Réactions d'oxydation dans une mousse : application à la dissolution du cuivre

Pierre Trinh

▶ **To cite this version:**

Pierre Trinh. Réactions d'oxydation dans une mousse : application à la dissolution du cuivre. Matériaux. Sorbonne Université, 2020. Français. NNT : 2020SORUS116 . tel-03241536

HAL Id: tel-03241536
https://theses.hal.science/tel-03241536

Submitted on 28 May 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT
DE SORBONNE UNIVERSITÉ

École doctorale n° 397 : Physique et Chimie des Matériaux

Laboratoire Sciences et Ingénierie de la Matière Molle

Dirigée par Cécile MONTEUX

Réactions d'oxydation dans une mousse : application à la dissolution du cuivre

présentée par

Pierre TRINH

Pour obtenir le grade de :

DOCTEUR de SORBONNE UNIVERSITÉ

soutenue le 13 octobre 2020 devant le jury composé de :

Mme. Anne-Laure Biance	Directrice de recherche, CNRS / Université Lyon 1	Rapportrice
Mme. Annette Hofmann	Maître de conférence, Université de Lille	Rapportrice
M. Olivier Diat	Directeur de recherche, CNRS / CEA Marcoule	Examinateur
M. Guillaume Mériguet	Professeur, Sorbonne Université	Examinateur
M. Grégory Lefèvre	Chargé de recherche, CNRS / ENSCP	Examinateur
Mme. Cécile Monteux	Chargée de recherche, CNRS / ESPCI Paris	Directrice de thèse

Remerciements

Ça y est c'est la fin de ces trois années de doctorat, ponctué la dernière année d'une période de confinement en raison de la COVID-19, d'une période de déconfinement avec une réouverture des musées, des salles de spectacles, des bars et des restaurants, puis d'une période de renforcement des mesures sanitaires empêchant les doctorants de terminer leur journée de soutenance par un pot de thèse, et la dégustation d'une petite mousse (vous l'avez, le jeu de mots ?) au bar.

Mais ces trois années passées au laboratoire SIMM ont également vu naître des moments inoubliables dans et en dehors du labo grâce aux raclettes/galettes/barbecue du labo, aux goûters/apés confs, aux beer/wine testing, aux soirées jeux de société, aux week-end labo, aux feu soirées post-soutenances, au sport PSL, aux afterworks et autres évènements en tout genre. Ces années ont également vu passer de longues phases de travail au bureau et à la paillasse, des présentations orales et de posters en conférences (et aux journées de l'ED-397, et encore mieux aux demi-journées de l'IMPC), de pauses thé-café (thé dans mon cas car je n'aime pas le café)/goûters/repas, des discussions enjouées sur la matière molle, des discussions moins enjouées sur les expériences qui ne marchent pas, des discussions encore moins enjouées sur le matériel qui tombe en panne/se casse, et qui retarde le travail de plusieurs jours, plusieurs semaines, voire plusieurs mois.

Pour tout cela et pour de nombreuses autres choses que j'oublie certainement, je tiens à écrire ces remerciements. Comme le veut la tradition, je vais d'abord remercier les deux directeurs du laboratoire qui se sont succédés : Christian Fretigny qui a vu les premiers pas de cette thèse, et Etienne Barthel qui en a vu le chemin se terminer.

Je voudrais également remercier Cécile qui m'a fait confiance pour cette thèse malgré ma démission d'une thèse précédente. Merci de m'avoir choisi, de m'avoir proposé ce sujet thèse original, faisant intervenir des questions fondamentales tout en ayant un but appliqué. Tes précieux conseils de présentation pour les conférences, jusqu'à la soutenance, me serviront probablement très longtemps. Ton accompagnement pendant ces trois années m'a offert un cadre de travail propice pour progresser dans mes recherches, et grâce à toi j'ai eu l'occasion de découvrir, de rencontrer, et

de discuter avec toute la communauté des mousses. Mes remerciements vont également à Patrick et à Nadège, qui ont participé à ce travail et à mon encadrement. Vos questions et les discussions que l'on a pu avoir ont sans nul doute fait avancer ces travaux. Patrick, je me souviendrai de ta bonne humeur et de ton humour décalé pendant les réunions. Nadège, je me rappellerai de ta gentillesse, de ta compréhension et de tes conseils. Mes pensées vont également à Grégory qui a su apporter ses connaissances en chimie des solutions et sans qui je n'aurais notamment pas eu accès au spectromètre IR et ICP de l'IRCP (à une lettre près, les noms des spectros forment le nom de l'UMR, si c'est pas beau ça). Et merci à Teddy qui a souvent mis en route l'ICP avant mon arrivée, et l'a arrêté après la fin de mes analyses.

Je suis également reconnaissant envers les personnes dont les discussions m'ont permis d'avancer, notamment Mengxue Zhang pour les mousses à l'ozone, Isabelle Cantat, Marie-Caroline Jullien et Donatien Mottin de l'IPR, Elise Lorenceau et Benjamin Dollet du LiPhy, Marc Fermigier du PMMH, et toutes les personnes impliquées dans l'ANR FOAMEX.

Un remerciement particulier vont aux « mécanos » du labo, Ludovic, Alexandre, Jean-Claude et précédemment Amaury. Merci d'avoir été là pour m'aider à la conception du montage expérimental de drainage forcé et pour avoir réalisé les différentes pièces nécessaires. Je me souviendrai également de votre présence quasi quotidienne à la cafet le matin et des différentes discussions sur tout et rien que l'on a pu avoir. Merci également à Bruno pour m'avoir initié au MEB et m'avoir fait explorer le sous-sol sombre et mystérieux de l'IPGG.

Je pense aussi chaleureusement à Alesya qui a été là pendant la moitié de ma thèse. Tu as été d'une aide formidable pour faire ces travaux grâce à ton expérience sur les mousses, à tes connaissances et tes compétences scientifiques, et à tes nombreuses astuces de manip. J'ai été très heureux de partager la paillasse avec toi, et de monter ensemble nos montages expérimentaux. Ta volonté et ta passion pour la matière molle me marqueront encore longtemps et je suis certain que tu deviendras une chercheuse exemplaire. J'espère te revoir encore de nombreuses fois.

Merci aussi à mes stagiaire Anaïs, Chloé, Clément et Neath, qui m'avez permis d'explorer différentes pistes.

Ces trois années ont été marquées par l'ensemble des non-permanents, doctorants, post-doctorants et même stagiaires que j'ai eu l'occasion de rencontrer et avec qui j'espère échanger encore de nombreuses années. Merci à vous tous qui apportez une ambiance si dynamique et agréable au laboratoire, qui rendez les couloirs et les salles de manip grouillant de vie et de bonne humeur, qui céez par votre présence un cadre de vie et de travail que je ne retrouverai probablement nul part ailleurs. Ces remerciements me rappellent mon premier jour au laboratoire pendant lequel j'ai rencontré au thesarium mon premier co-bureau, Louis, qui m'a ensuite suivi en E.005. Dans ce bureau, grâce en plus à Julie, à Paul puis à Yuanyuan qui nous a rejoint plus tard, et enfin Malak, j'ai pu connaitre de grand moments de rire, de plaintes, de déception, de joie, et une entraide pour avancer dans nos

thèses respectives. Je n'oublie pas notre amie « pyridine » dont la douce odeur a effleuré nos narines et celles de nos prédécesseurs. Merci à vous, je n'aurais pas pu avoir un meilleur bureau. Je remercie également les "anciens" qui ont su accueillir les "petits nouveaux" dont je faisais partie. C'est grâce à vous que j'ai pu aussi bien m'intégrer au laboratoire et vivre tous ces moments. Alors merci à Julien, Jennifer, Mélanie, Raphaëlle, Ludovic, Alice, Anne-Charlotte, Mickaël, Wilbert, Xavier, Antoine, Valentine, Christophe, Juliette, Mehdi, Ekoé, Miléna, Gabo, Cécile, Francisco, Ekkachai, et bien d'autres encore... Une pensée particulière à celles et ceux arrivés en même temps que moi au laboratoire, notamment Claire et ses graines de chia, Guillaume et son ordi gaming, Gaëlle et ses bavardages, et Soufiane et son tabac. Je souhaite bonne chance aux doctorants qui commencent leur dernière année de thèse, Sandrine, Franz, Nassim, Gaëtan, Clément, Clotilde, Heiva, Pascal... vous êtes nombreux, les soutenances vont s'enchaîner ! Vous êtes désormais les plus vieux, pardon les plus expérimentés, les plus sages. Avec vous, je suis sûr que le laboratoire est entre de bonnes mains ! Enfin bonne chance aux plus jeunes !

J'en profite également pour remercier le département de chimie du Palais de la Découverte dans lequel j'ai effectué ma mission doctorale. Ça n'a pas été de tout repos, mais grâce à vous j'ai pu énormément progresser ! Je n'oublie pas bien sûr la team SDJC 2019, Lucie, Audrey, Laëtitia, Marine et Alexis, je garderai d'excellents souvenir des moments passés tous ensemble.

Merci aussi à tous mes amis extérieurs qui ont pu me donner des bouffées d'air frais pendant ces trois ans, en paarticulier les supops, Marine, Alexia, Alexis, Kevin, Geoffroy, Jean, Matthieu... et les membres du « tour du monde des restos », Loïc, Jean-Noël et Hugo.

Enfin merci à ma famille pour avoir été là pendant ces longues études, et en particulier à ma soeur et mon beau-fère pour m'avoir accueilli pendant le confinement, et m'avoir ainsi permis de commencer à rédiger ce manuscrit dans de bonnes conditions.

Table des matières

Introduction **1**

1 Bibliographie **3**
1.1 Les déchets électroniques . . . 4
1.1.1 Définition et composition . . . 4
1.1.1.1 Enjeux du recyclage et valorisation des métaux . . . 6
1.1.2 Recyclage des métaux . . . 6
1.2 Hydrométallurgie et lixiviation . . . 8
1.2.1 Les métaux usuels . . . 8
1.2.2 Les métaux précieux . . . 9
1.3 Dissolution du cuivre . . . 10
1.3.1 Choix du cuivre . . . 10
1.3.2 Choix des réactifs . . . 10
1.3.2.1 L'acide chlorhydrique . . . 10
1.3.2.2 L'hydroxylamine . . . 11
1.4 Structure, vie et contrôle d'une mousse . . . 12
1.4.1 La mousse : un objet multi-échelle . . . 12
1.4.2 L'interface eau-air . . . 13
1.4.2.1 Tension de surface et tensioactifs . . . 13
1.4.2.2 Loi de la Laplace . . . 14
1.4.3 Film mince et pression de disjonction . . . 15
1.4.4 Structure d'une mousse . . . 17
1.4.4.1 Bulles, bords de Plateau et nœuds . . . 17
1.4.4.2 Fractions liquides . . . 17
1.4.4.3 Cas des mousses sèches . . . 19
1.4.4.4 Mousse humide . . . 22
1.4.5 Vieillissement d'une mousse . . . 23
1.4.5.1 La coalescence . . . 23
1.4.5.2 Le mûrissement . . . 23
1.4.5.3 Le drainage . . . 27
1.4.6 Le drainage forcé . . . 29
1.5 Conclusion et problématique . . . 30

2 Utilisation d'une mousse oxydante pour dissoudre le cuivre 33
2.1 Introduction . . . 34
2.2 Réactifs et méthodes expérimentales . . . 34
2.2.1 Principe de l'expérience . . . 34
2.2.2 Protocole opératoire . . . 35
2.2.3 Présentation des tensioactifs et des réactifs . . . 36
2.2.3.1 Les réactifs . . . 36
2.2.3.2 Les tensioactifs . . . 37
2.2.3.3 Récapitulatif des réactifs et des tensioactifs utilisés . 38
2.2.4 Caractérisation des interactions entre les tensioactifs et les ions cuivre . . . 39
2.3 Dissolution du cuivre par l'acide chlorhydrique et le dioxygène . . . 39
2.3.1 Caractérisation des interactions entre les ions cuivre et le Brij®O10 40
2.3.1.1 Tension de surface . . . 40
2.3.1.2 Spectroscopie UV-visible . . . 41
2.3.2 Expériences de dissolution . . . 41
2.3.2.1 Dissolution de la plaque dans une solution d'acide chlorhydrique . . . 41
2.3.2.2 Dissolution de la plaque dans une mousse d'acide chlorhydrique et de Brij®O10 . . . 43
2.3.2.3 Comparaison des résultats en solution et en mousse . 47
2.3.2.4 Mise en évidence du rôle des ions chlorure . . . 49
2.3.3 Pistes explorées pour augmenter l'efficacité de dissolution . . . 51
2.3.3.1 Augmenter la concentration en acide . . . 52
2.3.3.2 Utiliser un gaz plus oxydant . . . 53
2.3.3.3 Complexer des ions cuivre avec un tensioactif . . . 55
2.3.4 Comparaison aux autres méthodes de lixiviation . . . 58
2.4 Dissolution du cuivre par l'hydroxylamine et le dioxygène . . . 59
2.4.1 Caractérisation des interactions entre les ions cuivre, l'hydroxylamine et le Brij®O10 . . . 59
2.4.1.1 Tension de surface . . . 59
2.4.1.2 Spectroscopie UV-visible . . . 60
2.4.2 Expériences de dissolution . . . 61
2.4.2.1 Dissolution de la plaque dans une solution d'hydroxylamine . . . 61
2.4.2.2 Dissolution de la plaque dans une mousse . . . 62
2.4.2.3 Comparaison des résultats en solution et en mousse . 63
2.4.3 Pistes explorées pour augmenter l'efficacité de dissolution . . . 64
2.4.3.1 Augmenter la concentration en hydroxylamine . . . 64
2.4.3.2 Complexer les ions cuivre . . . 65
2.4.4 Comparaison aux autres méthodes de lixiviation . . . 69
2.5 Conclusion . . . 70

3 Phénomènes de transport dans la mousse 71
3.1 Introduction . . . 72
3.2 Présentation du dispositif expérimental . . . 73

3.2.1 Réactifs . . . 73
3.2.2 Montage expérimental . . . 73
3.2.3 Protocole opératoire . . . 74
3.3 Mesure de la polydispersité et de la fraction liquide . . . 76
3.3.1 Mesure de la polydispersité . . . 76
3.3.2 Mesure de la fraction liquide . . . 78
3.3.2.1 Par conductimétrie . . . 78
3.3.2.2 Par prise d'images . . . 79
3.3.2.3 Comparaison des deux méthodes . . . 80
3.4 Résultats expérimentaux . . . 81
3.4.1 Structure et stabilité de la mousse . . . 81
3.4.2 Masse de cuivre dissout en fonction du débit . . . 83
3.4.3 Localisation de la dissolution du cuivre . . . 86
3.4.4 Résumé et hypothèses . . . 88
3.5 Modèles en lois d'échelles . . . 89
3.5.1 Estimation du flux d'ions H^+ . . . 89
3.5.2 Estimation du flux de dioxygène . . . 93
3.5.2.1 Contribution du dioxygène des bulles . . . 93
3.5.2.2 Échange entre le dioxygène apporté par drainage et les bulles . . . 99
3.5.3 Conclusion . . . 101

Conclusion et perspectives **103**

A Lixiviation des métaux **105**

B Détermination de δ^t (équation de diffusion-advection-réaction) **111**

C Dissolution de particules de cuivre **113**

D Thin Film Balance **117**

Bibliographie **127**

Introduction

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'ANR FOAMEX portée par le laboratoire SIMM (Sciences et Ingénierie de la Matière Molle), et impliquant l'IRCP (Institut de Recherche de Chimie Paris), le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières), le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives) et l'entreprise Extractive. Cette ANR vise à explorer l'utilisation d'une mousse liquide pour récupérer les métaux issus de déchets électroniques.

