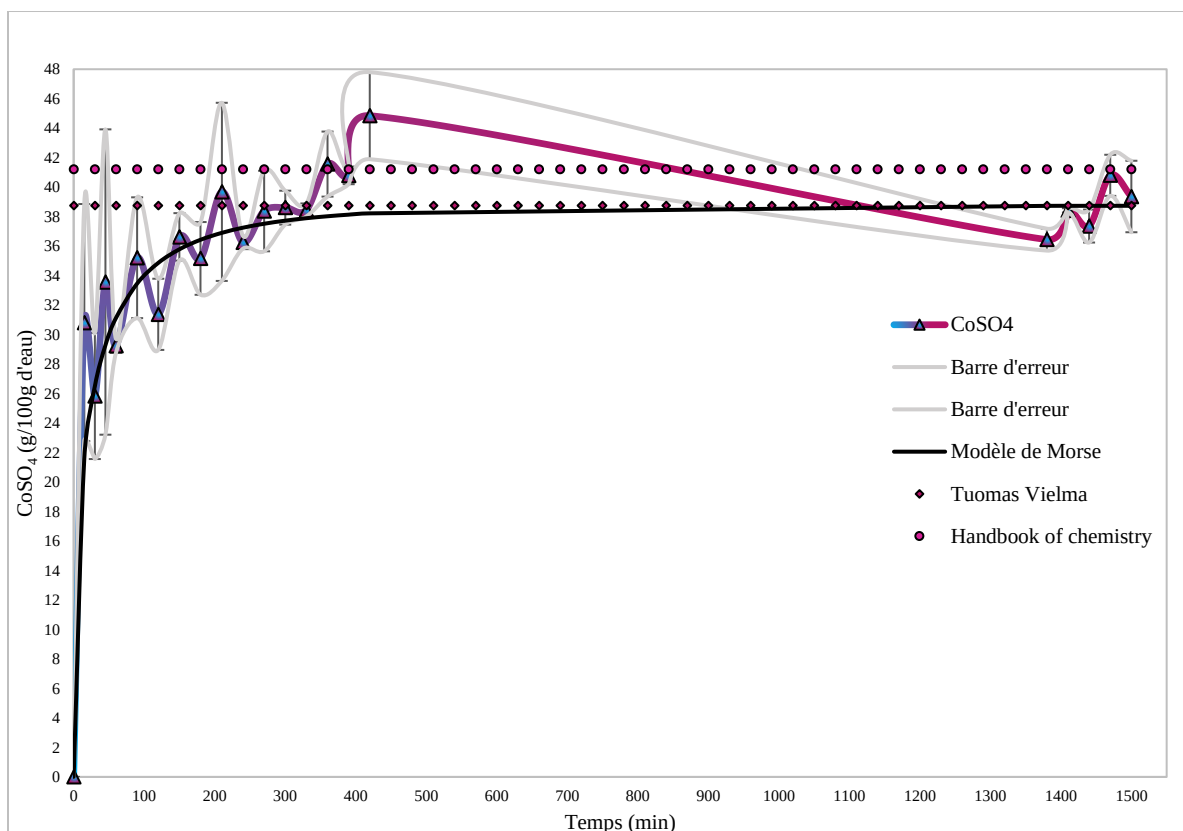


Figure 6-11 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C

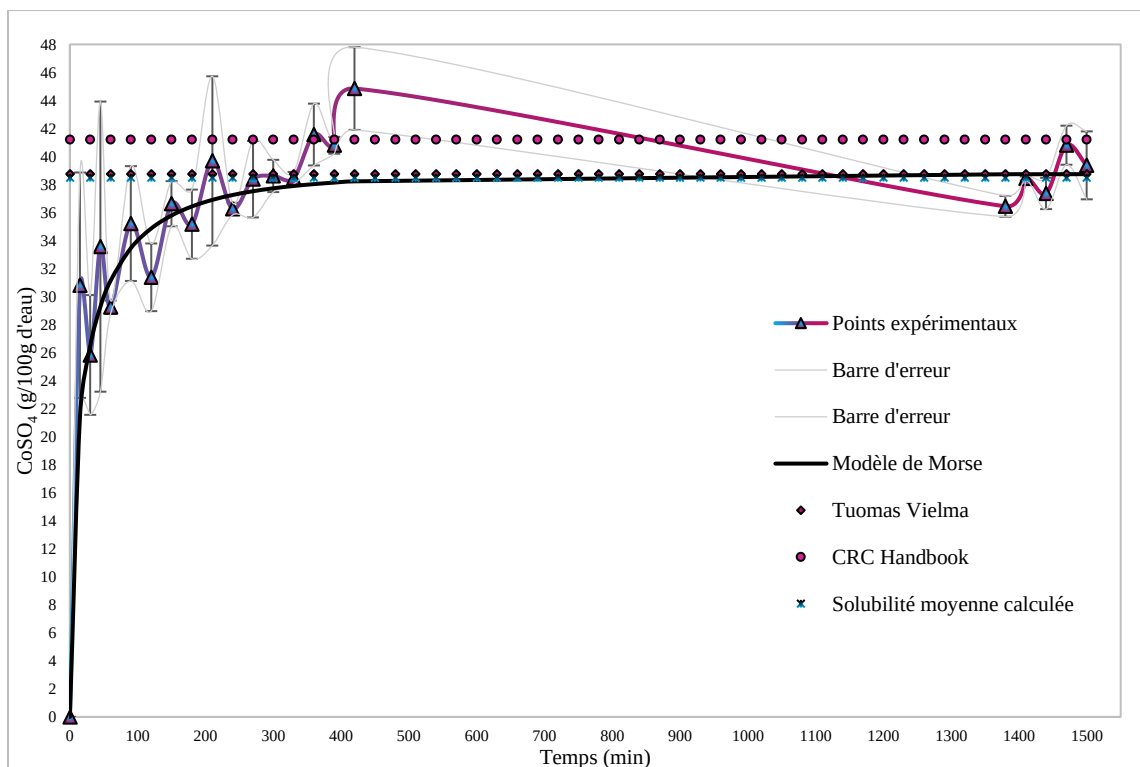


Figure 6-12 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 30°C – avec la moyenne de solubilité calculée

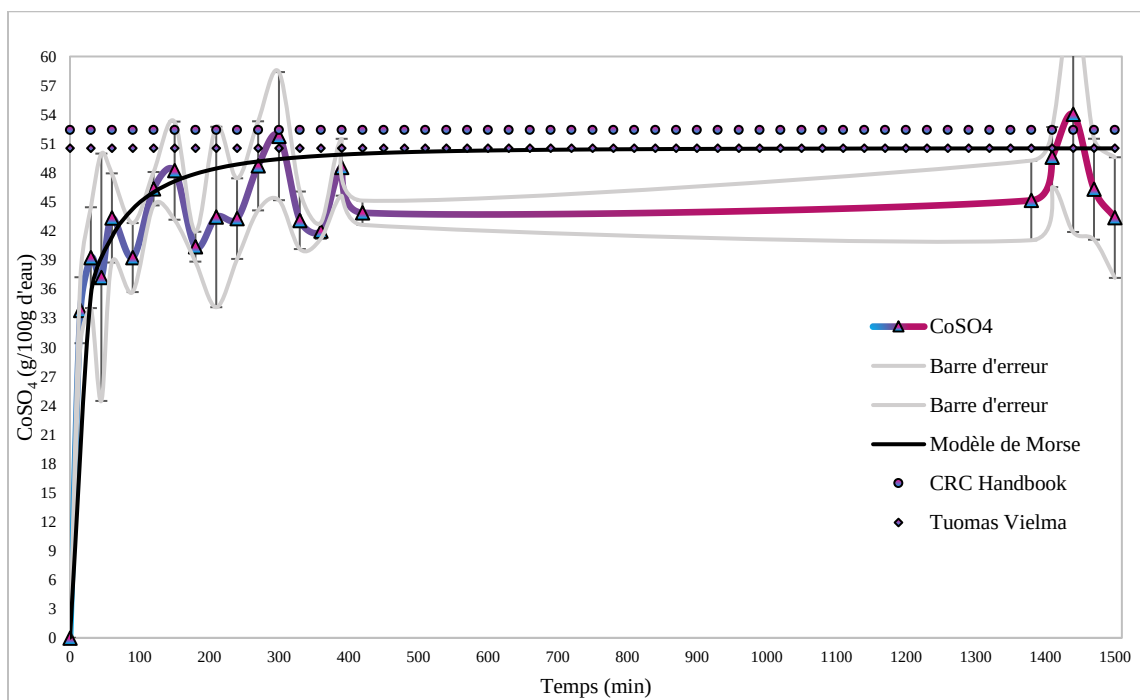


Figure 6-13 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C

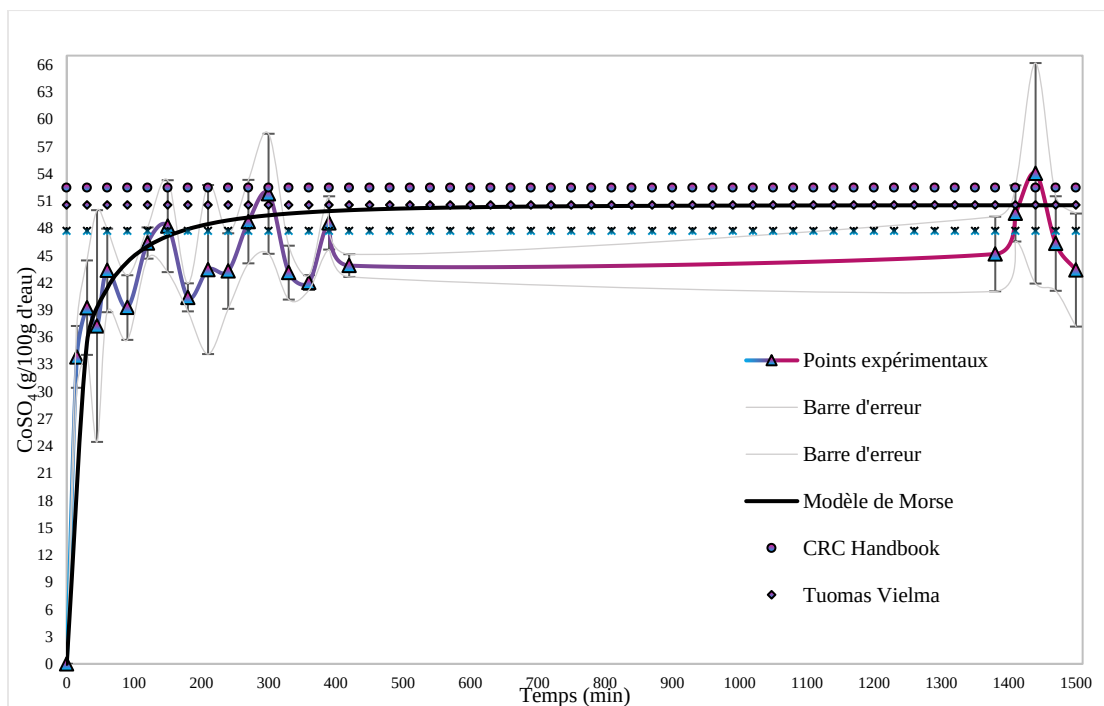


Figure 6-14 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 50°C – avec la moyenne de solubilité calculée