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs) constituent l'un des enjeux environnementaux et économiques du XXI$^{\text{ème}}$ siècle. En effet, la quantité de ces déchets ne cesse de croître en raison de la consommation grandissante des objets connectés. Ces déchets contiennent cependant des éléments valorisables comme les métaux. Le terme de « mines urbaines » est ainsi employé pour les qualifier. La procédure de récupération de ces métaux est cependant complexe. Les DEEEs sont dans un premier temps broyés, puis les particules obtenues subissent différents traitements. L'une de ces étapes est l'hydrométallurgie : les particules sont plongées dans des bains d'acides concentrés qui vont oxyder et dissoudre les métaux. Une fois les métaux dissouts, le mélange est traité afin de retrouver les métaux bruts qui vont pouvoir être réutilisés. Le principal inconvénient de l'hydrométallurgie est le grand volume de solution d'acide concentré à utiliser et à retraiter.

Les mousses liquides sont des dispersions d'une phase gazeuse dans une phase liquide. L'utilisation des mousses pour le recyclage des DEEEs présente ainsi deux avantages. Premièrement, le volume de liquide à l'intérieur d'une mousse étant faible (typiquement de $\sim 0{,}1\,\%$ à $10\,\%$ du volume total de la mousse), le volume de solution à utiliser est limité. Deuxièmement, certains gaz comme le dioxygène ou l'ozone possèdent un fort pouvoir oxydant. Ces gaz peuvent alors être utilisés dans les bulles de la mousse pour bénéficier efficacement de leurs propriétés oxydantes.

Des acteurs de l'ANR se sont concentrés sur l'analyse de la composition des DEEEs, du procédé de broyage, et du processus de lixiviation de ces déchets. Dans ce contexte, les travaux de cette thèse apportent une vision plus fondamentale. Nous explorons ainsi des situations modèles dans lesquelles le cuivre est le seul métal considéré. Le cuivre est utilisé sous la forme de plaque ou de cylindre de taille centimétrique, et nous étudions sa dissolution dans des mousses liquides.

Le chapitre 1 présente dans un premier temps la composition des DEEEs et les difficultés liées à leur recyclage. Un état de l'art de la lixiviation des métaux, en particulier du cuivre, est ensuite introduit. Ce chapitre se termine par un rappel de la physique des mousses liquides. Le chapitre 2 est consacré à l'effet du gaz et à la comparaison de la dissolution d'une plaque de cuivre dans une mousse et dans une solution. Nous proposons également d'augmenter l'efficacité de dissolution en augmentant la concentration en réactifs, en essayant de complexer les ions cuivre par les tensioactifs, et en utilisant l'ozone, gaz très oxydant. Enfin, le chapitre 3 étudie les transports des réactifs dans la mousse. Nous utilisons alors un montage de drainage forcé afin de faire varier le flux convectif des réactifs. Nous verrons ainsi comment la structure de la mousse peut influencer la quantité de cuivre dissout.

CHAPITRE 1

Bibliographie

Sommaire

1.1 Les déchets électroniques 4
1.1.1 Définition et composition 4
1.1.2 Recyclage des métaux 6
1.2 Hydrométallurgie et lixiviation 8
1.2.1 Les métaux usuels 8
1.2.2 Les métaux précieux 9
1.3 Dissolution du cuivre 10
1.3.1 Choix du cuivre 10
1.3.2 Choix des réactifs 10
1.4 Structure, vie et contrôle d'une mousse 12
1.4.1 La mousse : un objet multi-échelle 12
1.4.2 L'interface eau-air 13
1.4.3 Film mince et pression de disjonction 15
1.4.4 Structure d'une mousse 17
1.4.5 Vieillissement d'une mousse 23
1.4.6 Le drainage forcé 29
1.5 Conclusion et problématique 30

1.1 Les déchets électroniques

1.1.1 Définition et composition

D'après les directives de l'Union européenne et du parlement européen, les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE, ou WEEE for Waste Electrical and Electronic Equipment) incluent « tous les composants, sous-ensembles et et produits consommables, faisant partie intégrante du produit au moment de la mise au rebut » [1]. La figure 1.1 représente la distribution des déchets électroniques par catégories. La moitié des DEEEs provient ainsi des appareils électriques et le reste de produits électroniques.

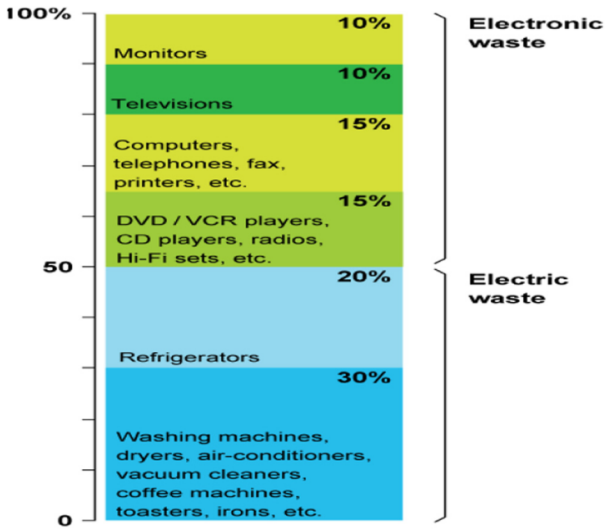


Figure 1.1 – *Répartition des DEEEs par catégories (extrait de [2]).*

L'Organisation des Nations Unies estime qu'à l'échelle mondiale les DEEEs représentaient 41,8 millions de tonnes en 2014 et 44,7 millions en 2016, ce qui revient respectivement à 5,8 et 6,1 kg de déchets par habitants [3, 4]. D'ici 2021, ces chiffres pourraient augmenter à 52,2 millions, soit 6,8 kg/habitants. La quantité de déchets électroniques croît ainsi 3 fois plus vite que celle des ordures ménagères [5, 6].

Les métaux contenus dans un DEEEs sont généralement séparés en 5 catégories :

— les métaux précieux (MPs) : Au et Ag

— les métaux du groupe du platine (MGPs) : Pd, Pt, Rh, Ir et Ru

— les métaux usuels (MUs) : Cu, Al, Ni, Sn, Zn, Sn, et Fe

— les métaux potentiellement dangereux (MDs) : Hg, Be, In, Pb, Cd, As et Sb

— les métaux spécifiques (MSs) : Te, Ga, Se, Ta et Ge

Les ressources métalliques naturelles sont quant à elles réparties en 3 catégories – très rares, rares et moins rares – définies selon l'estimation du temps restant avant d'atteindre leur seuil maximum de production (théorie du pic de Hubbert). Si le seuil de production d'une ressource métallique est inférieure à 20 ans, alors celle-ci

est considérée comme très rare ; entre 20 et 40 ans, comme rare ; supérieure à 20 ans, comme moins rare [7]. Au, Ag, Sb, Zn, As, As, Sn, Pb, Zr et Cd font ainsi partie de la catégorie des ressources métalliques très rares ; Hg, Cu, Mn, Ni, Mo, Bi, Nb, et Y sont rares ; et Ta, Co, Ti, Be, Li, V, Cr, et les MGP sont moins rares. En 2007, la fabrication des EEEs représentait alors 12 % de l'or et 30 % de l'argent et du cuivre produit dans le monde.

En France, le comité pour les métaux stratégiques a également mis à jour en 2018 son évaluation de la criticité des substances (figure 1.2). Celle-ci compare pour chaque élément, l'importance stratégique pour l'industrie française aux risques sur les approvisionnements.

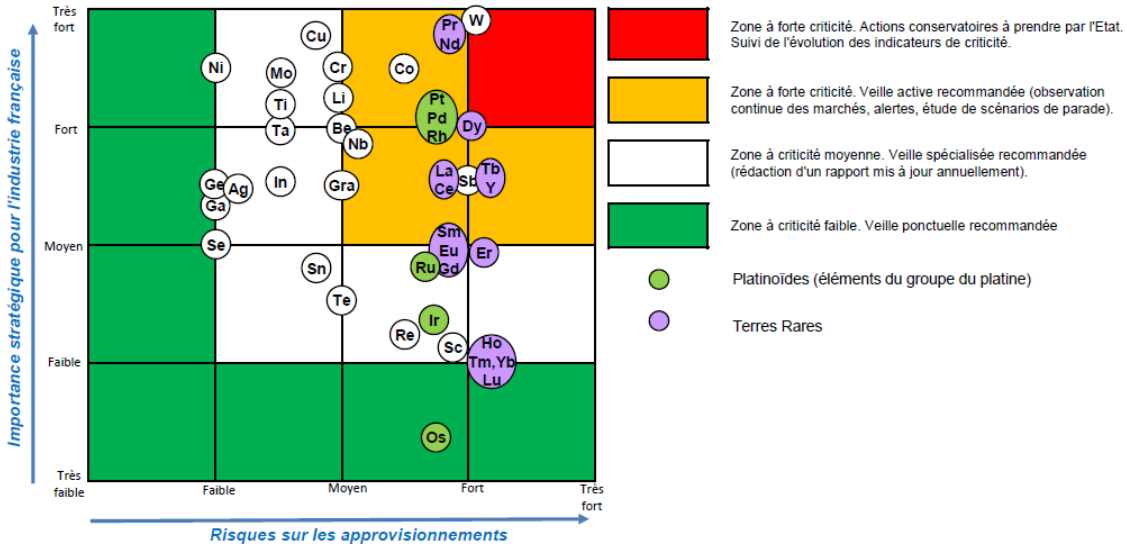


Figure 1.2 – *Évaluation (2018) de la criticité des substances ou groupes de substances étudiées par le BRGM (extrait de [8]).*

Dans un DEEE, les circuits électroniques (ou PCB, pour Printed Circuit Board) sont la partie ayant le plus de valeur sur le plan économique, car ces derniers concentrent la majeure partie des métaux. La figure 1.3 représente la composition massique des différents matériaux contenus dans un PCB. Un PCB est ainsi un mélange hétérogène de matières métalliques, inorganiques et organiques. Néanmoins, les métaux peuvent représenter jusqu'à 40 % du poids total d'un PCB, le cuivre étant le métal majoritaire. La concentration en métaux dans un PCB est plus élevée que dans un minerai naturel. Un minerai contient en effet seulement 0,5-1,0% de cuivre et 1-10 ppm d'or [2]. Ainsi, on peut en moyenne extraire 300 g d'or en recyclant 1 tonne de téléphones portables, contre seulement 3 g à partir d'1 tonne de minerais [9].

Metals up to 40%	Percentage (%)	Ceramics up to 30%	Percentage (%)	Plastics up to 30%	Percentage (%)
Cu	6–31	SiO_2	15–30	PE	10–16
Fe	0.7–15.2	Al_2O_3	6.0–9.4	PP	4.8
Al	1.3–11.7	Alkali-earth oxides	6.0	PS	4.8
Sn	0.7–7.4	(BeO)	3.0	Epoxy	4.8
Pb	0.8–6.7	Titanates-micas		PVC	2.4
Ni	0.2–5.4			PTPE	2.4
Zn	0.2–2.2			Nylon	0.9
Sb	0.2–0.4				
Au (ppm)	9.0–2050				
Ag (ppm)	110–5700				
Pd (ppm)	3.0–4000				
Pt (ppm)	5–40				
Co (ppm)	1–4000				

Figure 1.3 – *Teneur massique des matériaux contenus dans un PCB (à partir de [10-12]).*

1.1.1.1 Enjeux du recyclage et valorisation des métaux

Le terme de « mines urbaines » est alors souvent employé pour qualifier les WPCBs (Waste Printed Circuit Boards). Le recyclage des DEEEs, et en particulier de leurs PCBs, est en effet très complexe pour plusieurs raisons. Ce type de déchets peut contenir plus de 60 éléments chimiques différents, étroitements associés dans des composants et sous-ensembles complexes. Ensuite, certains de ces matériaux ont des propriétés physico-chimiques proches, qui rend difficile leur séparation. Certaines parties plastiques peuvent être toxiques et avoir tendance à s'accumuler dans l'environnement, comme les dibenzofuranes, les polybromodiphénylethers (PBDE) ou les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) [13].

1.1.2 Recyclage des métaux

La chaîne de récupération des métaux issus de WPCBs, eux-mêmes contenus dans les DEEEs, comporte plusieurs étapes : le désassemblage, le broyage, la séparation et l'extraction des métaux, et enfin la purification et le raffinage.

Le désassemblage. Le désassemblage consiste à séparer les composants et les parties principales des DEEEs afin de les orienter ensuite vers les procédés de traitement les plus adaptés. Au cours du désassemblage, les composants les plus toxiques ou dangereux pour l'environnement (batterie lithium-polymère, composants contenant du mercure ou du plomb, encre, certaines matrices organiques etc...) sont notamment séparés des composants de valeurs, comme les PCBs.

Le broyage. Les PCBs sont ensuite broyés en particules. Dans les unités de recyclage industrielles, ces particules ont une taille typique de 5-50 mm tandis que les études à l'échelle des laboratoires peuvent descendre à une taille de 53-150 µm [14]. Le broyage permet en outre de libérer en partie les composants métalliques des éléments plastiques auxquels ils sont attachés. Par ailleurs, cette étape permet d'augmenter le ratio surface/volume et donc d'améliorer le rendement des procédés ultérieurs.

La séparation et l'extraction des métaux. La séparation et l'extraction des métaux est le coeur du procédé de recyclage. Cette étape utilise de nombreuses techniques et technologies différentes, fonctionnant en voie sèche et/ou humide. Généralement, des techniques de séparation physique comme la séparation gravimétrique, magnétique ou encore électrostatique, sont utilisées dans un premier temps. Des procédés de flottation, habituellement utilisés dans les chaines de récupération des métaux issus de minerais, sont également testés [15-17]. Ces techniques ont pour but de séparer plus finement les différents types de métaux. Il est ensuite nécessaire d'utiliser des techniques métallurgiques pour recycler les métaux : la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie et la biohydrométallurgie.

— la pyrométallurgie est un processus thermique consistant à porter les déchets à haute température, jusqu'à 1200 °C. Ce processus peut s'effectuer en présence d'air (incinération), sous atmosphère d'Ar/N_2 (pyrolyse), ou en présence de vapeur d'eau (gazéification).

— l'hydrométallurgie consiste à lixivier les métaux en voie liquide par différents réactifs. Comparée à la pyrométallurgie, l'hydrométallurgie est plus sélective et plus facilement contrôlable.

— la biohydrométallurgie utilise des micro-organismes afin d'extraire sélectivement les métaux. Cette voie ne semble pas encore utilisée industriellement [2]. Ce procédé serait celui dont l'impact environnemental serait le plus faible mais possède un rendement peu élevé.

La purification et le raffinage. Cette dernière étape a pour but de récupérer les métaux bruts les plus purs possibles. Plusieurs méthodes sont utilisées comme la précipitation, l'électrolyse, l'extraction par solvant, ou l'échange d'ions.

L'ANR FOAMEX vise à utiliser différents procédés de broyage des WPCBs, à analyser la composition des broyats, puis à remplacer l'utilisation classique des solutions acides en hydrométtalurgie par des mousses liquides. Il serait alors envisageable d'améliorer la sélectivité des métaux à lixivier en modifiant la formulation des mousses.

Les travaux de cette thèse ont pour but d'explorer l'aspect fondamental de l'utilisation d'une mousse liquide oxydante. Nous décrivons ainsi dans la partie suivante les principaux travaux de recherche effectués sur les solutions de lixiviation.

1.2 Hydrométallurgie et lixiviation

Cette section est un aperçu succint des études concernant les conditions physico-chimiques pouvant être utilisées pour lixivier les métaux issus de DEEEs et de leurs PCBs. Une description plus détaillée des travaux présentés ici se trouve dans l'annexe A. En raison des nombreux travaux effectués, des conditions expérimentales variables, des protocoles différents, et de l'hétérogénéité des déchets électroniques, cette section ne peut cependant être exhaustive. En plus de l'efficacité de lixiviation, la sélectivité, la pureté des métaux obtenus, le coût ainsi que la sécurité et l'impact environnemental doivent également être pris en compte avant de choisir un système. Nous ne présentons cependant pas ici l'ensemble de ces critères.