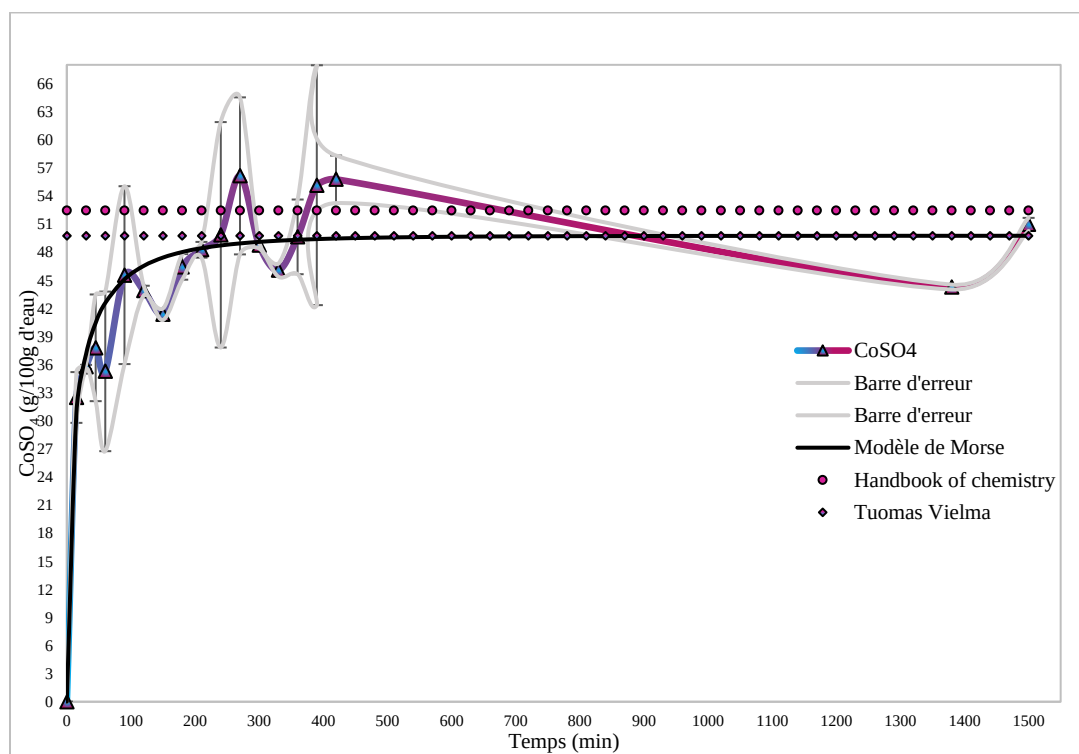


Figure 6-15 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C

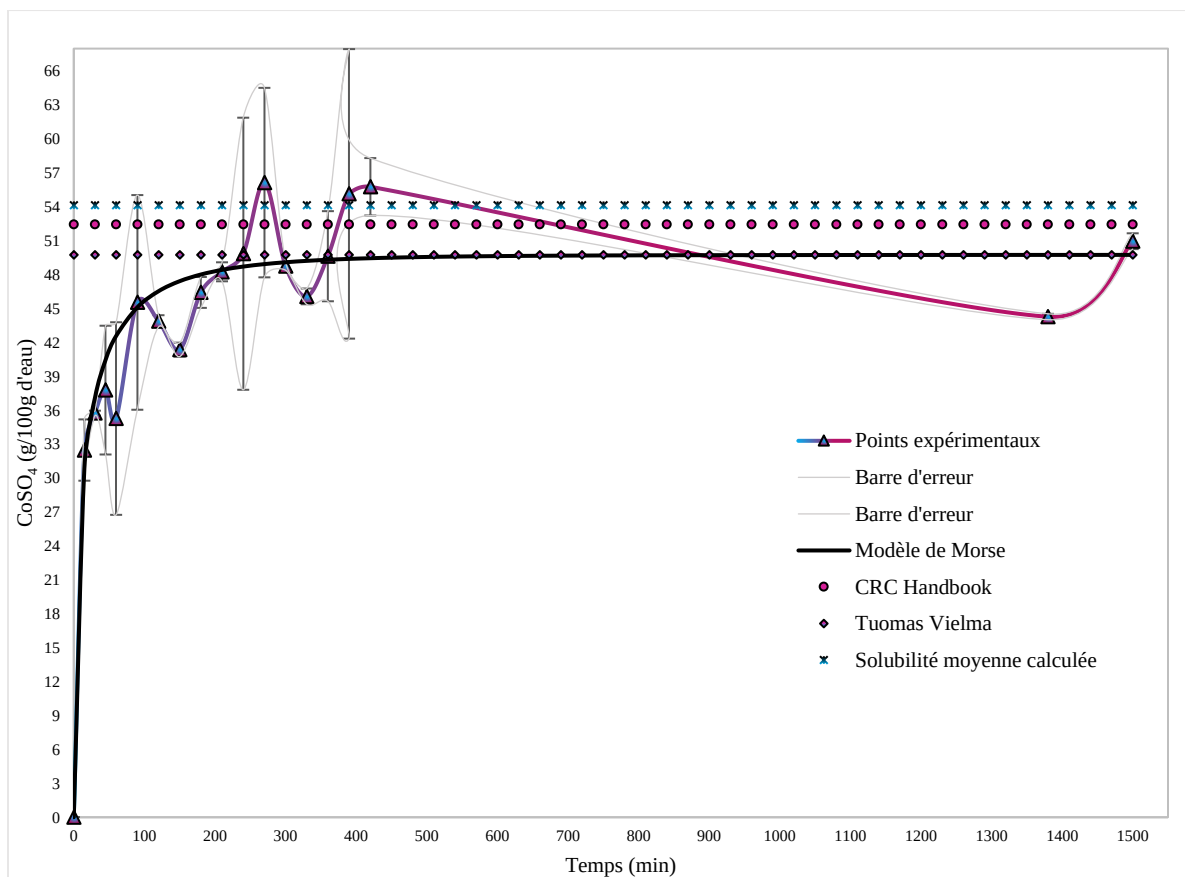


Figure 6-16 Résultats de la cinétique de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ à 80°C – avec la moyenne de solubilité calculée

L'analyse des données obtenues pour la dissolution du sulfate de cobalt heptahydraté révèle un comportement très similaire à celui observé pour la mélantérite, confirmant ainsi la complexité des processus impliqués. Comme pour le sulfate de fer, trois phases distinctes sont clairement identifiables :

Phase initiale de sursaturation : Cette étape est caractérisée par une dissolution progressive du $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans le solvant, générant un état temporaire de sursaturation. Au cours de cette phase, la concentration excède la solubilité fournie dans la littérature à la température spécifique, résultant en une teneur de CoSO_4 en solution supérieure à ce que le système peut maintenir à l'équilibre. Ceci est observé pour les trois températures étudiées entraînant temporairement le système dans un état d'instabilité thermodynamique.

Phase de précipitation : On note une diminution progressive de la concentration de CoSO_4 en précipitant le soluté en surplus. Ceci est déclenché lorsque la capacité de solvation de la solution

est dépassée. Les ions excédentaires se regroupent et forment des particules solides qui se déposent ensuite hors de la solution. Ce phénomène de précipitation est une réponse du système cherchant à se stabiliser. Il est noté que cette transition n'est pas immédiate, mais un processus qui se déroule sur une période de temps prolongée.

Phase de stabilisation : La concentration de CoSO_4 dans la solution se stabilise autour de la valeur théorique de saturation. Lors de cette phase le système tente d'atteindre l'équilibre thermodynamique, un état où le taux de dissolution est contrebalancé par le taux de précipitation du soluté à partir de la solution. Cette stabilisation ne signifie pas forcément que le processus de dissolution ou de précipitation s'est arrêté. A l'échelle microscopique, les deux processus peuvent continuer de se produire simultanément.

Cet état d'équilibre thermodynamique est influencé par la température. Lorsque cette dernière est constante, cet équilibre reste stable. Toutefois, il est important de noter qu'il est très sensible à de légères perturbations de l'environnement, telles que des changements de température. Ceci est clairement observé à la fin de toutes les expériences précédentes. L'apparition d'un processus de précipitation à la fin de chaque expérience, visible à l'œil nu, est un phénomène notable. Ce processus se produit conséquemment à l'arrêt du bain à circulation d'eau, indiquant une transition dans l'état du système.

6.3.2 Évaluation des paramètres du modèle de Morse pour les deux systèmes de dissolution : $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

L'application du modèle de Morse aux données expérimentales a permis d'obtenir les valeurs suivantes de la constante k : 0,21, 0,22 et 0,25 $\text{min}^{-1/2}$ pour les températures de 30, 50 et 80°C respectivement, avec $n = 0,5$ (n étant un paramètre empirique du modèle qui détermine la dépendance de la vitesse de dissolution par rapport au temps). Ces valeurs contrastent avec celles pour $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, qui étaient de 0,02, 0,025 et 0,03 min^{-1} pour les mêmes températures, avec $n = 1$.

Pour $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la valeur de n est de 0,5, suggérant une dépendance de la vitesse de dissolution à la racine carrée du temps. Cela indique que la cinétique de dissolution ralentit avec le temps plus rapidement dans le cas de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; ce qui implique une cinétique de type diffusif. Dans ce cas, la vitesse de dissolution est contrainte par la vitesse à laquelle le soluté diffuse à travers la couche limite à la surface du solide vers la solution.

En revanche, pour $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, la valeur de n est de 1, suggérant une vitesse de dissolution directement proportionnelle au temps. Cela peut indiquer un processus de dissolution contrôlé par la surface, où le taux de dissolution est limité par les processus se produisant à la surface du cristal. Ces constatations soulignent les variations significatives dans les mécanismes de dissolution entre les deux sels.

6.4 Diagramme de solubilité de FeSO_4 et de CoSO_4 dans l'eau en fonction de la température

Les solubilités de FeSO_4 et CoSO_4 dans l'eau ont été déterminées expérimentalement à différentes températures : 19,5°C, 30°C, 50°C et 80°C. Les valeurs obtenues ont été comparées à celles fournies par la littérature, en particulier (Bullough et al., 1952; Vielma, 2021) ainsi que le *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (Haynes, 2014).

Pour 30°C, 50°C et 80°C, ces valeurs sont obtenues à partir de la moyenne des limites de solubilité lorsque le système atteint un état d'équilibre apparent, selon le modèle empirique.

Dans une série d'expériences complémentaires, les solutions obtenues à partir des expériences initiales réalisées à des températures plus élevées ont été laissées refroidir à la température ambiante de 19,5°C. Les solutions refroidies ont ensuite été analysées pour évaluer leurs concentrations en FeSO_4 et CoSO_4 en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique.

Les données recueillies par ces deux approches sont rapportées dans les Tableaux 6-1 et 6-2.

6.4.1 Diagramme de solubilité de FeSO_4 dans l'eau

Tableau 6-1 Comparaison des valeurs expérimentales et de la littérature pour la solubilité de FeSO_4 dans l'eau à différentes températures

Température (°C)	Points Expérimentaux (% massique)	(Bullough et al., 1952) (% massique)	(Haynes, 2014) (% massique)
19,5 - 20	20,3	21,0	20,8
30	23,1	25,0	24,8
50	32,6	33,0	32,8
80	30,7	28,0	30,4

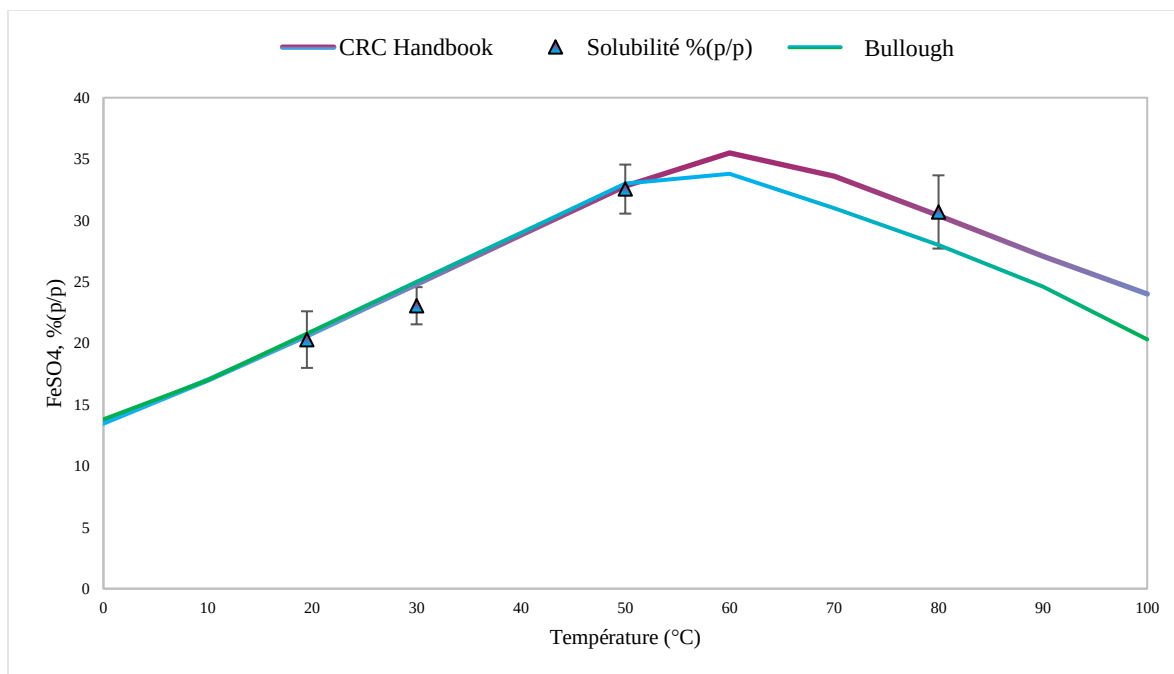


Figure 6-17 Diagramme de solubilité de FeSO_4 dans l'eau en fonction de la température

6.4.2 Diagramme de solubilité de CoSO_4 dans l'eau

Tableau 6-2 Comparaison des valeurs expérimentales et de la littérature pour la solubilité de CoSO_4 dans l'eau à différentes températures

Température (°C)	Points Expérimentaux (% massique)	(Vielma, 2021) (% massique)	(Haynes, 2014) (% massique)
19,5 - 20	24,3	25,4	26,1
30	27,8	27,9	29,2
50	32,2	33,6	34,4
80	32,2	33,2	33,2

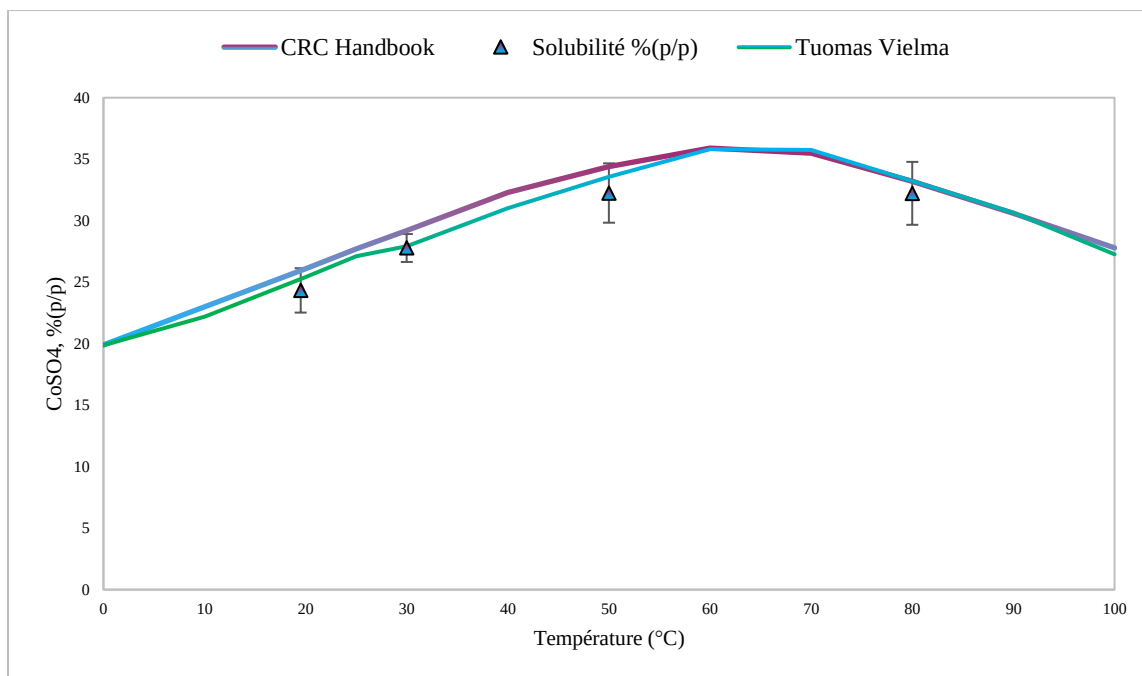


Figure 6-18 Diagramme de solubilité de CoSO_4 dans l'eau en fonction de la température

Les résultats de ces analyses sont présentés dans les Figures 6-17 et 6-18. Ces valeurs sont en adéquation étroite avec celles fournies par la littérature. Avec seulement quelques écarts, cette proximité des valeurs valide la précision du protocole expérimental établi. Les variations observées dans les résultats sont relativement minimales et peuvent être principalement attribuées à des fluctuations inévitables dans les conditions expérimentales, ainsi qu'à des imprécisions potentielles lors des procédures d'analyse et de manipulation. Ces facteurs de variation sont, toutefois, inclus dans les limites d'erreur indiquées sur les graphiques sous forme de barres d'erreur. Par conséquent, bien que ces variations soient présentes, elles demeurent dans la plage de tolérance et ne compromettent pas la validité globale des résultats ni la pertinence des conclusions.

6.5 Energie d'activation de dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Cette partie est consacrée à l'exploitation des résultats obtenus lors des expériences précédentes, soient les constantes de vitesse de dissolution à différentes températures, dans le but de déterminer l'énergie d'activation inhérente au processus de dissolution. La loi d'Arrhenius définit une relation entre la constante de vitesse et l'énergie d'activation :

$$k = A \times e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (44)$$

Ainsi, $\ln(k)$ sera tracé en fonction de l'inverse de la température ($\frac{1}{T}$). En supposant que l'équation (44) est valide pour les systèmes étudiés, la pente négative de la courbe résultante correspond à l'énergie d'activation divisée par la constante des gaz parfaits.