Les travaux académiques sur lesquels s'appuient ce résumé ont été menés en laboratoire (et non sur une chaîne de recyclage industrielle) sur des volumes ne dépassant pas le litre. Une expérience type consiste dans un premier temps à démanteler et broyer les déchets électroniques, puis analyser leur teneur en métaux, avant de lixivier les broyats en utilisant différents réactifs. Le résultat est ensuite analysé afin de déterminer le pourcentage de métaux extraits. Les principaux paramètres expérimentaux pris en compte dans ces travaux sont les réactifs utilisés, leurs concentrations, la taille des particules, le ratio S/L entre la masse de particules solides (S, en kilogramme) et le volume de solution (L, en litre), la température, le temps d'expérience et la vitesse d'agitation.

De manière générale, des concentrations et des températures plus élevées permettent d'avoir une meilleure efficacité. Des particules plus petites vont également améliorer l'extraction des métaux grâce à une surface efficace plus importante. Enfin, un ratio S/L faible engendre également un meilleur rendement mais signifie qu'une plus grande quantité de réactifs doit être utilisée, et qu'un plus grand volume de déchets liquides sera produit. La plupart des travaux recensés ici utilisent des particules issus du broyage de DEEEs, dont la taille est comprise entre 250 µm et 3 mm, et pour des ratios S/L ne dépassant pas 10 %. La durée des expériences est souvent de plusieurs heures. Il est par ailleurs commun d'effectuer deux procédés de lixiviation, l'un à la suite de l'autre : un premier pour dissoudre les métaux usuels, et un deuxième pour dissoudre les métaux précieux.

1.2.1 Les métaux usuels

La lixiviation des métaux usuels, en particulier du cuivre, est généralement réalisée en utilisant des acides inorganiques tels que H_2SO_4, HCl et HNO_3, en présence éventuelle de divers oxydants comme O_2, H_2O_2 ou Fe^{3+}.

Acides inorganiques

Parmi les acides inorganiques usuellement utilisés, nous pouvons distinguer deux catégories : les acides oxydants (HNO_3) et les acides non oxydants (HCl et H_2SO_4). L'acide nitrique suffit à lui seul à récupérer une grande partie des métaux usuels issus de déchets électroniques, excepté l'étain. Pour atteindre un taux d'extraction de 90 %, la concentration en acide doit cependant être de 5-6 M et la température de

70-80 °C [18-21]. Étant non oxydants, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique ne peuvent pas lixivier la plupart des métaux usuels à des concentrations de quelques molaires, même en chauffant les solutions à des températures de 60-80 °C [18, 21-24].

Acides inorganiques associés à un oxydant

Il est alors possible d'associer un oxydant à l'acide chlorhydrique et à l'acide sulfurique afin de lixivier les métaux.

Les solutions d'acide sulfurique peuvent ainsi être mélangées à de l'eau oxygénée (solution *piranha*) [24-29] ou à des sels métalliques, notamment $Fe_2(SO_4)_3$ et $CuSO_4$ [30]. Dans ce cas, ce sont alors les ions métalliques qui jouent le rôle d'oxydant. De même, des sels métalliques comme $FeCl_3$ peuvent être ajoutés à l'acide chlorhydrique [31, 32]. Plusieurs travaux apportent également l'oxydant par l'intermédiaire d'une phase gazeuse, en faisant buller du dioxygène, de l'ozone [18] ou encore du dichlore [33] dans des solutions d'acide chlorhydrique .

Alternatives aux acides inorganiques

En alternative aux acides inorganiques dont l'impact environnemental est important, des travaux relatent d'autres voies de lixiviation. L'utilisation d'acides organiques comme le citrate de sodium [18] et l'acide methylsulfonique [34], accompagnés d'eau oxygénée, permettent par exemple de récupérer efficacement les métaux contenus dans les déchets électroniques.

Il est également possible de lixivier les métaux usuels en milieu basique. On peut ainsi utiliser des sels d'ammonium, accompagnés d'un oxydant comme le dioxygène ou le carbonate de cuivre. Les molécules d'ammoniac sont alors des complexants des ions métalliques [35, 36].

1.2.2 Les métaux précieux

Les métaux précieux sont plus difficiles à lixivier que les métaux usuels. Ils est d'usage de procéder à leur lixiviation dans une deuxième étape, après celle des métaux usuels. Séparer ces deux étapes permet d'isoler les deux catégories de métaux et donc de faciliter les procédés ultérieurs de purification et de raffinage. De plus, les lixiviants utilisés pour les métaux précieux étant plus onéreux, cela permet de limiter les coûts en évitant de les utiliser pour dissoudre les métaux usuels.

Le mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique en proportion 1 : 3 (mélange appelé *eau régale*) est très efficace pour lixivier les métaux précieux [14, 37]. Une autre méthode consiste à associer un oxydant (dioxygène ou sels métalliques) avec un complexant des ions métalliques. Des travaux ont ainsi utilisé des ions cyanure CN^- [37, 38], des ions thiosulfate $S_2O_3^{2-}$ [39-42], ou encore du thiocarbamide $SC(NH_2)_2$ [43-46]. Enfin, une dernière méthode consiste à utiliser les couples oxydant-réducteur halogène / halogénure, notamment Cl_2 / Cl^-, I_2 / I^- et Br_2 / Br^- [47, 48].

1.3 Dissolution du cuivre

1.3.1 Choix du cuivre

Pour ce premier travail exploratoire qui a pour but d'évaluer la possibilité d'utiliser des mousses pour lixivier les métaux, nous avons choisi de travailler avec un métal relativement facile à lixivier : le cuivre. Contrairement aux métaux précieux, le cuivre peut être lixivié avec des acides usuels dans des conditions compatibles avec celles de travaux menés dans un laboratoire de physico-chimie. De plus, les différentes méthodes de lixiviation du cuivre sont assez bien documentées, ce qui rend facile la comparaison de procédés basés sur l'utilisation d'une mousse.

Par ailleurs, le cuivre est le métal principal contenu dans DEEE. Il peut ainsi représenter à lui seul 30 % du poids d'un PCB, et son seuil de production serait atteint d'ici 20 à 40 ans. Le cuivre est ainsi l'un des métaux valorisable dans un WPCB.

1.3.2 Choix des réactifs

1.3.2.1 L'acide chlorhydrique

Le cuivre peut être oxydé par l'acide nitrique, ainsi que par l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique en présence de dioxygène. Notre but étant d'évaluer la possibilité d'utiliser des mousses, nous nous sommes intéressés aux systèmes dans lesquels un gaz joue le rôle d'oxydant. Ce gaz pourrait en effet être apporté de manière efficace par les bulles de la mousse. Notre choix s'est alors porté sur l'acide chlorhydrique. En effet, en plus d'être plus efficace que l'acide sulfurique grâce à la présence des ions chlorure [49, 50], la littérature concernant l'action de l'acide chlorhydrique sur le cuivre est plus abondante.

La réaction bilan de dissolution du cuivre dans l'acide chlorhydrique est :

$$2\,Cu + O_2 + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Cu^{2+} + 2\,H_2O \qquad [R\mathbf{1}]$$

Dans cette réaction, le dioxygène (oxydant) se réduit en eau :

$$O_2 + 4\,H^+ + 4\,e^- \longrightarrow 2\,H_2O \qquad [R\mathbf{2}]$$

Le cuivre va quant à lui s'oxyder. Les différents travaux de la littérature s'accordent alors sur un mécanisme en plusieurs étapes faisant intervenir les espèces CuCl et $CuCl_2^-$ [51-59] :

$$Cu_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \longrightarrow CuCl_{(s)} + e^- \qquad [R\mathbf{3}]$$

Le film de CuCl formé à la surface du cuivre se dissout ensuite en formant le complexe de cuivre (I) $CuCl_2^-$:

$$CuCl_{(s)} + Cl^-_{(aq)} \rightleftharpoons CuCl^-_{2(aq)} \qquad [R\mathbf{4}]$$

Ce complexe peut être stable jusqu'à un pH de 8. Néanmoins, il peut éventuellement être oxydé en formant des ions cuivre (II) :

$$CuCl^-_{2(aq)} \longrightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,Cl^-_{(aq)} + e^- \qquad [R\mathbf{5}]$$

À des concentrations plus élevées, d'autres espèces de cuivre Cu^{I} et de cuivre Cu^{II} peuvent se former, notamment $CuCl_3^{2-}$; $CuCl_4^{3-}$ [60-63] et $CuCl^+$; CuCl et $CuCl_3^-$ [64-66]. Ces espèces peuvent alors intervenir dans le mécanisme réactionnel proposé.

1.3.2.2 L'hydroxylamine

En plus de l'acide chlorhydrique, nous nous sommes également intéressés à un autre réactif, l'hydroxylamine, dont l'action sur le cuivre peut également être dépendant de la présence de dioxygène. L'avantage de l'hydroxylamine est de pouvoir dissoudre le cuivre à pH=6, dans des conditions plus douces que les acides.

L'hydroxylamine, de formule NH_2OH, est un agent oxydant à pH acide et un agent réducteur à pH basique [67]. Il s'agit d'une base faible caractérisée par un pKa de 5,8 [68]. Elle a été envisagée dans les années 2000 pour remplacer l'eau oxygénée, afin de dissoudre le cuivre dans les procédés de planarisation mécano-chimiques utilisés dans l'industrie des semi-conducteurs. Dans ce contexte, *W.Huang* et *al.* [69] ont étudié la vitesse de dissolution du cuivre avec des solutions d'hydroxylamine dont les concentrations varient entre 0,1 et 0,5 M. Leur étude met en évidence une vitesse maximale de dissolution à une valeur de pH de 6, voisine du pKa du couple NH_3OH^+/NH_2OH.

Par ailleurs, les auteurs supposent l'existence d'un complexe cuivre-hydroxylamine $Cu(NH_2OH)_2^{2+}$. Ces travaux indiquent également que l'hydroxylamine peut se réduire en NH_4^+ et s'oxyder en nitrites NO_2^-. Ces nitrites sont connus pour oxyder le cuivre [70, 71] ainsi que d'autres métaux comme le fer [72]. *W.Huang* propose alors un mécanisme en 3 étapes :

1. formation de nitrites via la réaction de dismutation de l'hydroxylamine

$$3\,NH_2OH + H^+ \longrightarrow 2\,NH_4^+ + NO_2^- + H_2O \qquad [R\mathbf{6}]$$

2. oxydation du cuivre par les nitrites
3. complexation des ions cuivre par l'hydroxylamine

Les nitrites produits dans la première étape peuvent cependant se réduire en monoxyde de diazote N_2O et en diazote N_2. Couplée à la réaction de dismutation de l'hydroxylamine, la réduction des nitrites amène aux équations ci-dessous :

$$4\,NH_2OH + 2\,H^+ \longrightarrow 2\,NH_4^+ + N_2O + 3\,H_2O \qquad [R\mathbf{7}]$$

$$3\,NH_2OH + H^+ \longrightarrow 2\,NH_4^+ + N_2 + 3\,H_2O \qquad [R\mathbf{8}]$$

Il semblerait ainsi que la totalité des nitrites produits ne participent pas à la dissolution du cuivre.

Malgré ces travaux, le mécanisme réactionnel détaillé entre le cuivre et l'hydroxylamine reste contesté. En effet, les travaux de *W.Huang* et *al.* ne prennent

pas en compte la présence de dioxygène dissout en solution. Or le dioxygène peut causer une dégradation de l'hydroxylamine en nitrites, en nitrates et en monoxyde de diazote [73, 74] :

$$NH_2OH + O_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O + H^+ \quad [R9]$$

$$NH_2OH + \frac{3}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_3^- + H_2O + H^+ \quad [R10]$$

$$2\,NH_2OH + O_2 \rightleftharpoons N_2O + 3\,H_2O \quad [R11]$$

M.N.Hughes [75] suggère également qu'une faible concentration d'ions cuivre $Cu^{2+}(\approx 10^{-6}M)$ peut jouer un rôle catalytique dans la dégradation l'hydroxylamine selon le mécanisme suivant :

$$NH_2OH + 2\,Cu^{2+} \longrightarrow NOH + 2\,Cu^+ + 2\,H^+ \quad [R12]$$

$$2\,NOH \longrightarrow N_2O + H_2O \quad [R13]$$

$$NOH + \frac{1}{2}O_2 \rightleftharpoons NO_2^- + H^+ \quad [R14]$$

$$2\,H^+ + 2\,Cu^+ + O_2 \longrightarrow 2\,Cu^{2+} + H_2O_2 \quad [R15]$$

$$NO_2^- + H_2O_2 \longrightarrow NO_3^- + H_2O \quad [R16]$$

Un mécanisme similaire a été proposé par *G.Bengtsson* et *al.* [76] entre les ions Fe^{3+} et l'hydroxylamine. Par ailleurs, les nitrates NO_3^- ont également la capacité d'oxyder certains métaux comme le cuivre [77] et le fer [78, 79].

En résumant les suggestions émises dans la littérature, il semble ainsi que la dissolution du cuivre par l'hydroxylamine trouve son origine dans la production de nitrites NO_2^- et de nitrates NO_3^-, et que la formation de ces espèces azotées est favorisée en présence de dioxygène (réactions [R9] , [R10] et [R14] à [R16]).

L'acide chlorhydrique et l'hydroxylamine sont ainsi les deux réactifs, associés avec le dioxygène, utilisés dans ces travaux pour lixivier le cuivre dans une mousse liquide. La prochaine section aborde les notions liées à la physique des mousses.

1.4 Structure, vie et contrôle d'une mousse

1.4.1 La mousse : un objet multi-échelle

Une mousse liquide est une dispersion d'une phase gazeuse dans une phase liquide. Il s'agit ainsi d'un assemblage de bulles compressées les unes contre les autres, séparées par un réseau continu de canaux contenant le liquide. Cet objet peut être considéré selon différentes échelles interdépendantes : macroscopique, millimétrique, microscopique et nanométrique (figure 1.4).

Nous avons l'habitude d'observer quotidiennement des mousses à l'échelle macroscopique, lorsque l'on fait sa vaisselle, que l'on se lave les mains ou que l'on boit un soda. Dans son poème *Le savon*, *Francis Ponge* décrit alors la mousse comme « *une sorte de pierre, mais qui [...] vous glisse entre les doigts et fond à vue d'œil*

plutôt que d'être roulée par les eaux ». Cette description illustre le caractère complexe d'une mousse qui peut nous paraître à la fois solide et liquide. En approchant notre œil de la mousse, on peut alors réussir à distinguer un ensemble de bulles et le réseau de canaux qui les séparent : c'est l'échelle millimétrique. Bien que notre œil ne puisse visualiser plus de détails, la description d'une mousse ne s'arrête pas là. Sous l'échelle millimétrique se situe en effet l'échelle microscopique, à laquelle on peut définir les films minces, c'est-à-dire les parois des bulles, constituées de deux interfaces eau-air. S'intéresser à cette interface nous amène à la rencontre de l'échelle nanométrique et des molécules de tensioactifs.

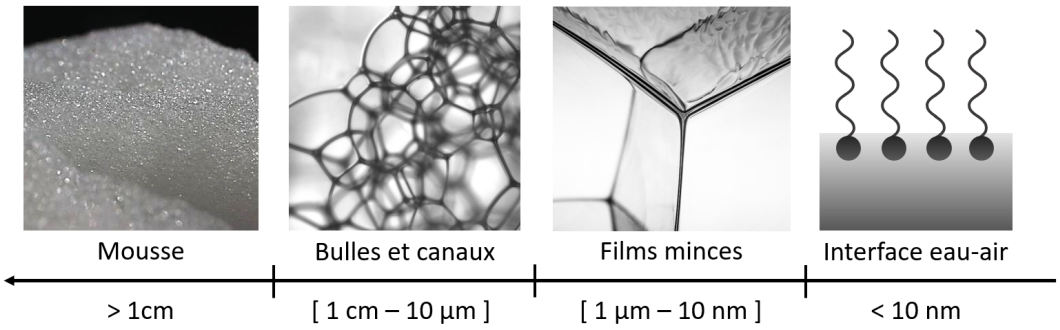


Figure 1.4 – *Les différentes échelles d'observation d'une mousse. La troisième photographie (films minces) est utilisée sous l'aimable autorisation de Kym Cox. ©2020 KYM COX.*

À l'inverse du texte *Les deux infinis* écrit par *Pascal* dans *Les Pensées*, nous allons décrire les différentes échelles d'une mousse liquide en prenant pour point de départ l'échelle la plus petite, l'échelle nanométrique.

1.4.2 L'interface eau-air

1.4.2.1 Tension de surface et tensioactifs

Une interface eau-air est coûteuse en énergie. La création d'une telle interface, d'aire dA, nécessite en effet un coût énergétique dE_S :

$$dE_S = \gamma dA \tag{1.1}$$

En conséquence, une interface tend à réduire son aire : elle est « tendue ». La grandeur γ est ainsi appelée tension de surface (ou tension superficielle). Puisqu'une mousse comporte une multitude d'interfaces eau-air, la formation d'une mousse nécessite un apport d'énergie, fourni par le procédé de moussage. Une fois la mousse formée, il est ensuite nécessaire d'apporter une stabilisation énergétique des interfaces, afin de faire perdurer la mousse. Cette stabilisation est usuellement apportée par l'utilisation de tensioactifs. Ce sont des molécules amphiphiles : elles possèdent une tête hydrophile (ayant une affinité pour l'eau) et une queue hydrophobe (n'ayant pas d'affinité pour l'eau), comme représenté sur la figure 1.5a. Les tensioactifs sont séparés en plusieurs catégories selon la nature de leur tête hydrophile. On distingue

ainsi les tensioactifs ioniques dont la tête possède une charge – positive ou négative – et les tensioactifs non ioniques dont la tête est neutre. Il existe également d'autres structures, comme les tensioactifs zwitterioniques, qui possèdent deux têtes hydrophiles : une cationique et une anionique.

Le caractère antagoniste hydrophile-hydrophobe des tensioactifs est responsable de leur adsorption spontanée à l'interface eau-air, avec la partie hydrophile dans l'eau et la partie hydrophobe dans l'air. Cette adsorption se traduit par une diminution de la tension de surface et donc par une stabilisation de l'interface. Plus le nombre de molécules à l'interface eau-air est grand, et plus la tension de surface diminue. En augmentant la concentration volumique en tensioactifs, la concentration surfacique à l'interface va également devenir plus importante. Au-delà d'une concentration seuil appelée la concentration micellaire critique (cmc), la tension de surface va demeurer quasiment constante. Les tensioactifs présents dans le volume de solution vont alors s'organiser sous forme de micelles afin de limiter le contact de leur partie hydrophobe avec l'eau (figure 1.5b). La concentration en tensioactifs libres va ainsi rester quasiment constante. Une fois fois adsorbée, une molécule de tensioactif ne va pas rester à l'interface. Il y a en effet un échange permanent entre les tensioactifs situés à l'interface et ceux situés dans le volume. La tension superficielle est ainsi une valeur d'équilibre entre adsorption et désorption des tensioactifs à l'interface.

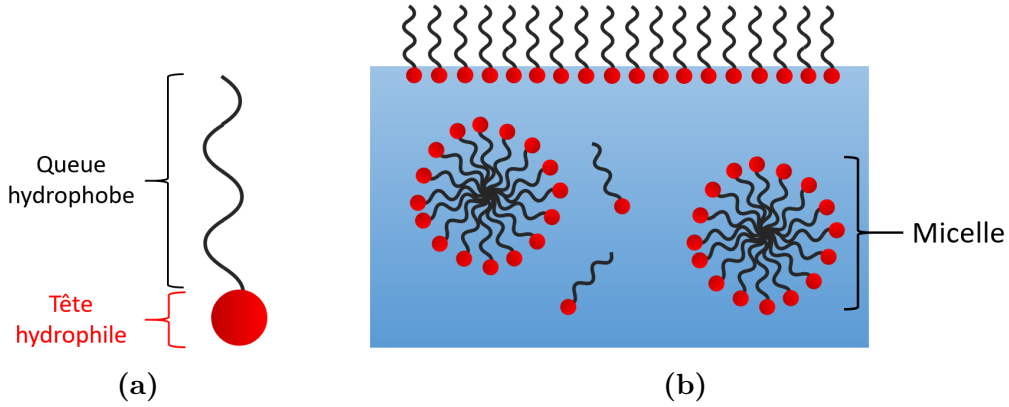


Figure 1.5 – *a) Représentation schématique d'un tensioactif. b) Représentation d'une interface eau-air stabilisée par des tensioactifs, et de micelles dans le volume de la solution.*

1.4.2.2 Loi de la Laplace

Afin de minimiser son énergie, l'interface eau-air adopte spontanément la forme stable ayant la surface la plus petite possible. Ainsi, une interface maintenue par un cadre sera plane, alors qu'un volume d'air isolé dans un volume d'eau prendra une forme sphérique. Lorsque l'interface n'est pas plane, sa courbure provoque une différence de pression de part et d'autre de celle-ci. Cette écart entre les pressions P_{int} et P_{ext} est généralement appelé pression capillaire, notée P_c. À l'équilibre, cette différence de pression est alors compensée par les forces liées à la tension de surface. Cet équilibre des forces est traduit par la loi de Laplace :

$$P_{int} - P_{ext} = P_c = \gamma C = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \tag{1.2}$$

C est la courbure moyenne de l'interface, calculée à partir des deux rayons de courbure R_1 et R_2. Ils correspondent aux rayons de courbure de deux plans orthogonaux qui coupent l'interface en passant par la normale $\overrightarrow{n}$ (figure 1.6).

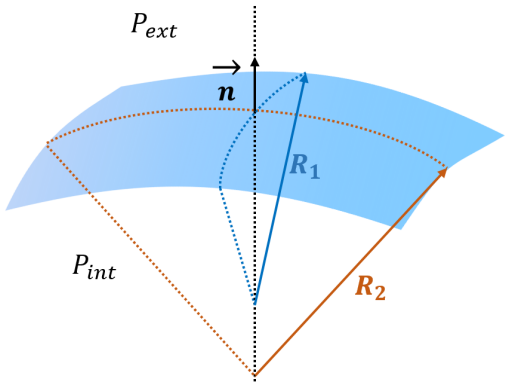


Figure 1.6 – *Représentation d'une interface explicitant les notations utilisées dans la loi de Laplace.* $\overrightarrow{n}$ *est la normale à l'interface,* R_1 *et* R_2 *sont ses rayons de courbure, et* P_{int} *et* P_{ext} *sont les pressions de part et d'autre de celle-ci.*

1.4.3 Film mince et pression de disjonction

Une bulle de savon flottant dans l'air est délimitée par une paroi liquide, appelée film mince. Celle-ci possède deux interfaces eau-air. La pression P_{int} à l'intérieur de la bulle sphérique est plus grande que la pression P_{ext} à l'extérieur. Les deux rayons de courbure R_1 et R_2 des deux interfaces sont identiques, égaux au rayon R de la bulle. La différence de pression entre le gaz situé à l'intérieur de la bulle est alors donnée par l'expression (1.3) :

$$P_{int} - P_{ext} = (P_{int} - P_{film}) + (P_{film} - P_{ext}) = 2\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \frac{4\gamma}{R} \tag{1.3}$$

Lorsque deux bulles en suspension dans l'air se rencontrent, elle se déforment spontanément pour réduire la quantité totale d'interface. Il se crée alors un film mince commun entre les deux bulles. Celui-ci est globalement plan et ses deux interfaces sont ainsi parallèles. D'après la loi de Laplace, la pression dans le film liquide et celles des gaz situés dans chacune des deux bulles sont identiques. Cependant, en périphérie, le film va présenter une courbure amenant à une différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur du film. Le film est alors en dépression par rapport à l'extérieur, et il s'amincit au centre par succion du liquide vers le ménisque : il s'agit de la succion capillaire (figure 1.7a).

L'épaisseur du film va alors diminuer progressivement. L'interaction attractive entre deux plans due aux forces de van der Waals va rapprocher encore davantage

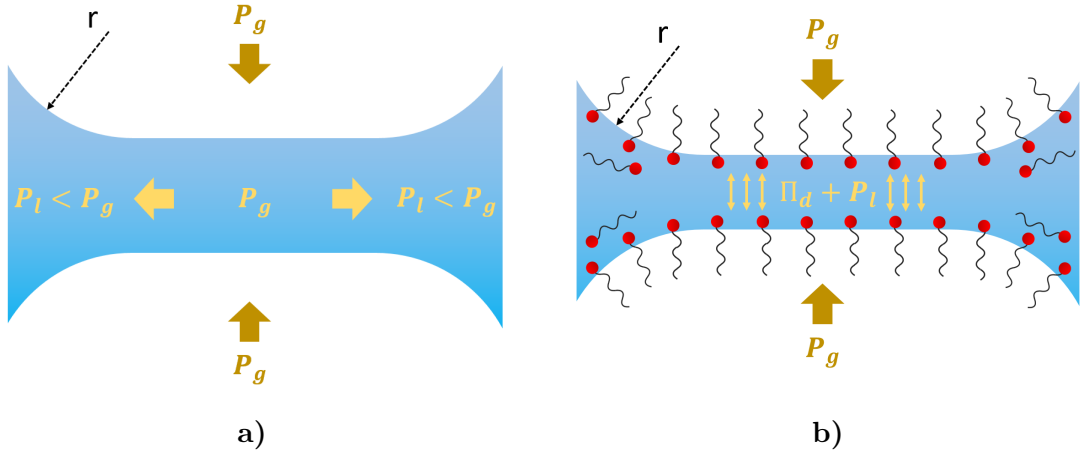


Figure 1.7 – *Représentation schématique d'une coupe d'un film mince entre deux bulles. Au centre du film les interfaces sont planes et la pression dans le liquide est égale à la pression P_g du gaz. Aux extrémités du film, la pression P_l du liquide est plus faible en raison de la courbure des interfaces. Le liquide présent au milieu du film est aspiré vers les extrémités du film : c'est la succion capillaire. a) Sans tensioactifs, le film s'amincit alors irréversiblement en raison de la succion capillaire. b) En présence de tensioactifs, la pression de disjonction π_d (positive) s'oppose à la succion capillaire et stabilise le film.*

les deux interfaces eau-air. Sans tensioactifs, le film va alors se casser : il est ainsi impossible de former une mousse. Lorsque des tensioactifs sont présents aux interfaces, une répulsion stérique – et électrostatique dans le cas des tensioactifs ioniques– va s'opposer à leur rapprochement. Le film se stabilise à une épaisseur typique de quelques dizaines de nanomètres, pour laquelle les forces répulsives compensent les forces attractives. On peut noter qu'il peut également exister des interactions supramoléculaires, en raison de la présence de structures organisées à des échelles plus grandes que celles des tensioactifs. Il peut s'agir par exemple de micelles ou de bicouches que forment les tensioactifs à de grandes concentrations. L'ensemble de ces interactions (électrostatiques, stériques, supramoléculaires et de van der Waals) présentes dans un film ainsi confiné engendre un excès de pression nommé pression de disjonction Π_d (figure 1.7b).

Selon les différentes contributions, cette pression peut être répulsive ($\Pi_d > 0$) ou attractive ($\Pi_d < 0$). Dans le cas où elle est attractive, le film est instable et fini par éclater. Dans le cas où elle est répulsive, la pression de disjonction à l'équilibre doit être égale à la différence entre la pression P_g dans les bulles et la pression P_l dans le ménisque. Cette différence de pression n'est autre que la pression capillaire P_c. On a donc :

$$\Pi_d = P_g - P_l = P_c \tag{1.4}$$

1.4.4 Structure d'une mousse

1.4.4.1 Bulles, bords de Plateau et nœuds

Lorsque plusieurs bulles s'assemblent, la mousse se forme. La figure 1.8 est une photographie de mousse sur laquelle on peut observer sa structure. Si la mousse contient très peu de liquide, les bulles prennent une forme polyédrique et elles sont séparées de leurs voisines par un film mince. Ces films s'intersectent trois par trois selon des arrêtes, appelées bords de Plateau, du nom du physicien et mathématicien belge Joseph Ferdinand Plateau (1801-1883). Ces bords de Plateau peuvent être ainsi vus comme des canaux liquides, dont la section est un triangle aux côtés concaves. Quatre bords de Plateau se rejoignent à un sommet de la bulle polyédrique, que l'on appelle nœud ou vertex.

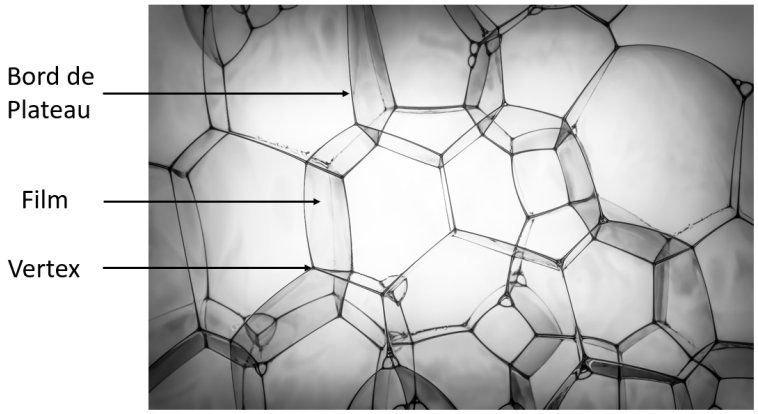


Figure 1.8 – *Photographie d'une mousse sèche sur laquelle on peut observer les différents éléments de structure. ©2020 KYM COX*

1.4.4.2 Fractions liquides

Fraction liquide volumique

Pour décrire la quantité de liquide contenu dans une mousse, on définit la fraction liquide ϕ. Il s'agit du rapport entre le volume de liquide V_l contenu dans la mousse et le volume total V_{mousse} de celle-ci :

$$\phi = \frac{V_l}{V_{mousse}} = \frac{V_l}{V_l + V_g} \tag{1.5}$$

avec V_g le volume de gaz.

Il existe une valeur de fraction liquide maximale au-delà de laquelle les bulles ne sont plus en contact les unes avec les autres. Il s'agit de la fraction liquide critique, notée ϕ_c. Sa valeur est de 0,26 pour une mousse 3D ordonnée et de 0,36 pour une mousse polydisperse [80, 81]. Différents types de structure peuvent être observés en fonction de la fraction liquide :

— $\phi \lesssim 5\,\%$: les bulles sont polyédriques et les bords de Plateau contiennent la majorité du liquide. On parle de mousse sèche.

— $5\,\% \lesssim \phi < \phi_c$: les bords de Plateau s'épaississent et les bulles deviennent de plus en plus sphériques : la mousse est humide.

— $\phi > \phi_c$: les bulles sont sphériques et elles ne se touchent pas. On dit alors que le système est un liquide bulleux.

La figure 1.9 représente la formation d'une mousse sur laquelle on peut apercevoir les 3 cas décrits ci-dessus.