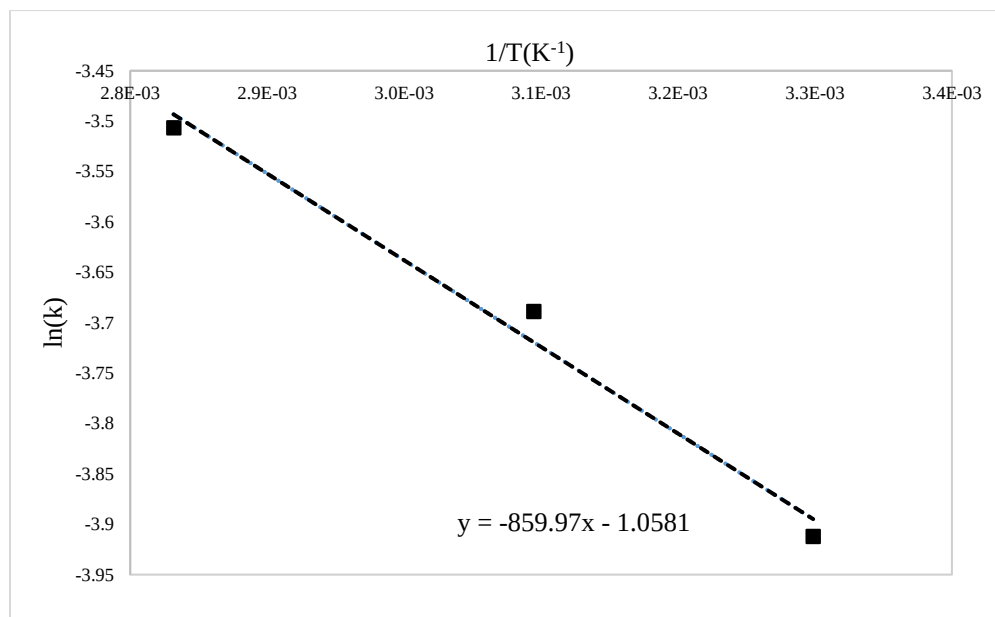


Figure 6-19 Courbe de la constante de vitesse de dissolution $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température ($\frac{1}{T}$) – $FeSO_4 \cdot 7H_2O$

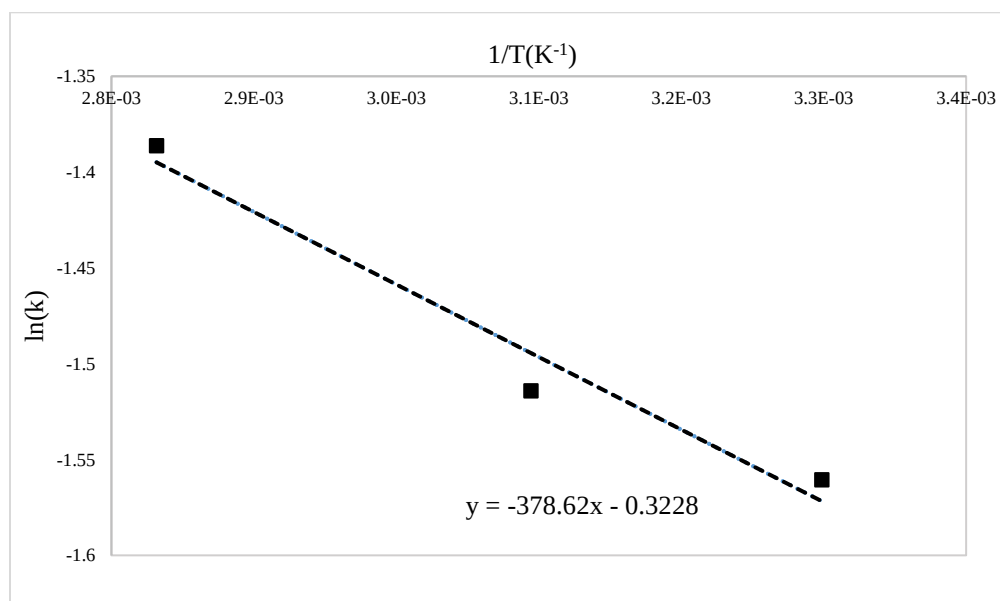


Figure 6-20 Courbe de la constante de vitesse de dissolution $\ln(k)$ en fonction de l'inverse de la température ($\frac{1}{T}$) – $CoSO_4 \cdot 7H_2O$

D'après la loi d'Arrhenius, les énergies d'activation de la dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ont été calculées en utilisant les pentes des courbes.

$$\frac{-E_{a \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{R} = -859,97 \text{ K}$$

$$E_{a \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 859,97 \times 8,314 \text{ K}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$$

$$E_{a \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 7,149 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

$$\frac{-E_{a \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}}{R} = -378,62 \text{ K}$$

$$E_{a \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 378,62 \times 8,314 \text{ K}^{-1} \cdot \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$$

$$E_{a \text{ CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}} = 3,147 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$$

Ceci indique que l'énergie d'activation de la dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est de l'ordre de $7,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$, tandis que celle requise pour la dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ est de l'ordre de $3,15 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$.

Bien que les résultats obtenus soient prometteurs, ils n'ont pas pu être validés en les comparant à des données existant dans la littérature; ce qui est dû à l'absence de valeurs de référence pour les constantes de vitesse de dissolution "k" et les énergies d'activation. Néanmoins, il est important de souligner que, malgré l'absence de validation, les valeurs d'énergie d'activation obtenues ont l'ordre de grandeur attendu ($\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$) ; ce qui suggère la fiabilité de ces résultats.

Dans l'optique de la validation définitive de ces résultats et de la méthodologie employée, il serait judicieux, lors d'investigations ultérieures, de mener des expériences similaires avec un composé pour lequel les valeurs de "k" et "E_a" sont solidement établies dans la littérature. Si le protocole expérimental utilisé permet d'obtenir des valeurs s'accordant avec celles rapportées dans la littérature, cela confirmerait non seulement la robustesse du protocole, mais aussi la validité des valeurs obtenues pour les sulfates de fer et de cobalt.

6.6 Analyse thermogravimétrique des précipités formés lors de la recristallisation des solutions

Cette section est dédiée à l'étude des cristaux formés à partir des solutions de dissolution de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, préalablement ramenées à la température ambiante.

Les échantillons ont été analysés par thermogravimétrie (ATG) pour déterminer la quantité d'eau associée à chaque hydrate. L'ATG permet d'identifier la perte de masse associée à la déshydratation de chaque échantillon ; ce qui nous permet de déduire l'hydratation du précipité en équilibre avec la solution à la température spécifique (température ambiante $\sim 19.5^\circ\text{C}$).

L'échantillon **06062350C**, cependant, représente une exception. Il contient les cristaux ayant précipité pendant l'expérience de dissolution de la mélantérite à une température de 50°C . Son analyse pourrait nous aider à comprendre quel était l'hydrate en équilibre avec la solution à cette température.

Pour chaque échantillon, l'ATG a été réalisée en chauffant l'échantillon à une vitesse constante de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ sous un débit constant d'argon de $15 \text{ ml}/\text{min}$ et en enregistrant la perte de masse en fonction de la température. Les changements de masse peuvent être associés à la perte de différentes quantités de molécules d'eau.

Tableau 6-3 Echantillons pris pour l'analyse TG – FeSO_4

Echantillon	Solution d'origine
A0446928	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Réactif de départ – CAS : 7782-63-0
06062350C	Précipité à 50°C
06062320C	Précipité à température ambiante – 50°C
080623	Précipité à température ambiante – 30°C
130623	Précipité à température ambiante – 80°C

Tableau 6-4 Echantillons pris pour l'analyse TG – CoSO_4

Echantillon	Solution d'origine
SLCN9552	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Réactif de départ – CAS : 10026-24-1
280423	Précipité à température ambiante – 30°C
300523	Précipité à température ambiante – 50°C
020623	Précipité à température ambiante – 80°C

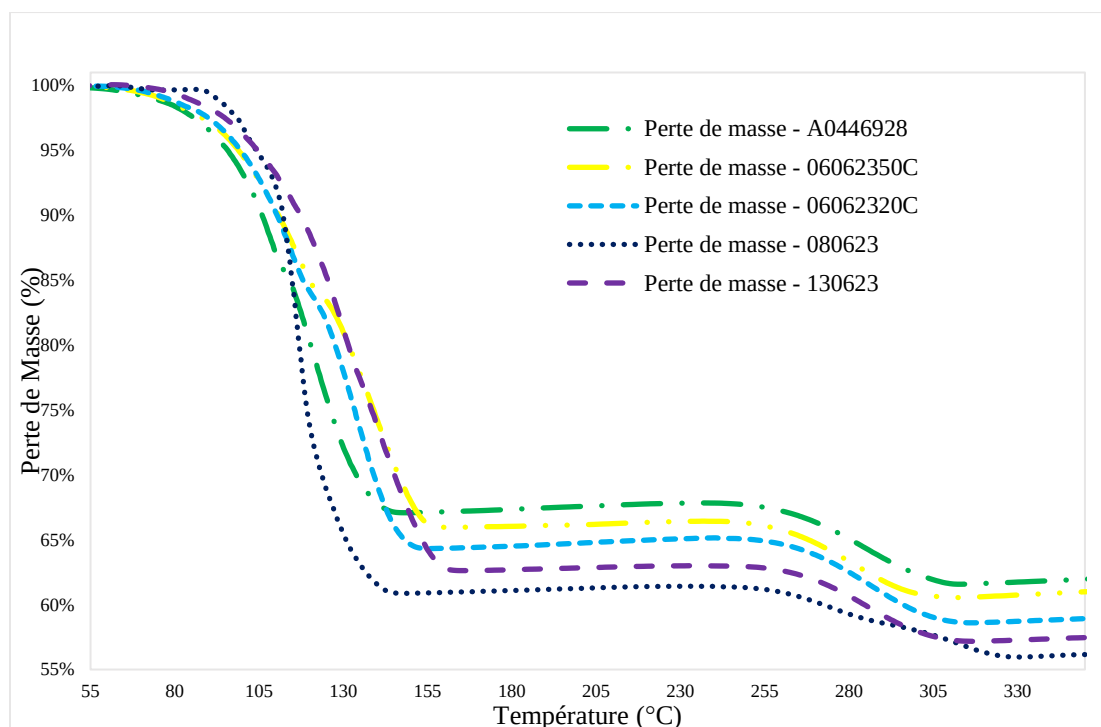


Figure 6-21 Résultats de l'ATG (de 25°C à 650°C) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min – FeSO_4

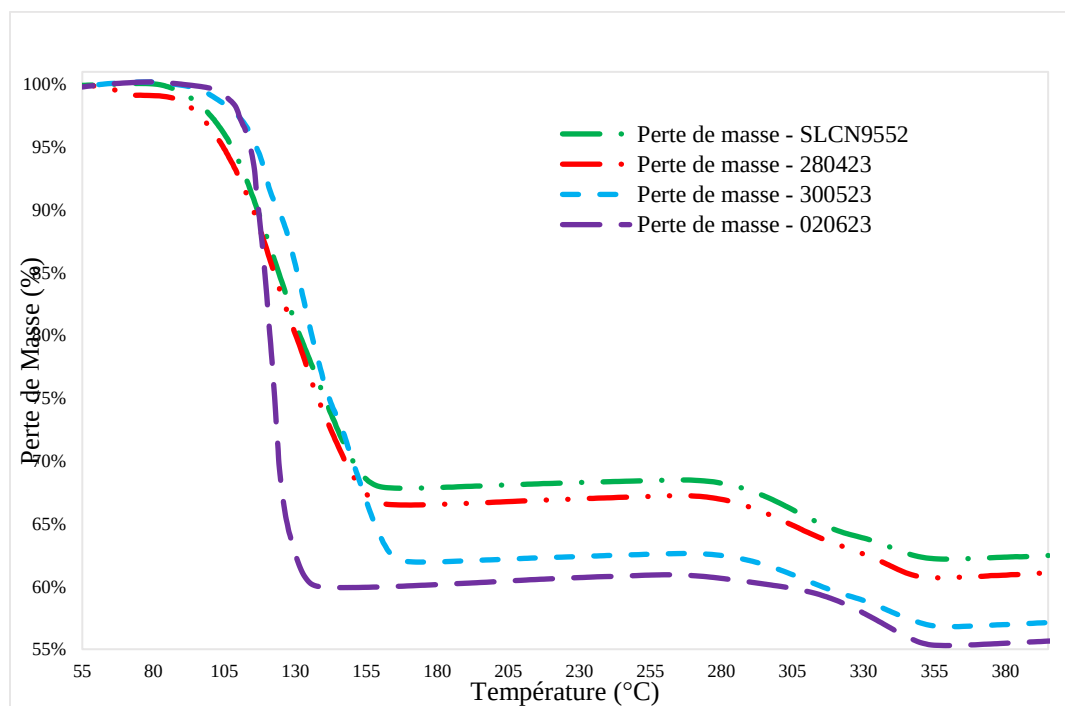


Figure 6-22 Résultats de l'ATG (de 25°C à 750°C) avec une vitesse de chauffage de 10°C/min – CoSO_4

L'échantillon de référence, **A0446928** ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Thermo Fisher Scientific, 99.5%, CAS : 7782-63-0) présente une perte de masse totale de 38%. Cette perte se fait principalement entre 50°C et 155°C (perte de 32%), et ensuite entre 240°C et 330°C (perte de 6%). La littérature rapporte une perte de masse totale de 45% pour l'heptahydrate de sulfate de fer, due à la libération de sept molécules d'eau. La perte totale observée de 38%, qui est inférieure à la valeur théorique, pourrait être due à une moindre hydratation de l'échantillon. Il est donc plausible que ce soit un mélange d'hydrates, probablement l'heptahydrate avec un hydrate inférieur, le $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (32%) ou le $\text{FeSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (26%).

L'échantillon **06062350C**, obtenu lors de l'expérience de dissolution à 50°C, présente une perte de masse totale de 39%, soit légèrement supérieure à celle de l'échantillon de référence. La majorité de la perte de masse se fait entre 50°C et 170°C (34%), et une perte secondaire a lieu entre 240°C et 330°C (5%). La valeur de la perte totale est légèrement supérieure à celle du tétrahydrate (32% théorique) mais inférieure à celle de l'heptahydrate (45% théorique). Ceci suggère que le précipité en équilibre avec la solution à 50°C est possiblement une combinaison de l'heptahydrate et du tétrahydrate. Selon (Belopol'skii & Shpunt, 1941; Bullough et al., 1952), l'hydrate le plus stable en solution à cette température est le $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Il faut noter que cet échantillon n'a pas été analysé juste après son obtention, mais a été gardé quelques jours au laboratoire ; ce qui peut être la cause de la perte de quelques molécules d'eau.

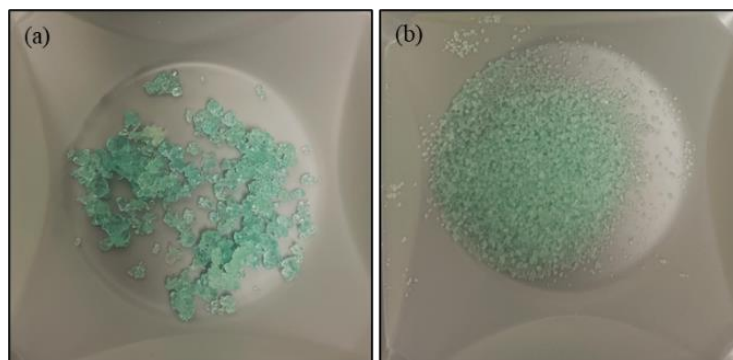


Figure 6-23 (a) Représente l'échantillon 06062350C – (b) Représente l'échantillon A0446928

Les échantillons **06062320C**, **080623**, et **130623**, correspondant à des cristaux formés lors du refroidissement des solutions de dissolution à température ambiante (19,5°C), présentent des profils similaires. La perte totale de masse est respectivement de 41%, 44% et 43%. Ces valeurs sont plus proches de la perte théorique pour l'heptahydrate, suggérant que le précipité formé lors du refroidissement à température ambiante est principalement de l'heptahydrate.

La Figure 6-22 représente les résultats de la thermogravimétrie des échantillons (CoSO_4) définis dans le Tableau 6-4.

L'échantillon **SLCN9552** représentant le réactif de départ des expériences de dissolution ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – Sigma Aldrich, ReagentPlus >99%, CAS : 10026-24-1), présente deux paliers de déshydratation au fur et à mesure que la température augmente. Une première perte massique de 32% est observée entre 80°C et 170°C, suivie d'une deuxième perte de 6%, correspondant ainsi à une perte totale de 38% massique. Cette valeur est inférieure au pourcentage massique théorique de 7 molécules d'eau se trouvant dans le réseau cristallin de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, qui est de ~ 45%. Ceci suggère que le réactif s'est déshydraté probablement à cause des conditions de stockage ou que l'échantillon pris pour cette analyse a perdu des molécules d'eau suite au broyage et à la mesure de la masse requise pour l'analyse. Il se peut que cet échantillon soit le mélange de deux hydrates : l'heptahydrate ainsi que le pentahydrate.

On observe le même comportement pour l'échantillon **280423**, avec deux paliers de déshydratation résultant en une perte massique totale de 39%. Selon (Vielma, 2021), la forme la plus stable en solution à cette température est le $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Cette perte massique ne correspond pas totalement à cet hydrate mais n'est pas trop loin ; ce qui est probablement dû à une déshydratation puisque l'échantillon a été préservé quelques jours au laboratoire dans un contenant fermé avant d'être analysé.

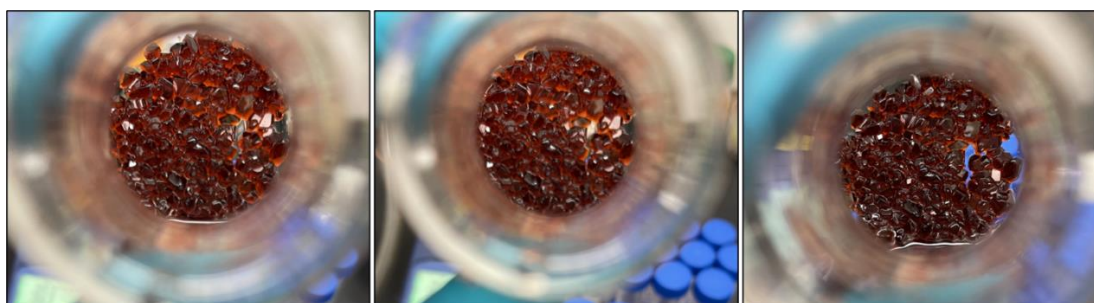


Figure 6-24 Échantillon 280423 – Cristaux issus de la solution saturée à 30°C lors de la précipitation au cours du refroidissement à température ambiante

Les échantillons **300523** et **020623** représentent les produits de la cristallisation résultant du refroidissement à température ambiante de solutions saturées initialement maintenues à 50°C et 80°C, respectivement. Leurs profils thermogravimétriques démontrent une similitude dans leurs processus de déshydratation. Chacun de ces échantillons manifeste une déshydratation primaire,

équivalant à une perte de masse de 38% pour l'échantillon **300523** et 40% pour l'échantillon **020623**. Ces pertes massiques correspondent approximativement à la libération de 5 à 6 molécules d'eau. Une phase de déshydratation secondaire se produit ensuite pour les deux échantillons, entraînant une chute massique supplémentaire de 5%.

En conséquence, les pertes massiques totales accumulées pour les échantillons **300523** et **020623** s'élèvent respectivement à 43% et 45%. Ces valeurs concordent parfaitement avec le pourcentage massique théorique associé au sulfate de cobalt heptahydraté.

CHAPITRE 7 CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Le principal objectif de la présente recherche était de bâtir un protocole expérimental dans le but de fournir des données sur les mécanismes fondamentaux de dissolution et de précipitation des sulfates de métaux de transition (tels que Co, Mn et Ni) en milieu aqueux et acide (H_2SO_4), une condition représentative du recyclage des batteries lithium-ion par lixiviation.

Notre intérêt s'est porté sur cet axe de recherche après une revue de la littérature qui a mis en évidence un manque d'études récentes dans ce domaine, malgré une demande croissante de l'industrie du recyclage des batteries lithium-ion pour optimiser les mécanismes de précipitation et de co-précipitation des sulfates de métaux de transition.

La première étape de cette recherche consistait à suivre l'évolution de la dissolution de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dans le temps. Ce composé a été choisi en raison de sa disponibilité, de son coût, de sa stabilité chimique, et du fait qu'une variété de données existait dans la littérature concernant sa solubilité dans l'eau et dans l'acide sulfurique à différentes températures. Le but était de tester notre protocole avec ce sulfate, puis de l'étendre à d'autres sulfates de métaux de transition.

Cependant, notre chemin vers l'obtention de résultats positifs a été parsemé d'obstacles. Au cours de nos travaux préliminaires (Chapitre 4), nous avons rencontré des problèmes liés à l'oxydation qui ont perturbé le processus de dissolution. Ce problème était vraisemblablement dû à une exposition prolongée à l'air et/ou à une gestion inadéquate de la température. Cela a souligné l'importance de la caractérisation initiale des échantillons et l'importance d'une démarche scientifique rigoureuse dans la conception des travaux expérimentaux. Nous avons surmonté ces problèmes en élaborant un protocole expérimental adéquat, qui impliquait la réalisation des expériences dans une atmosphère neutre. Dans la perspective d'un travail rigoureux et sécuritaire, un SOP a été élaboré et a ensuite été approuvé par le département de génie chimique.