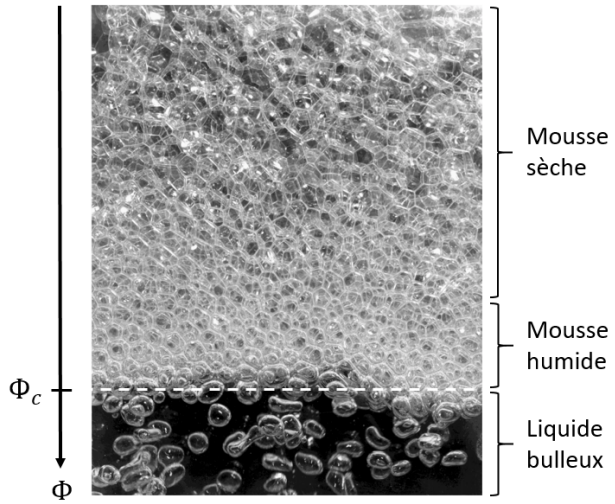


Figure 1.9 – *Photographie de la formation d'une mousse. Au pied de la mousse, la fraction liquide est élevée et les bulles ont une forme s'approchant d'une sphère. En haut, la mousse est plus sèche et les bulles sont polyédriques. Photographie de J.J.Cilliers.*

Fraction liquide surfacique

Lorsque la mousse est au contact d'une paroi solide, on peut distinguer deux types de films minces : les films entres les bulles, et les films de mouillage entre les bulles et la paroi solide. L'intersection entre deux films de mouillage et un film séparant deux bulles forme une arrête appelée pseudo-bord de Plateau (ou bord de Plateau pariétal). Une représentation de cette intersection est fournie sur la figure 1.10. On peut alors définir la fraction liquide surfacique ϕ_S. Il s'agit de la fraction liquide bidimensionnelle, correspondant à la section occupée par le liquide, dans une coupe horizontale à travers la couche de bulles située contre la paroi solide. La valeur obtenue est dépendante de la hauteur de coupe [82], mais en choisissant une hauteur fixe, il est possible de comparer les différentes valeurs. On peut en particulier choisir le plan situé juste en dessous des films de mouillage : la quantité de liquide contenue dans ce plan permet d'exprimer la fraction liquide ϕ_S :

$$\phi_S = \frac{A_{PB}}{A_{mousse}} = \frac{A_{PB}}{A_{PB} + A_g} \tag{1.6}$$

où A_{mousse} est l'aire totale de la mousse à la paroi, A_{PB} est l'aire des pseudo-bords de Plateau, et A_g l'aire du gaz dans le plan considéré. Lorsque la valeur de la fraction liquide surfacique est proche de 0, la mousse est sèche, tandis que pour une valeur de 1, le liquide recouvre la totalité de la surface de la paroi.

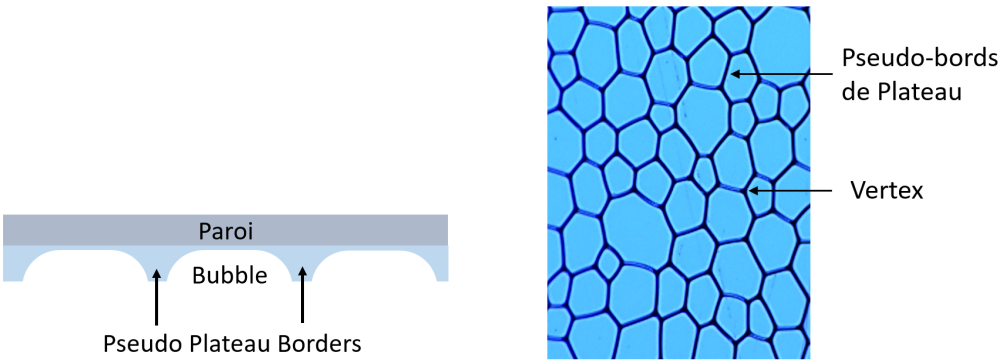


Figure 1.10 – *(a) Représentation schématique d'une coupe transversale d'une mousse contre une paroi solide. (b) Photographie à travers une paroi transparente de la couche de bulles située contre celle-ci.*

1.4.4.3 Cas des mousses sèches

Lois de Plateau

Les lois de Plateau ont été énoncées en 1873 par Joseph Antoine Ferdinand Plateau [83] afin de décrire la structure des mousses. Ces lois ont été énoncées pour une mousse idéale c'est-à-dire très sèche, incompressible, à l'équilibre mécanique et dont l'énergie est proportionnelle à la surface de ses bulles.

Première loi de Plateau : La courbure moyenne d'un film séparant deux bulles est constante et elle est fixée par la loi de Laplace. La courbure du film est alors donnée par la différence de pression entre les deux bulles.

Deuxième loi de Plateau : Les films se rencontrent par trois avec un angle de 120° entre deux films. L'intersection de 3 films est une arrête appelée bord de Plateau.

Troisième loi de Plateau : Les bords de Plateau se rejoignent par quatre avec un angle de 109,47° entre deux bords. On a ainsi un tétraèdre régulier dont le centre est appelé nœud (ou vertex).

Une illustration des lois de Plateau au niveau de l'intersection de 4 bulles est représentée sur la figure 1.11a. En pratique ces lois sont toujours valables pour des mousses de fractions liquides inférieures à 5 %. Cette condition revient à respecter l'inégalité $e \ll r_{PB} \ll l/2$, avec e l'épaisseur d'un film entre deux bulles, r_{PB} la longueur d'un côté de la section d'un bord de Plateau, et l_{PB} sa longueur. Dans ce cas, les bords de Plateau sont alors suffisamment longs pour considérer $r_1 \ll r_2$, en notant r_1 et r_2 les rayons de courbures définis dans le plan orthogonal et dans un plan parallèle à l'axe d'un bord de Plateau (figure 1.11b). La longueur r_{PB} d'un côté de la section d'un bord de Plateau peut également être assimilée à r_1. La pression capillaire entre le bord de Plateau et le gaz des bulles est alors :

$$P_c = \gamma C = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \simeq \frac{\gamma}{r_{PB}} \tag{1.7}$$

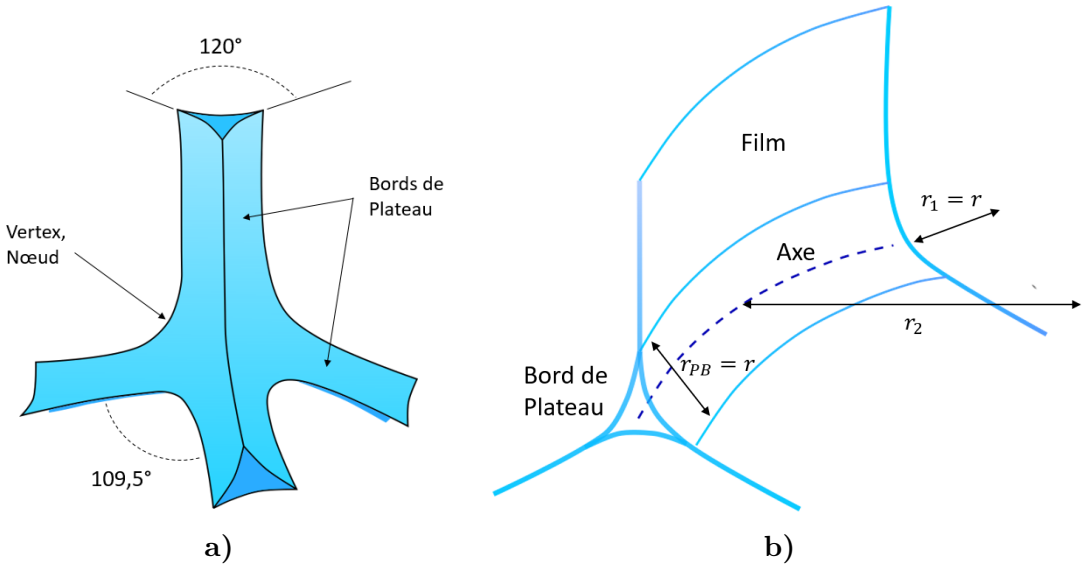


Figure 1.11 – *(a) Représentation schématique de l'intersection de quatre bulles dans le cas d'une mousse sèche permettant de visualiser les lois de Plateau. (b) Structure d'un bord de Plateau.*

Structure de Kelvin

À l'équilibre, une mousse va tendre à minimiser son énergie c'est-à-dire à minimiser la surface totale de ses bulles. Des bulles monodisperses forment ainsi spontanément une structure cristalline à empilement cubique centré, tant que la fraction liquide de la mousse ne dépasse pas 6,3 %. Dans ce cas, cette structure est généralement approchée par la cellule de Kelvin, dont la géométrie est représentée sur la figure 1.12. Il s'agit d'un polyèdre à 8 faces hexagonales, 6 faces carrées et 36 arrêtes de même longueur l_{nn}. Dans le cas d'une mousse sèche, la longueur l_{nn} des arrêtes correspond à la distance entre deux vertex, et elle peut être considérée comme la longueur l_{PB} d'un bord de plateau.

Le volume V_K d'une cellule de Kelvin est donné par :

$$V_K = 8\sqrt{2}l_{PB}^3 \tag{1.8}$$

et sa surface S_K par :

$$S_K = (12\sqrt{3} + 6)l_{PB}^2 \tag{1.9}$$

À partir de la cellule de Kelvin, il est possible d'estimer la fraction liquide :

$$\phi = \frac{v_{PBs} + v_n + v_{films}}{V_K} \tag{1.10}$$

avec v_{PBs}, v_n et v_{films}, les volumes respectifs des bords de Plateau, des nœuds et des films pour une cellule.

En approchant le volume d'un vertex par le volume interstitiel entre 4 sphères de rayon r_{PB} assemblées en tétraèdre, puis en négligeant le volume des films devant celui des bords de Plateau, on peut alors obtenir :

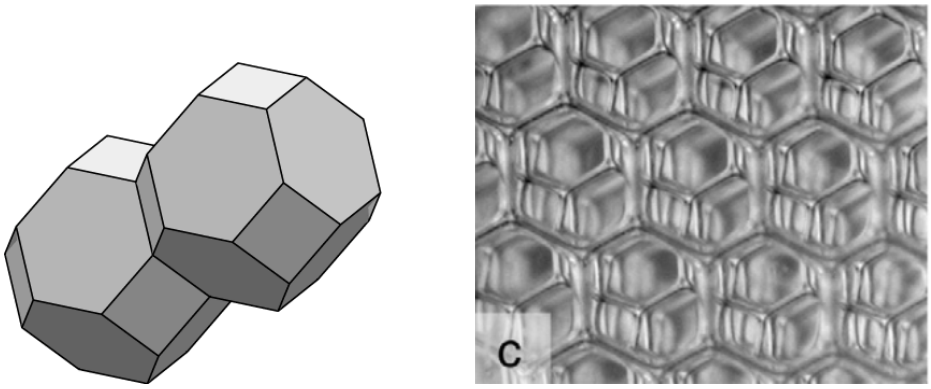


Figure 1.12 – *(a) Modélisation de la structure de Kelvin sous le logiciel Surface Evolver (b) Réalisation expérimentale d'une mousse présentant la structure de Kelvin (extrait de [84]).*

$$\phi \simeq 0,171\frac{r_{PB}^2}{l_{PB}^2} + 0,16\frac{r_{PB}^3}{l_{PB}^3} \tag{1.11}$$

Pour des mousses très sèches, dont la valeur de fraction liquide est inférieure à 1 %, on a $r_{PB} \ll l_{PB}$, et il est alors raisonnable de négliger le deuxième terme :

$$\phi \simeq 0,171\frac{r_{PB}^2}{l_{PB}^2} \tag{1.12}$$

On peut également définir le rayon R_K d'une sphère de volume équivalent à celui d'une cellule de Kelvin :

$$R_K = \left(\frac{6\sqrt{2}}{\pi}\right)^{1/3} l_{PB} \simeq 1,39 l_{PB} \tag{1.13}$$

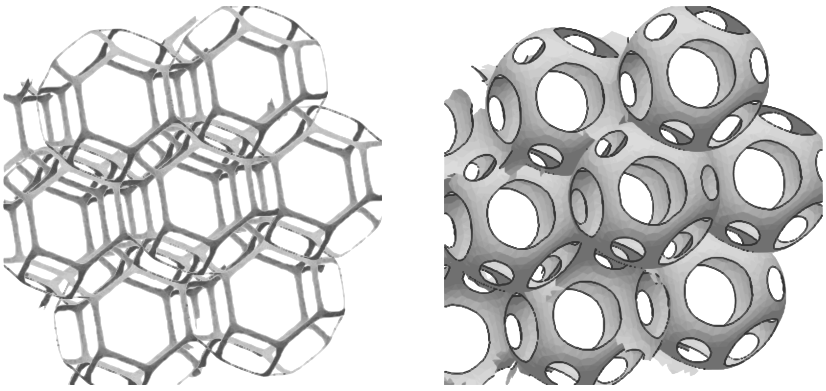
Il vient ensuite :

$$\phi \simeq 0,171\frac{r_{PB}^2}{l_{PB}^2} \simeq 0,33\frac{r_{PB}^2}{R_K^2} \tag{1.14}$$

On peut noter que le contact de la mousse avec une paroi solide peut déformer localement les bulles. Ces dernières sont alors écrasées et les bords de Plateau sont allongés. *Carrier* et *al.* [85] proposent dans ce cas d'estimer la longueur des pseudo-bords de Plateau l_p par :

$$l_p \approx 1,2 l_{PB} \tag{1.15}$$

Lorsque la fraction liquide augmente, les bords de Plateau grossissent, leur longueur diminue, la forme des bulles s'approche d'une sphère déformée, et la surface des films entre les bulles diminuent. On peut visualiser ce changement de géométrie sur la figure 1.13, qui représente une modélisation d'une mousse monodisperse ordonnée présentant la structure de Kelvin pour des fractions liquides de 0,5 % et de 5 %.



a) **b)**

Figure 1.13 – *Modélisation sous le logiciel Surface Evolver d'une mousse ordonnée monodisperse adoptant la structure de Kelvin pour des fractions liquides de* 0,5 % *(a) et de* 5 % *(b) (extrait de [86]). Lorsque la mousse est humide, les bulles ont tendance à adopter une forme s'approchant d'une sphère, tandis que la surface des films liquides entre deux bulles voisines diminue.*

Remarque : bien que la structure de Kelvin soit habituellement utilisée, celle-ci n'est pas la structure modèle permettant de minimiser au mieux la surface totale des bulles et donc l'énergie de la mousse. Les cellules de Weaire-Phelan [87] présentent en effet une surface optimisée de 0,3 % par rapport à la cellule de Kelvin. Cette structure est cependant peu observée expérimentalement car elle est incompatible avec la présence d'une paroi solide lisse [88].

1.4.4.4 Mousse humide

Pour des fractions liquides au-delà de 5 %, lorsque $r_{PB} \sim l_{PB}/2$, les nœuds se touchent et les bords de Plateau ne sont plus définis distinctement. La structure de la mousse est ainsi un assemblage de bulles quasiment sphériques, légèrement déformées au niveau de leurs zones de contacts. On ne peut alors plus considérer $l_{nn} \approx l_{PB}$. De même, dans l'équation (1.7), l'hypothèse $r_1 \ll r_2$ n'est plus valide. La relation (1.11) devient alors [89] :

$$\phi \simeq 0,171\frac{r^2}{l_{nn}^2} + 0,16\frac{r^3}{l_{nn}^3} \tag{1.16}$$

où r est le rayon correspondant à la courbure moyenne $C = \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$ de l'interface (figure 1.11b).

Pour des fractions liquides supérieures à 6,3 %, l'empilement des bulles va adopter une structure cubique faces centrées, dont l'énergie de surface est alors inférieure à celle de la structure cubique centrée. Cependant, des travaux expérimentaux ont montré que la relation (1.13) semble robuste et qu'elle demeure valide jusqu'à des fractions liquides de $\sim$ 15 % [90].

1.4.5 Vieillissement d'une mousse

Une fois la mousse formée, elle n'est pas figée. Dès sa création, divers phénomènes vont la faire évoluer, la déstabiliser, jusqu'à la détruire complètement. Ces phénomènes peuvent se coupler les uns avec les autres. Ils sont donc interdépendants, ce qui rend le vieillissement des mousses très complexe. Malgré cette complexité, on distingue 3 phénomènes de vieillissement : la coalescence, le drainage, et le mûrissement.

1.4.5.1 La coalescence

La coalescence correspond à la rupture d'un film mince entre deux bulles voisines. À l'échelle de la mousse, la coalescence a pour conséquence de diminuer le nombre total de bulles. La raison de cette rupture n'est pas encore totalement comprise et plusieurs travaux donnent lieu à différentes hypothèses : l'existence d'une fraction liquide critique [85, 91], d'une pression capillaire critique [92] et d'une taille de bulles critique [93].

La fréquence des évènements de coalescence augmente avec la taille des bulles et un évènement est rarement isolé. En effet, cet évènement peut induire une déstabilisation brutale des films voisins et engendrer d'autres évènements de coalescence. Les films vont alors se casser de proche en proche : on parle d'avalanche.

1.4.5.2 Le mûrissement

Définition

Dans la section 1.4.2.2, nous avons vu la loi de Laplace qui relie la courbure d'une interface à la différence de pression de part et d'autre de celle-ci. Les bulles en surpression sont ainsi en moyenne les plus petites. Le gaz qu'elles contiennent va diffuser vers les plus grosses bulles, en souspression. À l'échelle de la mousse, le mûrissement va ainsi diminuer le nombre total de bulles et augmenter leur taille moyenne.

On peut distinguer 2 régimes successifs dans le phénomène de mûrissement : un régime transitoire, suivi d'un régime appelé régime auto-similaire. Pendant le régime transitoire, la distribution de taille des bulles, le nombre de côtés des bulles, et la probabilité d'une bulle d'avoir une voisine avec n côtés, évoluent avec le temps. Ensuite, le régime auto-similaire se met en place, dans lequel les distributions statistiques adimensionnées demeurent constantes [94]. Le rayon moyen $\langle R \rangle$ des bulles continue cependant d'augmenter selon une loi de croissance de type $\langle R \rangle \propto t^{\beta}$.

La durée du régime transitoire correspond au temps que met la mousse à « oublier » les conditions initiales, sous l'effet des réarrangements de bulles. Pour quitter le régime transitoire et atteindre le régime auto-similaire, il est ainsi nécessaire d'avoir une polydispersité de 45 % dans le cas d'une mousse tridimensionnelle [95]. Selon la polydispersité initiale de la mousse, la durée du régime transitoire est ainsi très variable et elle peut être plus longue que le temps d'expérience, notamment pour les mousses monodisperses.

Cas des mousses très sèches : modèle de von Neumann-Mullins

En considérant que le gaz diffuse d'une bulle à l'autre uniquement à travers les films (mousse très sèche), *von Neumann* a établi en 1952 une relation permettant d'expliquer l'évolution des mousses 2D. Dans ce cas, l'évolution de la taille des bulles dépend uniquement du nombre n de voisines [96]. Une généralisation de cette loi sous une forme approchée a été établie pour décrire l'évolution des mousses 3D. Elle est connue sous le nom de modèle de von Neumman-Mullins :

$$\frac{dV_i}{dt} = -D_{eff} V_i^{1/3} q_i \quad , \quad q_i = \sum_{j=1}^{n} \frac{H_{ij} S_{ij}}{V_i^{1/3}} \tag{1.17}$$

avec S_{ij} la surface du film entre les bulles voisines i et j, et $H_{ij} = \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j}\right)$ la courbure moyenne de ce film. D_{eff} est appelée constante de diffusion effective et elle est liée à la perméabilité du film. Contrairement aux mousses 2D, le taux de croissance est ici associé à la taille de la bulle via le terme $V_i^{1/3}$, et non uniquement à son nombre de voisines. Le calcul de la charge géométrique q_i montre que celle-ci est indépendante de la taille de la bulle et dépend uniquement de sa forme. Cette charge géométrique a été approchée en 1989 par *W.Mullins* [97], puis calculée de manière exacte par *R. Mc Pherson* et *D.Srolovitz* en 2007 [98].

Cas d'un liquide bulleux : modèle de Lishitz-Slyozov-Wagner ou d'Oswald

Pour des fractions liquides au-delà de 36 % (liquide bulleux), les bulles sont sphériques et la pression du gaz qu'elles abritent ne dépend que de leur taille. La phase liquide qui les sépare constitue un réservoir commun de molécules de gaz. Le mûrissement est alors décrit par le modèle de Lishitz-Slyozov-Wagner [99, 100].

$$\langle R \rangle = \left(\frac{4}{9} K t\right)^{1/3} \quad , \quad K = 2\frac{\gamma He D_g V_M}{RT} \tag{1.18}$$

avec He la constante de Henry du gaz (sans unité), D_g son coefficient de diffusion dans la phase liquide, V_M son volume molaire, R la constante des gaz parfaits et T la température. On a ainsi une loi de croissance dans laquelle le coefficient β vaut 1/3.

Cas intermédiaire

Pour des fractions liquides entre 1 % et 36 %, le flux de gaz à travers les bords de Plateau n'est plus négligeable devant la contribution de la diffusion à travers les films. Aucun modèle théorique ne permet actuellement de décrire ce régime.

Cependant, lorsque le régime auto-similaire est atteint, la taille moyenne des bulles suit en théorie une évolution de type :

$$\langle R \rangle \propto \left(1 + \frac{D_{eff}}{\langle R_0 \rangle^2} t\right)^{1/2} \tag{1.19}$$

avec D_{eff}, la constante de diffusion effective. Cette loi décrit une croissance moyenne et non une croissance individuelle comme dans l'équation (1.17). Le rayon moyen des bulles évolue donc selon une relation de type $\langle R \rangle \propto t^{\beta}$ avec $\beta = 1/2$.

Expression de la constante de diffusion effective

Le coefficient de diffusion effective D_{eff} est présent dans les équations (1.17) et (1.19). Pour le modéliser, considérons un film liquide d'épaisseur h entre deux bulles de pression P_1 et P_2 tel que $P_1 < P_2$. Les concentrations en gaz dans ces deux bulles sont $C_1^b = \frac{P_1}{RT}$ et $C_2^b = \frac{P_2}{RT}$. Le gaz diffuse de la bulle de plus grande pression vers la bulle de plus basse pression. Dans le film, la concentration C^f en gaz dissout varie linéairement entre la concentration C_1^f et la concentration C_2^f (figure 1.14).

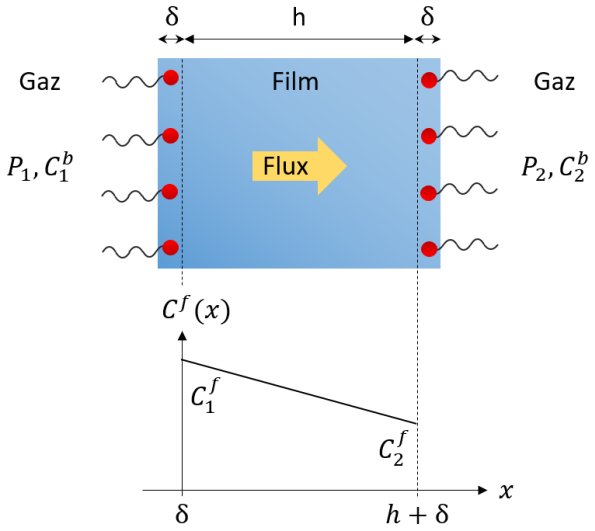


Figure 1.14 – *Gradient de concentration en gaz dissout dans un film séparant deux bulles.*

Selon *H.M.Princen* et *S.G.Mason* [101], la différence de concentration dans le film peut s'écrire en fonction de la différence de pression dans les bulles :

$$C_1^f - C_2^f = \frac{hHe}{h + 2\frac{D_f}{k_{ML}}} \frac{P_1 - P_2}{RT} \tag{1.20}$$

k_{ML} (en $\mathrm{m\,s^{-1}}$) est la perméabilité d'une monocouche de tensioactifs située à l'interface eau-air. Elle rend compte de la barrière que constituent les tensioactifs pour la dissolution du gaz dans le film liquide et elle dépend de l'épaisseur δ de la monocouche de tensioactifs.

Le flux molaire J_M (en $\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$) et le flux volumique J (en $\mathrm{m\,s^{-1}}$) par unité de surface peuvent ainsi s'écrire :

$$J_M = D_g \left(\frac{C_1^f - C_2^f}{h} \right) = k \left(\frac{P_1 - P_2}{RT} \right) \quad , \quad k = \frac{D_g He}{h + 2\frac{D_g}{k_{ML}}} \tag{1.21}$$

$$J = J_M V_M \tag{1.22}$$

où k (en $\mathrm{m\,s^{-1}}$) est la perméabilité du film, et V_M le volume molaire du gaz.

Par ailleurs, l'équation (1.17) identifie un flux volumique par unité de surface, noté ici J' :

$$J' = D_{eff} H_{12} = D_{eff} \left(\frac{P_1 - P_2}{2\gamma} \right) \tag{1.23}$$

Par identification des termes on obtient ainsi l'expression de D_{eff} :

$$D_{eff} = \frac{2k\gamma V_M}{RT} \tag{1.24}$$

Cette expression de la constante effective de diffusion doit cependant être corrigée par un facteur de correction géométrique $a(\phi)$:

$$D_{eff} = \frac{2k\gamma V_M}{RT} a(\phi) \quad , \quad k = \frac{D_g He}{h + 2\frac{D_g}{k_{ML}}} \tag{1.25}$$

Ce facteur rend compte de la diminution de l'aire des films avec la fraction liquide : il représente la proportion de surface des bulles couverte par les films minces. Différentes expressions de $a(\phi)$ ont été proposées. En utilisant l'équation (1.14), une approche fondée sur les ordres de grandeur donne $a(\phi) = 1 - \sqrt{\phi/\phi*}$. Cette approche ne permet cependant pas d'estimer la valeur de $\phi*$. Plus récemment, *S.Hilgenfeldt* [102] a proposé une autre expression en se basant sur des simulations numériques :

$$a(\phi) = \left(1 - m\phi^{1/2}\right)^2 \quad , \quad m = 1,52 \tag{1.26}$$

Ralentir le mûrissement

L'expression (1.25) fait apparaître plusieurs paramètres sur lesquels jouer pour ralentir le mûrissement. Ainsi, une mousse humide, dont l'épaisseur h des films est grande, va mûrir moins rapidement qu'une mousse sèche. On peut également essayer de jouer sur la perméabilité k_{ML} en utilisant différents tensioactifs. Certaines études semblent ainsi montrer que l'ajout de co-tensioactifs peut limiter le mûrissement en diminuant la perméabilité [103]. Le mûrissement peut aussi être ralenti par l'utilisation de gaz peu solubles dans l'eau. Dans l'expression (1.25), cette solubilité est traduite par la constante de Henry He. Le diazote N_2 est par exemple moins soluble que le dioxygène O_2 et donne ainsi des mousses plus stables. L'ajout dans le gaz des bulles d'une faible quantité d'un second gaz insoluble dans la phase liquide permet ainsi de ralentir considérablement le mûrissement par effet osmotique. Si le gaz soluble diffuse d'une bulle à l'autre, l'équilibre des potentiels chimiques sera en effet perturbé, ce qui n'est pas favorable [104]. Il est ainsi usuel d'ajouter dans le gaz des bulles, des traces de vapeur de perfluorohexane (C_6F_{14}), insoluble dans l'eau.

1.4.5.3 Le drainage

Drainage libre dans une mousse

Le drainage est par définition le passage d'un liquide ou d'un gaz à travers un milieu perméable. Dans le cas des mousses liquides, la gravité entraine alors le liquide vers le bas. Si la mousse draine librement, un assèchement progressif de la mousse intervient et la fraction liquide va alors varier en fonction du temps et de la hauteur de la mousse. La figure 1.15 représente le profil vertical de la fraction liquide d'une colonne de mousse en fonction du temps. On peut observer deux régimes, séparés par l'instant $t = \tau$.

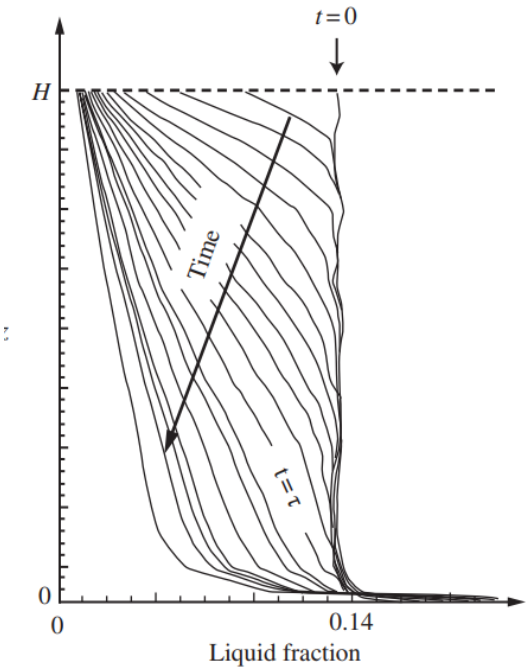


Figure 1.15 – *Profil vertical de la fraction liquide en fonction du temps pour une expérience de drainage libre (extrait de [94]).*

Pour $t < \tau$, la fraction liquide diminue uniquement sur la partie supérieure de la mousse, entre une valeur faible et sa valeur d'origine. La limite de cette zone de mousse sèche est appelée front de drainage. La zone inférieure de la mousse possède une fraction liquide constante et homogène : elle est alors dans une situation de drainage stationnaire. Le débit de liquide entrant dans cette zone est égal au débit sortant et la vitesse moyenne du liquide qui s'y écoule est constante. À $t = \tau$, le front de drainage atteint le bas de la mousse. Le drainage ralenti en raison de l'amincissement des films, qui provoque une succion capillaire de plus en plus forte s'opposant à la gravité. Aux temps longs (typiquement plusieurs heures), la mousse fini par atteindre un régime statique.

Théorie du drainage

En émettant plusieurs hypothèses fortes, il est possible de modéliser précisément le drainage. Le modèle décrit ci-dessous considère une mousse adoptant la structure

de Kelvin. On considère par ailleurs que la mousse est sèche, que le liquide est newtonien et incompressible, et que l'écoulement est stationnaire et à bas nombre de Reynolds (termes inertiels négligeables). Ce modèle a été développé par *Weaire* et *al.* [105] puis par *Stone* et *al.* [106].

Ce modèle considère la mousse comme un milieu poreux. Pour des fractions liquides faibles, le volume de liquide contenu dans les films est en effet négligeable par rapport à celui contenu dans les bords de Plateau et les vertex. On peut alors considérer la mousse comme un réseau continu de canaux reliés entre eux par des nœuds. Le drainage revient ainsi à l'écoulement d'un liquide dans un milieu poreux, dans lequel les grains sont remplacés par les bulles, et les pores par les bords de Plateau et les nœuds. Des différences importantes sont néanmoins à prendre en compte :

— Les lois de Plateau fixent la géométrie du réseau, modélisé ici par la structure de Kelvin.

— Les interfaces sont déformables et le réseau peut se dilater ou se rétracter selon le pression du fluide (loi de Laplace).

— Les interfaces peuvent être mobiles contrairement à un milieu poreux solide, dans lequel on considère généralement que la vitesse est nulle aux parois (conditions de non-glissement).

En 1856, Henry Darcy a montré une relation entre la vitesse moyenne $\overrightarrow{u}$ d'écoulement du liquide à travers un milieu poreux, et le gradient de pression $\overrightarrow{G}$ moteur de l'écoulement :

$$\overrightarrow{u} = \frac{\alpha}{\eta}\overrightarrow{G} \tag{1.27}$$

avec α la perméabilité du poreux, et η le viscosité du fluide. Dans le cas d'un milieu poreux solide, la perméabilité α est constante. Dans le cas d'une mousse, en raison du caractère mobile et déformable des interfaces, cette perméabilité dépend de la fraction liquide. On a donc $\alpha(\phi)$. Par ailleurs, le gradient de pression $\overrightarrow{G}$ est la somme des gradients de pression capillaire et hydrostatique :

$$\overrightarrow{G} = -\overrightarrow{\nabla}(p) + \rho_l \overrightarrow{g} \tag{1.28}$$

avec ρ_l la masse volumique du liquide. La pression P_l dans le liquide est donnée par la loi de Laplace :

$$P_l = P_g - \frac{\gamma}{r_{PB}} \tag{1.29}$$

Pour une mousse monodisperse, cette pression est constante : $\overrightarrow{\nabla}(p) = \overrightarrow{\nabla}(\gamma/r_{PB})$. Par ailleurs, l'équation (1.14) permet d'avoir le rayon des bords de Plateau r_{PB} en fonction de la fraction liquide. La vitesse moyenne d'écoulement $\overrightarrow{u}$ du liquide à travers la mousse est alors :

$$\overrightarrow{u} \approx \frac{\alpha(\phi)}{\eta}\Big(\underbrace{\rho_l \overrightarrow{g}}_{\substack{\text{contribution} \\ \text{gravitaire}}} + \underbrace{\gamma \frac{\sqrt{0,33}}{R_K}\overrightarrow{\nabla}\left(\phi^{1/2}\right)}_{\substack{\text{contribution} \\ \text{capillaire}}}\Big) \tag{1.30}$$

Sous la condition d'incompressibilité, nous pouvons écrire l'équation de conservation :

$$\frac{d\phi}{dt} + div(\phi \overrightarrow{u}) = 0 \tag{1.31}$$

En injectant l'équation (1.30) dans l'expression (1.31), on obtient l'équation générale du drainage :

$$\frac{d\phi}{dt} + \overrightarrow{\nabla}.\left(\frac{\alpha(\phi)\rho_l}{\eta}\overrightarrow{g}\right)\frac{\gamma}{\eta}\frac{\sqrt{0,33}}{R_K}\overrightarrow{\nabla}\cdot\left(\alpha(\phi)\overrightarrow{\nabla}\phi^{-1/2}\right) = 0 \tag{1.32}$$

Les équations (1.30) et (1.32) mettent en évidence la dépendance de la vitesse moyenne d'écoulement avec la fraction liquide de la mousse, et par conséquent avec le temps et les coordonnées spatiales.