Nos résultats (Chapitre 6) ont révélé que le processus de dissolution est plus complexe qu'il n'y paraît initialement, avec de nombreux processus microscopiques se déroulant entre le début de la dissolution et la saturation de la solution. Par conséquent, un suivi plus approfondi à l'aide d'une analyse DRX in situ ou une analyse par la spectroscopie UV est recommandé pour une meilleure compréhension ultérieure de ces processus à l'échelle microscopique.

La modélisation des points expérimentaux avec un modèle empirique a révélé que les mécanismes de dissolution prédominants pour $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ diffèrent (il y a un caractère diffusif pour le sulfate de cobalt, tandis que le mécanisme est contrôlé par la surface pour le sulfate de fer). Cette constatation reste à confirmer en raison des comportements et des propriétés physiques très similaires de ces deux sulfates. Pour renforcer la fiabilité de ces conclusions, il serait pertinent d'entreprendre des études expérimentales supplémentaires pour déterminer si les mécanismes de dissolution sont régis par des phénomènes de surface ou de diffusion, en suivant la démarche adoptée dans les travaux de (Liu & Nancollas, 1971).

Par ailleurs, les diagrammes de solubilité pour CoSO_4 et FeSO_4 en fonction de la température ont montré des valeurs proches de celles rapportées dans la littérature, renforçant ainsi la confiance dans la validité de nos expériences de dissolution. Cependant, pour une plus grande précision, nous recommandons, pour les recherches futures, d'appliquer plusieurs itérations sur les points expérimentaux lors de l'utilisation du modèle empirique pour déterminer le moment où le système atteint l'équilibre thermodynamique.

Enfin, nos résultats ATG sur les précipités formés lors de nos expériences démontrent la pureté des cristaux formés, indiquant une transformation intégrale des sulfates de cobalt et de fer en leurs hydrates correspondants. Ceci démontre une dissolution complète qui n'a pas été altérée par d'autres processus (oxydation, précipitation d'hydroxyde, etc.) ou par d'autres réactions chimiques qui, potentiellement, créeraient de nouveaux composés. Nous avons observé une transformation complète des échantillons de sulfate de cobalt et de fer en leurs hydrates respectifs en équilibre avec la solution à des températures précises. Cela témoigne de l'efficacité du processus expérimental mis en place. Toutefois, afin de renforcer la pertinence et la fiabilité des résultats obtenus, il serait recommandé pour les futures recherches de compléter ces résultats avec des analyses par diffraction de rayons X sur les cristaux formés. Ces analyses supplémentaires pourraient confirmer et étendre les informations obtenues par l'analyse thermogravimétrique, contribuant ainsi à une interprétation plus complète et plus nuancée des résultats.

En somme, cette étude illustre le pouvoir de l'approche scientifique rigoureuse qui a été suivie tout au long de ce travail de recherche, pour surmonter les difficultés, améliorer les processus existants et obtenir des résultats précis et reproductibles. Bien que l'objectif initial n'ait pas été totalement atteint, notre travail établit un fondement solide et ouvre la voie à de futures recherches et

explorations complémentaires, notamment pour l'étude de la dissolution de ces sulfates (sulfates de métaux de transition – constituants essentiels présents dans les LIBs) dans différentes concentrations d'acide sulfurique et pour l'étude de leur co-dissolution et coprécipitation.

RÉFÉRENCES

- Abdul Aziz, N. A., Abdullah, T. K., & Mohamad, A. A. (2018, 2018/02/01). Synthesis of LiCoO_2 via sol-gel method for aqueous rechargeable lithium batteries. *Ionics*, 24(2), 403-412. <https://doi.org/10.1007/s11581-017-2225-4>
- Ahmed, S., Nelson, P. A., Gallagher, K. G., Susarla, N., & Dees, D. W. (2017, 2017/02/28/). Cost and energy demand of producing nickel manganese cobalt cathode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources*, 342, 733-740. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.069>
- Atkins, P. (2009). The rates of chemical reactions. *Physical chemistry*, 782-830.
- Aydinol, M., & Ceder, G. (1997). First-Principles Prediction of Insertion Potentials in Li-Mn Oxides for Secondary Li Batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(11), 3832.
- Belopol'skii, A., & Shpunt, S. (1941). System $\text{FeSO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ at temperatures 50–90. *Zh. Prikl. Khim*, 14, 716-733.
- Bensalah, N., & Dawood, H. (2016). Review on synthesis, characterizations, and electrochemical properties of cathode materials for lithium ion batteries.
- Bethke, C. M. (2022). *Geochemical and biogeochemical reaction modeling*. Cambridge university press.
- Bullough, W., Canning, T., & Strawbridge, M. (1952). The solubility of ferrous sulphate in aqueous solutions of sulphuric acid. *Journal of Applied Chemistry*, 2(12), 703-707.
- Cameron, F. K. (1930). The solubility of ferrous sulphate. *The Journal of Physical Chemistry*, 34(4), 692-710.
- Chen, X., Zhang, W., Wu, L., Xu, X., & Hu, Y. (2017). Experimental and Modeling of Dissolution Kinetics for the Sparingly Soluble Electrolyte. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 50(4), 291-296.
- Cho, M.-Y., Roh, K.-C., Park, S.-M., & Lee, J.-W. (2011). Effects of CeO_2 coating uniformity on high temperature cycle life performance of LiMn_2O_4 . *Materials Letters*, 65(13).

- Chow, N., Jung, J. C.-Y., Nacu, A. M., & Warkentin, D. D. (2019). *Processing of cobaltous sulphate/dithionate liquors derived from cobalt resource*.
- Daniel, C., Mohanty, D., Li, J., & Wood, D. L. (2014). Cathode materials review. AIP Conference Proceedings,
- Dirat, G. (2022, 24 septembre 2022). L'industrie du recyclage des batteries de voitures électriques s'organise. *Le Devoir*. <https://www.ledevoir.com/environnement/757602/batteries-de-voitures-electriques-la-filiere-du-recyclage-s-organise>
- Eilers-Rethwisch, M., Winter, M., & Schappacher, F. M. (2018). Synthesis, electrochemical investigation and structural analysis of doped Li [Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2-x}M_x] O₂ (x= 0, 0.05; M= Al, Fe, Sn) cathode materials. *Journal of Power Sources*, 387, 101-107.
- Electric aspirations. (2020). *C and EN Global Enterprise*, 98(27), 30-35.
- Ferreira, D. A., Prados, L. M. Z., Majuste, D., & Mansur, M. B. (2009). Hydrometallurgical separation of aluminium, cobalt, copper and lithium from spent Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 187(1), 238-246.
- Frau, F. (2000). The formation-dissolution-precipitation cycle of melanterite at the abandoned pyrite mine of Genna Luas in Sardinia, Italy: environmental implications. *Mineralogical Magazine*, 64(6), 995-1006.
- Furlani, G., Pagnanelli, F., & Toro, L. (2006). Reductive acid leaching of manganese dioxide with glucose: Identification of oxidation derivatives of glucose. *Hydrometallurgy*, 81(3-4), 234-240.
- Gao, J., Li, J., He, X., Jiang, C., & Wan, C. (2011). Synthesis and electrochemical characteristics of LiFePO₄/C cathode materials from different precursors. *Int. J. Electrochem. Sci*, 6(7), 2818-2825.
- Gómez, M., Murcia, M., Gómez, E., Gómez, J., Hidalgo, A., Montiel, M., & Hernández, J. (2023). A methodology, Excel Solver tool based, to determine the kinetic parameters of enzymatic ping-pong reactions: application to an esterification reaction. *Reaction Chemistry & Engineering*, 8(3), 636-644.

- Granata, G., Moscardini, E., Pagnanelli, F., Trabucco, F., & Toro, L. (2012). Product recovery from Li-ion battery wastes coming from an industrial pre-treatment plant: Lab scale tests and process simulations. *Journal of Power Sources*, 206, 393-401.
- Han, C.-G., Zhu, C., Saito, G., & Akiyama, T. (2016). Improved electrochemical performance of LiMn₂O₄ surface-modified by a Mn⁴⁺-rich phase for rechargeable lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 209, 225-234.
- Haynes, W. M. (2014). *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press.
- He, H., Zan, L., Liu, J., & Zhang, Y. (2020). Template-assisted molten-salt synthesis of hierarchical lithium-rich layered oxide nanowires as high-rate and long-cycling cathode materials. *Electrochimica Acta*, 333, 135558.
- Hefter, G. T., & Tomkins, R. P. (2003). *The experimental determination of solubilities* (Vol. 6). John Wiley & Sons.
- Hill, S. J., & Fisher, A. S. (1999). Atomic absorption, methods and instrumentation.
- Hu, J., Zhang, J., Li, H., Chen, Y., & Wang, C. (2017). A promising approach for the recovery of high value-added metals from spent lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 351, 192-199.
- Huang, W., Wang, G., Luo, C., Xu, Y., Xu, Y., Eckstein, B. J., Chen, Y., Wang, B., Huang, J., Kang, Y., Wu, J., Dravid, V. P., Facchetti, A., & Marks, T. J. (2019, 2019/10/01/). Controllable growth of LiMn₂O₄ by carbohydrate-assisted combustion synthesis for high performance Li-ion batteries. *Nano Energy*, 64, 103936. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103936>
- Hunter, J. C. (1981). Preparation of a new crystal form of manganese dioxide: λ -MnO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 39(2), 142-147.
- Im, J., Heo, K., Kang, S.-W., Jeong, H., Kim, J., & Lim, J. (2019). LiFePO₄ Synthesis using Refined Li₃PO₄ from Wastewater in Li-Ion Battery Recycling Process. *Journal of the electrochemical society*, 166(15), A3861-A3868. <https://doi.org/10.1149/2.1331915jes>

- Islam, M. S., Driscoll, D. J., Fisher, C. A., & Slater, P. R. (2005). Atomic-scale investigation of defects, dopants, and lithium transport in the LiFePO₄ olivine-type battery material. *Chemistry of Materials*, 17(20), 5085-5092.
- Jack, R., & Jean, A. (2005). Accumulateurs: Accumulateurs au lithium [Article de base documentaire]. *Techniques de l'ingénieur Conversion de l'énergie électrique, base documentaire* : TIP301WEB(ref. article : d3354). <https://doi.org/https://doi.org/10.51257/a-v1-d3354>
- Jankovský, O., Kovařík, J., Leitner, J., Růžicka, K., & Sedmidubský, D. (2016, 2016/06/20/). Thermodynamic properties of stoichiometric lithium cobaltite LiCoO₂. *Thermochimica Acta*, 634, 26-30. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.04.018>
- Jansen, K. (2019, October 10, 2019). Video: Lithium-ion batteries are (finally) Goodenough. *C&EN* <https://cen.acs.org/people/nobel-prize/Video-Lithium-ion-batteries-finally/97/web/2019/10#>
- Jin, S., Mu, D., Lu, Z., Li, R., Liu, Z., Wang, Y., Tian, S., & Dai, C. (2022, 2022/03/15/). A comprehensive review on the recycling of spent lithium-ion batteries: Urgent status and technology advances. *Journal of Cleaner Production*, 340, 130535. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.130535>
- Jung, J. C.-Y., Sui, P.-C., & Zhang, J. (2021). A review of recycling spent lithium-ion battery cathode materials using hydrometallurgical treatments. *Journal of Energy Storage*, 35, 102217.
- Kalluri, S., Yoon, M., Jo, M., Park, S., Myeong, S., Kim, J., Dou, S. X., Guo, Z., & Cho, J. (2017). Surface Engineering Strategies of Layered LiCoO₂ Cathode Material to Realize High-Energy and High-Voltage Li-Ion Cells. *Advanced energy materials*, 7(1), 1601507.
- Karra, C., Venkatachalam, P., Duru, K. K., Maram, P. S., Madhavan, A. A., & Kalluri, S. (2021, 2021/05/01). Perspective—Application-Driven Industrial-Scale Manufacturing of Li/Na-Ion Battery Cathodes: Current Status and Future Perspective. *Journal of The Electrochemical Society*, 168(5), 050509. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abfab6>
- Kim, T., & Kim, Y. (2018, 2018/06/12). Investigation of the processing conditions for the synthesis of rod-shaped LiCoO₂. *Applied Physics A*, 124(7), 488. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1908-7>

- Kobylin, P., Sippola, H., & Taskinen, P. (2011). Thermodynamic modelling of aqueous Fe (II) sulfate solutions. *Calphad*, 35(4), 499-511.
- Kuwabata, S., Masui, S., & Yoneyama, H. (1999, 1999/08/01/). Charge–discharge properties of composites of LiMn₂O₄ and polypyrrole as positive electrode materials for 4 V class of rechargeable Li batteries. *Electrochimica Acta*, 44(25), 4593-4600. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00178-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00178-4)
- Larminie, J., Dicks, A., & McDonald, M. S. (2003). *Fuel cell systems explained* (Vol. 2). J. Wiley Chichester, UK.
- Liang, R., Yonezawa, S., Kim, J.-H., & Inoue, T. (2018). Low-temperature synthesis of LiCoO₂ with eutectic of lithium precursors via the solid-state reaction method. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 6(4), 332-341.
- Liu, S.-T., & Nancollas, G. (1971). The kinetics of dissolution of calcium sulfate dihydrate. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33(8), 2311-2316.
- Lukaszewski, G., & Redfern, J. (1961). Thermogravimetric Analysis. I. Introduction; II. Applications; III. Techniques used in conjunction with thermogravimetry; IV. Some theoretical considerations. *Lab. Pract.*, 10, 469.
- Luo, Z., Qiu, X., Liu, C., Li, S., Wang, C., Zou, G., Hou, H., & Ji, X. (2021). Interfacial challenges towards stable Li metal anode. *Nano Energy*, 79, 105507.
- Lyu, Y., Wu, X., Wang, K., Feng, Z., Cheng, T., Liu, Y., Wang, M., Chen, R., Xu, L., & Zhou, J. (2021). An overview on the advances of LiCoO₂ cathodes for lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 11(2), 2000982.
- Marie-Liesse, D. (2009). Batteries Li-ion Conception théorique [Article de base documentaire]. *Techniques de l'ingénieur Chimie verte, base documentaire : TIP142WEB*(ref. article : af6612). <https://doi.org/https://doi.org/10.51257/a-v1-af6612>
- Marincaş, A.-H., Goga, F., Dorneanu, S.-A., & Ilea, P. (2020). Review on synthesis methods to obtain LiMn₂O₄-based cathode materials for Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(3), 473-497.

- Mayé, P. (2010). *Générateurs électrochimiques: Piles, accumulateurs et piles à combustible*. Dunod.
- Mendham, J. (2005). *Analyse chimique quantitative de Vogel*. De Boeck Supérieur.
- Morse, J. W., Arvidson, R. S., & Lüttge, A. (2007, 2007/02/01). Calcium Carbonate Formation and Dissolution. *Chemical Reviews*, 107(2), 342-381. <https://doi.org/10.1021/cr050358j>
- Mossali, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodríguez, O., Pérez, J. M., & Colledani, M. (2020, 2020/06/15/). Lithium-ion batteries towards circular economy: A literature review of opportunities and issues of recycling treatments. *Journal of Environmental Management*, 264, 110500. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>
- Myerson, A. (2002). *Handbook of industrial crystallization*. Butterworth-Heinemann. https://books.google.ca/books?hl=fr&lr=&id=gJ7KNvbMtREC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Handbook+of+Industrial+Crystallization+Edited++book&ots=oS-3SgwmEJ&sig=T_UqFMgqCGMIrd08QhV5JB8niXY#v=onepage&q=Handbook%20of%20Industrial%20Crystallization%20Edited%20%20book&f=false
- Nazri, G.-A., & Pistoia, G. (2008). *Lithium batteries: science and technology*. Springer Science & Business Media.
- Ojanen, S., Lundström, M., Santasalo-Aarnio, A., & Serna-Guerrero, R. (2018). Challenging the concept of electrochemical discharge using salt solutions for lithium-ion batteries recycling. *Waste management*, 76, 242-249.
- Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S., & Goodenough, J. B. (1997). Phospho-olivines as positive-electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Journal of the electrochemical society*, 144(4), 1188.
- Park, Y. M., Lim, H., Moon, J.-H., Lee, H.-N., Son, S. H., Kim, H., & Kim, H.-J. (2017). High-Yield One-Pot Recovery and Characterization of Nanostructured Cobalt Oxalate from Spent Lithium-Ion Batteries and Successive Re-Synthesis of LiCoO₂. *Metals*, 7(8), 303. <https://www.mdpi.com/2075-4701/7/8/303>
- Patience, G. S. (2017). *Experimental methods and instrumentation for chemical engineers*. Elsevier.

- Pegoretti, V. C. B., Dixini, P. V. M., Smecellato, P. C., Biaggio, S. R., & Freitas, M. B. J. G. (2017, 2017/02/01/). Thermal synthesis, characterization and electrochemical study of high-temperature (HT) LiCoO₂ obtained from Co(OH)₂ recycled of spent lithium ion batteries. *Materials Research Bulletin*, 86, 5-9. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.09.032>
- Qian, G., Li, Z., Meng, D., Liu, J.-b., He, Y.-S., Rao, Q., Liu, Y., Ma, Z.-F., & Li, L. (2021). Temperature-swing synthesis of large-size single-crystal LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂ cathode materials. *Journal of the electrochemical society*, 168(1), 010534.
- Rajoba, S. J., Jadhav, L. D., Kalubarme, R. S., & Yadav, S. N. (2019, 2019/02/05/). Influence of synthesis parameters on the physicochemical and electrochemical properties of LiFePO₄ for Li-ion battery. *Journal of Alloys and Compounds*, 774, 841-847. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.325>
- Recyc-Québec. (2019). *Piles et batteries* <https://www.recyc-quebec.gouv.qc.ca/sites/default/files/documents/Fiche-info-piles.pdf>
- Salah, A. A., Mauger, A., Julien, C. M., & Gendron, F. (2006, 2006/04/15/). Nano-sized impurity phases in relation to the mode of preparation of LiFePO₄. *Materials Science and Engineering: B*, 129(1), 232-244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2006.01.022>
- Schwertmann, U., & Cornell, R. M. (2008). *Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization*. John Wiley & Sons.
- Singh, L., Kumar, A., Lee, H., Lee, J., Ji, M., & Lee, Y. (2018, 2018/08/01). Ultrafast auto flame synthesis for the mass production of LiCoO₂ as a cathode material for Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 22(8), 2561-2568. <https://doi.org/10.1007/s10008-018-3972-5>
- Sita, L. E., dos Santos, C. S., da Silva, S. P., de Faria Lima, A., & Scarminio, J. (2022, 2022/02/15/). A simple process to resynthesize the LiCoO₂ and LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ compounds from the cathode material extracted from a batch of spent LCO batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 894, 162350. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162350>
- Stumm, W., & Morgan, J. J. (1996). *Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons.

- Suhan, M. B. K., Mahmud, N., Shahria, M. H. A., & Islam, M. S. (2023, April 30th 2023). An optimization study of methylene blue dye treatment in synthetic textile wastewater by Fenton oxidation process. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. https://www.researchgate.net/profile/Md-Islam-1679/publication/371754180_An_optimization_study_of_methylene_blue_dye_treatment_in_synthetic_textile_wastewater_by_Fenton_oxidation_process/links/64932ca0c41fb852dd1d18d7/An-optimization-study-of-methylene-blue-dye-treatment-in-synthetic-textile-wastewater-by-Fenton-oxidation-process.pdf
- Sun, Z., Zhang, Z., & Li, H. (2021, 2021/11/15/). Templated synthesis of nano-LiCoO₂ cathode for lithium-Ion batteries with enhanced rate capability. *Materials Letters*, 303, 130570. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.130570>
- Thackeray, M. M., Thomas, J. O., & Whittingham, M. S. (2000). Science and applications of mixed conductors for lithium batteries. *MRS bulletin*, 25(3), 39-46.
- Tron, A., Park, Y. D., & Mun, J. (2016). AlF₃-coated LiMn₂O₄ as cathode material for aqueous rechargeable lithium battery with improved cycling stability. *Journal of Power Sources*, 325, 360-364.
- Tsai, Y.-T., Wu, C.-Y., & Duh, J.-G. (2021, 2021/06/10/). Synthesis of Ni-rich NMC cathode material by redox-assisted deposition method for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 381, 138244. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138244>
- Vielma, T. (2021). Thermodynamic model for CoSO₄ (aq) and the related solid hydrates in the temperature range from 270 to 374 K and at atmospheric pressure. *Calphad*, 72, 102230.
- Wakihara, M. (2001). Recent developments in lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 33(4), 109-134.
- Walsh, S., & Diamond, D. (1995). Non-linear curve fitting using Microsoft Excel Solver. *Talanta*, 42(4), 561-572.
- WebQC. (2023). Molar Mass, Molecular Weight and Elemental Composition Calculator Web.QC Chemical Portal. <https://www.webqc.org/molecular-weight-of-FeSO4%2A7H2O.html>
- Yi, X., Wang, X., Ju, B., Shu, H., Wen, W., Yu, R., Wang, D., & Yang, X. (2014, 2014/07/10/). Effective enhancement of electrochemical performance for spherical spinel LiMn₂O₄ via