1.4.6 Le drainage forcé

La situation de drainage libre fait apparaître simultanément des zones de fractions liquides très différentes qui évoluent avec le temps. La vitesse moyenne du liquide s'écoulant dans la mousse étant reliée à la fraction liquide, elle dépend elle-même du temps et de la position à laquelle on se situe. Par ailleurs, le profil initial de la fraction liquide influence grandement le déroulement ultérieur de l'expérience. Pour assurer la reproductibilité, il est ainsi nécessaire de générer la mousse de façon à ce que la fraction liquide soit homogène sur toute la hauteur.

L'expérience de drainage forcé permet d'avoir une fraction liquide uniforme et une vitesse d'écoulement de liquide constante en tout point de la mousse. Cette expérience de drainage forcé consiste injecter à débit Q constant la solution moussante en haut d'une colonne de mousse, préalablement laissée drainer librement. Comme on peut le voir sur la figure 1.16, il se développe alors un front horizontal de drainage se propageant du haut vers le bas à une vitesse u_{front} [94]. Derrière le front, la fraction liquide ϕ est uniforme. Contrairement à la situation de drainage libre, le liquide s'écoule uniquement sous l'action de la pesanteur. La vitesse du front déterminée par la loi de Darcy se simplifie alors en :

$$u_{front} = \frac{\alpha(\phi)}{\eta}\rho_l g \tag{1.33}$$

Par ailleurs, par conservation de la masse on a :

$$u_{front} = \frac{Q}{\phi S} \tag{1.34}$$

avec S la section de la colonne de mousse.

Lorsque le front a atteint le bas de la colonne, la fraction liquide devient constante sur toute la hauteur de la mousse, tant que l'on continue à injecter la solution moussante au même débit. Le régime stationnaire est alors atteint et la vitesse moyenne du front de drainage u_{front} est indépendante du temps et de la position à laquelle on se situe dans la mousse.

La fraction liquide ϕ et la vitesse u_{front} sont d'autant plus grandes que le débit Q est élevé. Un débit trop élevé peut cependant entraîner le déplacement des bulles à l'intérieur de la mousse.

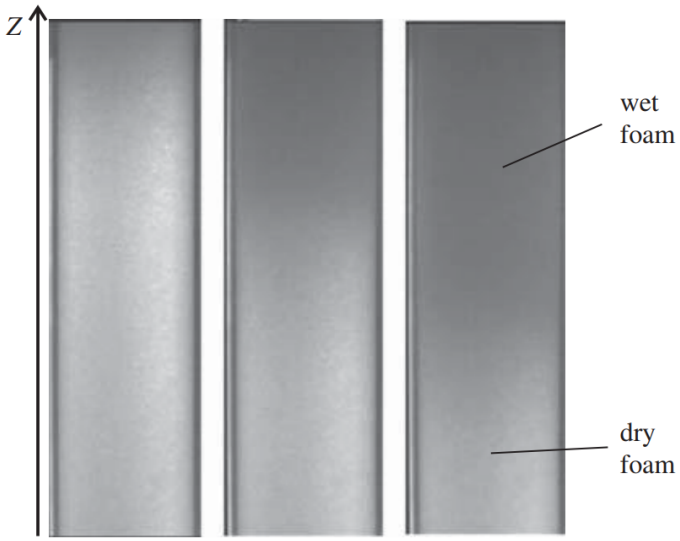


Figure 1.16 – *Photographie d'une mousse prise à 3 instants successifs lors d'une expérience de drainage forcé. On peut visualiser un front de liquide qui se propage dans la mousse initialement sèche. ©O.Pitois.*

1.5 Conclusion et problématique

Les DEEEs sont constitués de nombreux éléments, de composés organiques et inorganiques. Ils contiennent de nombreux métaux valorisables, dont le cuivre qui peut représenter jusqu'à 30 % de leur masse.

Dans la chaîne de recyclage des métaux issus de ces déchets, une des étapes consiste à lixivier les métaux via un procédé d'hydrométallurgie. Malheureusement, cette méthode est efficace uniquement pour de faibles ratios entre la masse de déchets électroniques à recycler et le volume de solution utilisée. Ce procédé génère ainsi un grand volume de déchets liquides. Les lixiviants utilisés sont le plus souvent les acides inorganiques notamment l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, il est nécessaire d'ajouter un oxydant, que ce soit en phase liquide – comme H_2O_2 – ou en phase gazeuse – comme O_2. Dans ce dernier cas, la quantité du gaz oxydant dissout en solution peut limiter l'efficacité de la dissolution des métaux.

Parmi les autres méthodes utilisées pour dissoudre le cuivre, nous pouvons distinguer l'hydroxylamine NH_2OH, dont l'utilisation est envisagée dans l'industrie microélectronique pour aplanir des surfaces de cuivre. Bien que son action précise sur le cuivre reste indéterminée, les travaux de la littérature permettent de supposer que la présence de dioxygène est nécessaire pour attaquer le métal. Cette méthode présente par ailleurs l'avantage d'être efficace à un pH de 6.

Nous proposons d'explorer l'utilisation d'une mousse liquide comme nouvelle méthode pour lixivier les métaux, en nous focalisant sur le cuivre. Une mousse liquide présente alors deux avantages. Premièrement, le volume de liquide à l'intérieur d'une mousse étant faible ($\sim 0,1-10\%$ du volume totale de la mousse), le volume de déchets liquides engendré est limité. Deuxièmement, le gaz contenu dans les bulles de la mousse peut être utilisé en tant qu'oxydant.

Nous utiliserons ainsi de l'air dans la phase gazeuse tandis que la phase liquide pourra contenir de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxylamine. Dans le chapitre 2, nous nous attacherons à mettre en valeur l'intérêt des mousses liquides pour la lixiviation du cuivre, en comparant l'efficacité de ces mousses à celles de simples solutions. Nous essayerons également d'améliorer l'efficacité du procédé en augmentant la concentration en réactifs, en utilisant de l'ozone, et en employant des tensioactifs anioniques afin de complexer les ions cuivre. Nous verrons alors que la plus grande efficacité des mousses a pour origine un transport plus rapide des réactifs vers le métal. Dans le chapitre 3, nous nous intéresserons ainsi aux problématiques de transport des espèces réactives dans la mousse. À l'aide d'un montage de drainage forcé, nous pourrons alors déterminer l'influence des caractéristiques de la mousse (fraction liquide, taille de bulles) sur l'efficacité de dissolution du cuivre.

CHAPITRE 2

Utilisation d'une mousse oxydante pour dissoudre le cuivre

Sommaire

2.1 Introduction 34
2.2 Réactifs et méthodes expérimentales 34
2.2.1 Principe de l'expérience 34
2.2.2 Protocole opératoire 35
2.2.3 Présentation des tensioactifs et des réactifs 36
2.2.4 Caractérisation des interactions entre les tensioactifs et les ions cuivre 39
2.3 Dissolution du cuivre par l'acide chlorhydrique et le dioxygène 39
2.3.1 Caractérisation des interactions entre les ions cuivre et le Brij®O10 40
2.3.2 Expériences de dissolution 41
2.3.3 Pistes explorées pour augmenter l'efficacité de dissolution 51
2.3.4 Comparaison aux autres méthodes de lixiviation 58
2.4 Dissolution du cuivre par l'hydroxylamine et le dioxygène 59
2.4.1 Caractérisation des interactions entre les ions cuivre, l'hydroxylamine et le Brij®O10 59
2.4.2 Expériences de dissolution 61
2.4.3 Pistes explorées pour augmenter l'efficacité de dissolution 64
2.4.4 Comparaison aux autres méthodes de lixiviation 69
2.5 Conclusion 70

2.1 Introduction

L'acide chlorhydrique et l'hydroxylamine permettent de lixivier le cuivre en présence de dioxygène. L'objectif de ce chapitre est de montrer l'intérêt des mousses pour ce type de systèmes dans lesquels un gaz réactif est présent. Pour mettre en valeur les avantages des mousses, nous comparerons ainsi l'efficacité de dissolution du cuivre dans une solution, et dans une mousse formée à partir de cette même solution.

Le début de ce chapitre est consacré à la présentation du montage et des techniques expérimentales. La caractérisation et les résultats des deux systèmes chimiques (acide chlorhydrique et hydroxylamine) sont ensuite présentés un à un. Pour chaque système, nous utiliserons d'abord un tensioactif neutre qui ne perturbe pas la réaction de dissolution du cuivre. Nous changeons ensuite certains paramètres physico-chimiques afin d'améliorer l'efficacité de dissolution. Nous utiliserons en particulier des tensioactifs anioniques pour tenter de complexer les ions cuivre – en solution et aux interfaces eau-air – et ainsi déplacer l'équilibre réactionnel vers la lixiviation du métal. Les résultats sont par ailleurs comparés aux méthodes de lixiviation existantes.

2.2 Réactifs et méthodes expérimentales

2.2.1 Principe de l'expérience

L'expérience consiste à agiter une plaque de cuivre dans un ballon contenant une solution ou une mousse (figure 2.1) stabilisée par des tensioactifs. Afin de lixivier le cuivre, la phase liquide de la mousse contient les réactifs (acide chlorhydrique ou hydroxylamine) et sa phase gazeuse de l'air et donc du dioxygène. La quantité de cuivre dissout est par ailleurs suivie au cours du temps par prélèvement d'échantillons dans le liquide drainé.

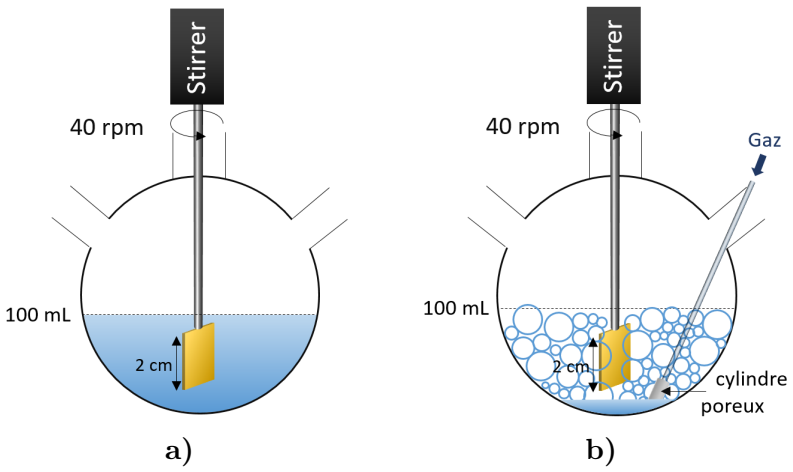


Figure 2.1 – *Représentation schématique du montage expérimental utilisé pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre a) dans une solution b) dans une mousse.*

2.2.2 Protocole opératoire

Préparation de la plaque de cuivre

La plaque de cuivre initiale (fournie par Alfa Aesar by Thermo Fisher Scientific, pureté de 99,9 %), possède une dimension de 20 cm x 20 cm x 675 µm. Celle-ci est découpée à l'aide d'une cisaille en des rectangles de dimension ∼ 3 cm x 2 cm. Un vernis est ensuite appliqué afin de délimiter une zone de cuivre de 2 cm de côté, qui sera ultérieurement en contact avec la solution ou la mousse. La partie vernie est utilisée pour fixer la plaque à la tige reliée à l'agitateur (figure 2.2).

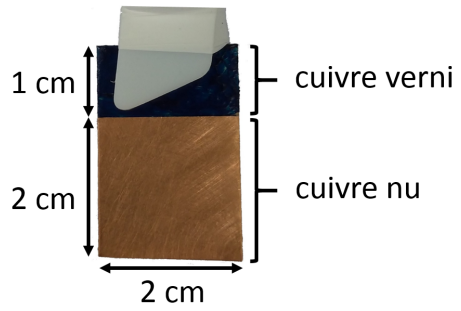


Figure 2.2 – *Photographie d'une plaque de cuivre dont une partie est vernie et du système d'attache. La partie du cuivre non vernie est au contact de la mousse lors des expériences de dissolution.*

Avant le commencement de l'expérience, la zone non vernie est mise au contact d'une solution d'acide nitrique à 0,1 M pendant 5 minutes afin d'éliminer la couche de surface d'oxyde de cuivre. Le cuivre peut en effet s'oxyder spontanément à l'air libre. La plaque est ensuite pesée à l'aide d'une balance de précision Sartorius SECURA®224S-1S d'une précision de 0,0001 g afin de déterminer sa masse initiale.

Expériences dans une solution

Dans le cas des expériences de dissolution en solution, un volume $V_l = 100\,\text{ml}$ de solution est versé dans un ballon de 250 ml, puis la plaque y est agitée pendant 5h à une vitesse de 40 tours par minute. À la fin des expériences, la masse de la plaque est comparée à sa masse initiale par pesée. Pour les expériences effectuées sous air, le ballon est laissé ouvert à l'air ambiant. Pour celles faites sous diazote, les cols du ballon sont fermés, et un flux d'azote est passé en continu dans le ballon par l'intermédiaire de deux aiguilles. Dans ce dernier cas, la solution est par ailleurs préalablement dégazée avec du diazote, afin d'éliminer le dioxygène dissout en solution.

Expériences dans une mousse

Un cylindre de verre dont une des extrémités se termine par un cylindre poreux (fourni par ROBU®Glasfilter-Geräte GmbH, norme ISO 4793-80, Por. 3 : 16-40 µm) est inséré dans le ballon. Un volume $V_l^f = 15\,\text{ml}$ de solution est versé dans le ballon, puis le gaz formant la mousse est injecté à travers le cylindre poreux jusqu'à obtenir

un volume $V_m = 100\,\text{ml}$ de mousse. Les bulles ont alors un diamètre aux alentours de 200 µm. Comme pour les expériences en solution, la plaque de cuivre est alors agitée à une vitesse de 40 tours par minute pendant 5 h. En raison du vieillissement de la mousse, il est parfois nécessaire d'injecter de nouveau du gaz à travers le cylindre poreux, afin que la plaque reste immergée dans la mousse pendant toute la durée de l'expérience. Le gaz environnant est soit de l'air, soit du diazote.

Suivi cinétique : spectroscopie ICP-OES

Au cours des 5h d'agitation, des prélèvements sont régulièrement effectués dans le liquide drainé au pied du ballon, et ultérieurement analysés par spectroscopie ICP-OES (spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif) afin de déterminer la concentration en ions cuivre au cours du temps. Cette méthode est très utilisée pour doser la teneur des métaux en solution. Le principe de cette technique consiste à injecter la solution dans un plasma qui va exciter les ions métalliques. En se désexcitant, ces derniers vont émettre un spectre caractéristique. La détection des raies spectrales permet alors de remonter à la nature des éléments présents, ainsi qu'à leurs concentrations dans le cas où une courbe de calibration a préalablement été établie. Cette technique spectroscopique présente l'avantage d'être très sensible. Il suffit ainsi de prélever un faible volume de solution puis de le diluer pour effectuer des mesures par ICP, ce qui est particulièrement appréciable dans le cas des mousses contenant par essence peu de liquide.