Li ion conductive Li_2ZrO_3 coating. *Electrochimica Acta*, 134, 143-149.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.148>

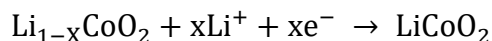
- Zhao, E., Zhang, M., Wang, X., Hu, E., Liu, J., Yu, X., Olguin, M., Wynn, T. A., Meng, Y. S., & Page, K. (2020). Local structure adaptability through multi cations for oxygen redox accommodation in Li-Rich layered oxides. *Energy Storage Materials*, 24, 384-393.
- Zhou, J., Zeng, Y., Demopoulos, G. P., Li, C., & Li, Z. (2018). Phase Transition of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ to $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in the $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HCl--H}_2\text{O}$ System by Modeling Solubility. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(2), 2207-2219.

ANNEXE A DEMI-ÉQUATIONS ET RÉACTIONS GLOBALES DES PROCESSUS CHARGE-DÉCHARGE DES LIB

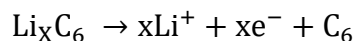
LiCoO₂ : Demi-équations et réaction globale du processus charge/décharge

- Pendant la décharge :

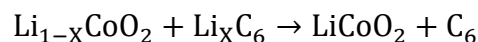
○ Cathode



○ Anode :



○ Réaction globale :

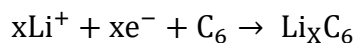


- Pendant la charge :

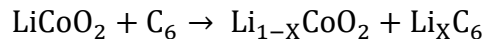
○ Cathode



○ Anode :



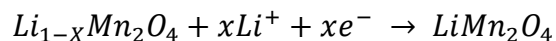
○ Réaction globale :



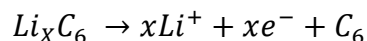
LiMn₂O₄ : (Kuwabata et al., 1999)

- Pendant la décharge :

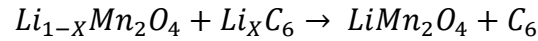
○ Cathode



○ Anode :

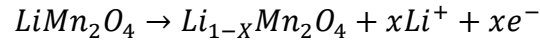


- Réaction globale :

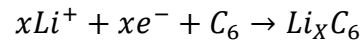


- Pendant la décharge :

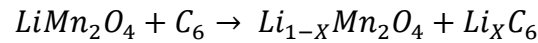
- Cathode



- Anode :



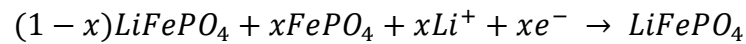
- Réaction globale :



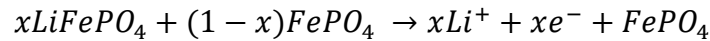
LiFePO₄ : Demi-équations et réaction globale du processus charge/décharge

- Pendant la charge :

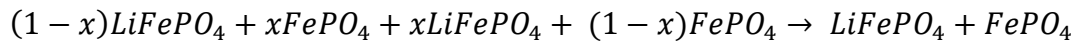
- Cathode



- Anode :

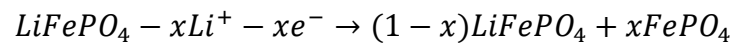


- Réaction globale :

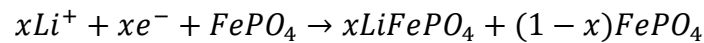


- Pendant la décharge :

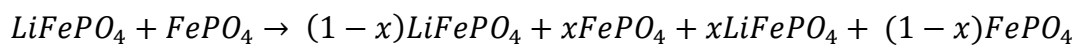
- Cathode



- Anode :



- Réaction globale :



ANNEXE B MÉTHODES DE SYNTHÈSE DES CATHODES

- LiCoO_2

Cathode	Précurseur	Méthode de synthèse	Température	Temps de réaction	Référence
LiCoO₂	Co(OH)_2 Li_2CO_3	Synthèse thermique	800°C	5h	(Pegoretti et al., 2017)
	Co_3O_4 Li_2CO_3	Réaction à l'état solide (HT)	450°C	2h	(Sun et al., 2021)
	LiNO_3 $\text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synthèse automatique à la flamme	100°C -120°C 800°C (Broyage)	30 min 6h	(Singh et al., 2018)
	Co(OH)_2 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ Li_2CO_3	Réaction à l'état solide	750°C	2h	(Liang et al., 2018)
	$\text{C}_2\text{H}_3\text{LiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_4\text{H}_6\text{CoO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Méthode Sol-Gel	80°C	30h	(Abdul Aziz et al., 2018)
	Co_3O_4 (recyclé) Li_2CO_3	Réaction à l'état solide	750°C	15h	(Sita et al., 2022)
	Co_3O_4 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$	Calcination	900°C	3h	(Kim & Kim, 2018)
	CoC_2O_4 (recyclé) $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$	Calcination	900°C	8h	(Park et al., 2017)

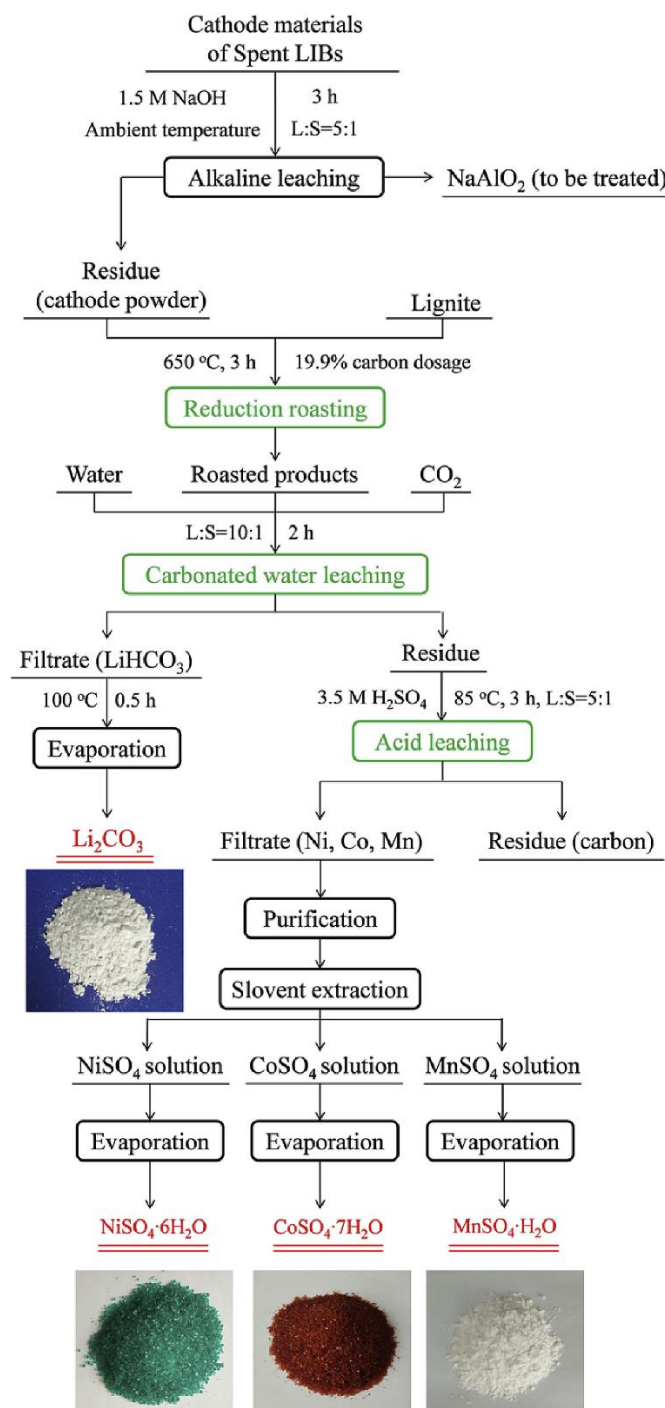
- LiNiMnCoO₂

Cathode	Précurseur	Température de synthèse	Référence
LiNiMnCoO ₂	CoSO ₄	940°C	(Ahmed et al., 2017)
	MnSO ₄		
	NiSO ₄		
	Na ₂ CO ₃		
	NH ₄ OH		
	Li ₂ CO ₃		
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	700°C	(Tsai et al., 2021)
	KMnO ₄		
	Ni(OH) ₂		
	LiOH·H ₂ O		
	Ni _{0.6} Mn _{0.2} Co _{0.2} (OH) ₂	1000°C	(Qian et al., 2021)
	LiOH	900°C	
	Li ₂ SO ₄		
	NiSO ₄ ·6H ₂ O	80°C	(Eilers-Rethwisch et al., 2018)
	MnSO ₄ ·H ₂ O		
	CoSO ₄ ·7H ₂ O		
	SnSO ₄ ·H ₂ O		
	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	480°C	
	Fe(NO ₃) ₃		
	NaOH	850°C	
	LiOH		
	MnSO ₄ ·H ₂ O		
	KMnO ₄		
	H ₂ SO ₄		
	NaCl	810°C	
	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O		
	α-MnO ₂ (obtenu avec les 1 ^{er} précurseurs)		
	LiOH·H ₂ O	450°C	(Zhao et al., 2020)
	Mn(OH) ₂		
	Ni(OH)		
	Co(OH) ₂		
	Li ₂ CO ₃		

**ANNEXE C IMAGES SUPPLÉMENTAIRES DES ÉCHANTILLONS
PASSÉS À L'ATG – SECTION 6.6**



ANNEXE D PROCESSUS DE RECYCLAGE PAR VOIE HYDROMÉTALLURGIQUE



(Hu et al., 2017)