Chaque prélèvement réalisé dans les expériences possède un volume $V = 0{,}3\,\text{ml}$. Celui-ci est ensuite dilué par 14,7 ml d'acide nitrique à 1 M. Les solutions de calibration sont préparées par dilution d'une solution commerciale calibrée à 1000 ppm en cuivre. Pour chaque échantillon, les concentrations sont moyennées sur 3 mesures successives, effectuées sur 5 raies caractéristiques du cuivre. Ces mesures sont réalisées à l'Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP) dans l'équipe Matériaux, Interfaces et Matière Molle (MIM2).

Par ailleurs, les concentrations obtenues par ICP sont ici converties en masse afin de faciliter leurs comparaisons avec la masse totale de cuivre dissout obtenue par pesée.

2.2.3 Présentation des tensioactifs et des réactifs

2.2.3.1 Les réactifs

Phase aqueuse : les solutions utilisées pour lixivier le cuivre sont des solutions d'acide chlorhydrique (Sigma-Aldrich) ou d'hydroxylamine (Sigma-Aldrich) à des concentrations de 0,1 M ou 0,5 M. Pour les solutions d'hydroxylamine, le pH est ajusté à 6 par ajout de soude avant le début de l'expérience. Le pH n'est pas ensuite ajusté pendant l'expérience.

Phase gazeuse : les gaz utilisés sont de l'air ou du diazote (N_2), en présence éventuelle de perfluorohexane (C_6F_{14}). Dans ce cas, l'utilisation de C_6F_{14} (Alfa-Aesar) est clairement mentionnée par la suite dans la description des expériences. Dans le

cas où de l'acide chlorhydrique est utilisé dans la phase liquide, des expériences ont également été effectuées avec un mélange de dioxygène et d'ozone (O_3), sans présence de C_6F_{14}. Ces expériences ont été réalisées à l'Institut Pierre Gilles de Gennes dans l'équipe Procédés, Plasma, Microsystèmes avec l'aide de Mengxue Zhang. L'ozone est alors produite à l'aide d'un ozoniseur, dans lequel un arc électrique frappe un flux de dioxygène.

2.2.3.2 Les tensioactifs

Tensioactifs non ioniques : afin d'éviter les interactions avec les ions cuivre et de perturber la réaction, nous avons utilisé dans un premier temps un tensioactif non ionique, le Brij®O10 fourni par Sigma-Aldrich (polyoxyethylene (10) oelyl ether, $C_{18}H_{35}(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \approx 10$) (figure 2.3). Ce tensioactif est également connu dans la littérature sous le nom de Brij 97. Il possède une concentration micellaire critique entre 17 µM et 40 µM [107, 108]. Pour toutes les solutions utilisées lors des expériences, la concentration de ce tensioactif est fixée à 0,05 M.

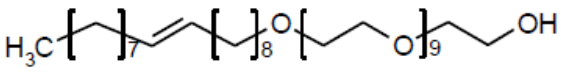


Figure 2.3 – *Molécule Brij®O10*

Dans le cas où de l'ozone est utilisée, le Brij®O10, est remplacé par du Brij®L23 (aussi appelé Brij 35) ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \approx 23$), représenté sur la figure 2.4. Comme le Brij®O10, ce tensioactif possède une chaîne carbonée, un groupement poly(oxyde ethylène) et une fonction alcool, mais il ne possède pas de double liaison carbone-carbone, ce qui le rend plus résistant à l'ozone.

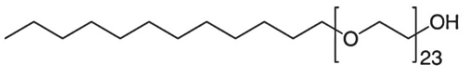


Figure 2.4 – *Molécule Brij®L23*

Tensioactifs ioniques : des tensioactifs ioniques ont été utilisés dans le but de complexer les ions cuivre afin de déplacer l'équilibre de la réaction vers la dissolution du métal. Lorsque la phase aqueuse contient de l'acide chlorhydrique, le tensioactif utilisé est du sodium dodecyl sulfate (SDS) (Sigma-Aldrich) qui possède une cmc de $\approx 7 - 8$ mM dans l'eau MilliQ [109-111] , et dont la molécule est représentée sur la figure 2.5.

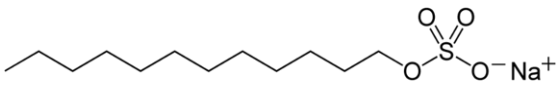


Figure 2.5 – *Molécule de SDS (Sodium Dodecyl Sulfate)*

Lorsque la phase aqueuse contient de l'hydroxylamine, le tensioactif utilisé est l'AKYPO®90 VG, fourni par Kao Chemicals (nonaoxyethylene oleylether carboxylic acid, R−O−(CH_2CH_2)n−CH_2COOH, R=C_{16}/C_{18}, $n \approx 9$). Il est identique au Brij®O10 à l'exception de l'extrémité de la chaîne hydrophile qui présente une fonction acide carboxylique et non une fonction alcool (figure 2.6). Ce tensioactif a été précédemment utilisé dans les travaux de *C.Micheau*, *O.Diat* et *P.Bauduin* pour complexer des ions néodyme Nd^{3+}. La cmc de ce tensioactif pH-sensitif varie entre 2,6 µM (pH=2) et 17 µM (pH=10) [112].

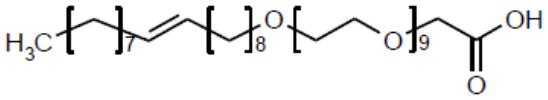


Figure 2.6 – *Molécule d'AKYPO®90 VG*

2.2.3.3 Récapitulatif des réactifs et des tensioactifs utilisés

Un récapitulatif de l'ensemble des conditions physico-chimiques dans lesquelles ont été réalisées les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre est présenté dans le tableau 2.1. La présence éventuelle de C_6F_{14} est clairement mentionnée par la suite dans la description des expériences.

Réactifs			**Tensioactifs**	
Liquide		**Gaz**		
Type	$C(mol/L)$		Type	$C(mol/L)$
HCl	0,1 ou 0,5	Air (+C_6F_{14})	Brij®O10 / SDS	0,05
	0,1	N_2 (+C_6F_{14})	Brij®O10	0,05
	0,1	O_2/O_3	Brij®L23	0,05
NH_2OH	0,1 ou 0,5	Air	Brij®O10 / AKYPO	0,05
	0,1	N_2	Brij®O10	0,05

Tableau 2.1 – *Récapitulatif des conditions physico-chimiques utilisées pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre. La présence éventuelle de C_6F_{14} est clairement mentionnée par la suite dans la description des expériences.*

2.2.4 Caractérisation des interactions entre les tensioactifs et les ions cuivre

Avant d'effectuer les expériences de dissolution du métal, des solutions de tensioactifs en présence de sulfate de cuivre ont été caractérisées par tension de surface et par spectroscopie UV-visible. Cette caractérisation a pour but de détecter les interactions éventuelles – aux interfaces eau-air et en solution – entre les molécules de tensioactifs et les autres espèces en présence. Dans le cas où un précipité à base de cuivre se forme, ces solutions sont centrifugées pendant 1h à 6000 rpm, et c'est alors le surnageant qui est analysé.

Tension de surface : les mesures de tension de surface sont effectuées selon la méthode de la « bulle montante », sur un tensiomètre commercial fourni par Teclis®. Une bulle d'un volume de $\sim 3{,}4\,\mu L$ est formée dans $\sim 5\,ml$ de solution en injectant de l'air à travers une aiguille courbe. La tension de surface est mesurée pendant 30 minutes. Pour les systèmes utilisés, cette durée est en effet suffisante pour atteindre l'équilibre de la tension de surface. Entre chaque mesure, la cuve contenant la solution est nettoyée avec une solution de Hellmanex®, rincée deux fois à l'éthanol puis à l'eau, et enfin séchée au diazote.

Spectroscopie uv-visible : les mesures de spectroscopie UV-visible sont réalisées dans une cuve en quartz à une température de 25 °C. Les blancs sont effectués avec de l'eau MilliQ.

2.3 Dissolution du cuivre par l'acide chlorhydrique et le dioxygène

En présence de dioxygène, la réaction de dissolution du cuivre par l'acide chlorhydrique est :

$$2\,Cu + O_2 + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Cu^{2+} + 2\,H_2O$$

Dans un premier temps, nous caractérisons des solutions d'acide chlorhydrique en présence de Brij®O10 et de sulfate de cuivre (section 2.3.1).

Des solutions d'acide chlorhydrique à 0,1 M contenant du Brij®O10 à 0,05 M sont ensuite utilisées pour étudier l'effet du gaz et comparer l'efficacité de dissolution en solution et en mousse (section 2.3.2).

Dans un dernier temps (section 2.3.3), nous essayerons d'améliorer l'efficacité de dissolution du cuivre, en augmentant la concentration en acide à 0,5 M, en utilisant de l'ozone, ou en utilisant du SDS pour essayer de complexer les ions cuivre.

2.3.1 Caractérisation des interactions entre les ions cuivre et le Brij®O10

Pour s'assurer que les molécules de tensioactifs n'interagissent pas avec les ions cuivre et les ions chlorure dans les conditions expérimentales envisagées, nous caractérisons des solutions de Brij®O10 en présence de sulfate de cuivre $CuSO_4$ (Sigma-Aldrich) à différents pH. Les pH sont ajustés par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude.

2.3.1.1 Tension de surface

Les tensions de surface à l'équilibre de solutions de Brij®O10 à 0,05 M, en présence de sulfate de cuivre ($[Cu^{2+}]$=0,01 M ou 0,05 M), et à différents pH sont représentées sur la figure 2.7.

On peut observer que la tension de surface reste comprise entre 30 et 31 mN/m quelles que soient les conditions utilisées. Avec une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M, il n'y a donc pas d'interactions du tensioactif avec les ions Cl^- et avec les ions Cu^{2+} aux interfaces eau-air.

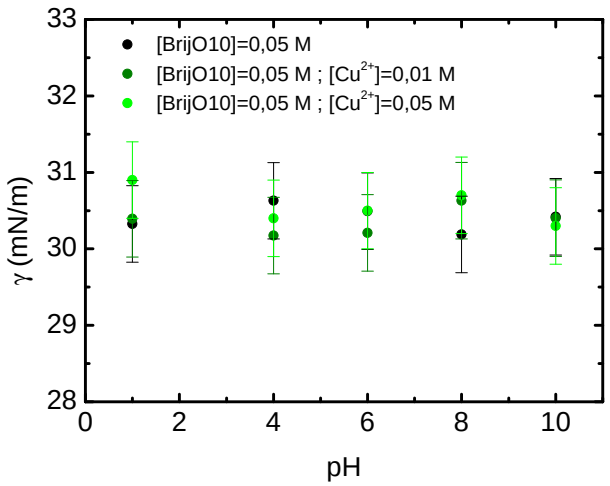


Figure 2.7 – *Tension de surface à l'équilibre de solutions de Brij®O10 à* 0,05 M *en présence de sulfate de cuivre pour différents pH. Les pH sont ajustés par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude.*

2.3.1.2 Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible de solutions de sulfate de cuivre seul ([Cu^{2+}]=0,01 M ou 0,05 M) et en présence de Brij®O10 ([Brij®O10]=0,05 M), dans les solutions d'acide chlorhydrique à 0,1 M sont représentés sur la figure 2.8.

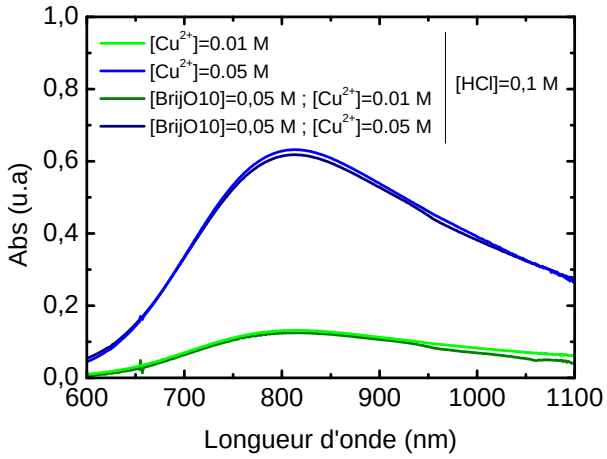


Figure 2.8 – *Comparaison des spectres UV-visible de solutions de sulfate de cuivre ([Cu^{2+}]=0,01 M ou 0,05 M) dans l'acide chlorhydrique ([HCl]=0,1 M) en présence et en absence de Brij®O10.*

Les spectres des solutions contenant le tensioactif sont identiques à ceux des solutions contenant uniquement le sulfate de cuivre. Les molécules de Brij®O10 n'intéragissent donc pas en solution avec les ions Cu^{2+} dans l'acide chlorhydrique à 0,1 M.

2.3.2 Expériences de dissolution

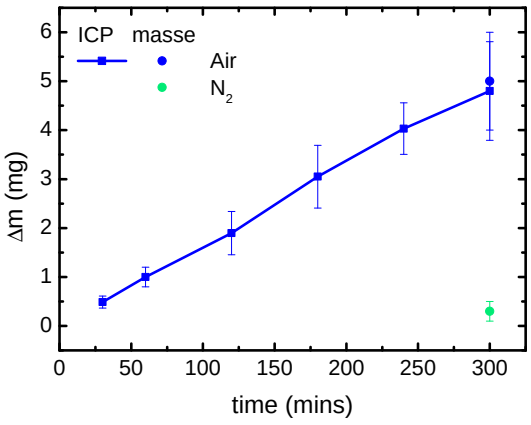
2.3.2.1 Dissolution de la plaque dans une solution d'acide chlorhydrique

Nous nous intéressons ici à la dissolution de la plaque de cuivre lorsque celle-ci est agitée dans 100 ml de solution d'acide chlorhydrique et de tensioactifs ([HCl]=0,1 M, [Brij®O10]=0,05 M), sous une atmosphère d'air ou de diazote. Les différences de masse de la plaque entre le début et la fin de l'expérience sont présentées sur le tableau 2.9a. Les masses dissoutes en fonction du temps obtenues par spectrocopie ICP-OES sont également présentées sur la figure 2.9b.

Nous observons que la masse totale de cuivre dissout est environ 10 fois plus faible pour l'expérience réalisée sous atmosphère de N_2. Ce résultat confirme la nécessité d'avoir du dioxygène pour dissoudre le cuivre. Malgré cette différence sur les masses de cuivre dissout, les pH finaux sont quasiment identiques aux pH initiaux pour toutes les expériences. Ce résultat indique que seule une faible proportion des ions H^+ a été consommée. Par ailleurs, des expériences réalisées avec une concentration en acide chlorhydrique de 0,5 M donnent des masses de cuivre dissoutes similaires. On peut ainsi supposer que les ions H^+ sont en excès pendant toute la durée de l'expérience.

Gaz	N_2	Air
$\Delta m(mg)$	0.3 ± 0.2	5 ± 1
pH initial	1.03	1.01
pH final	1.05	1.02

a)



b)

Figure 2.9 – *a) Différences de masse, pH initiaux et pH finaux, obtenus lors des expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de solution (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij®O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*) b) Masse de cuivre dissout en fonction du temps. Le gaz environnant est du diazote (flux) ou de l'air (air ambiant). La plaque est agitée pendant 5h à une vitesse de 40 tours par minute.*

On remarque par ailleurs sur la figure 2.9b que la vitesse de dissolution est constante au cours du temps. Les réactifs – dioxygène et protons – sont ainsi apportés de manière continue à la plaque de cuivre.

Afin de confirmer que les ions H^+ sont en excès, et que c'est le dioxygène qui limite la quantité de cuivre pouvant être dissoute en 5h, nous effectuons un bilan de matière sur les quantités de réactifs initialement présents dans la solution.

Bilan de matière et apport de dioxygène

Pour déterminer la quantité d'ions H^+ consommés, les pH initiaux et finaux ont été mesurés (tableau 2.9a). Nous observons cependant que les pH initiaux et finaux sont quasiment identiques. En effet, en considérant la réaction [R1], une masse de cuivre dissoute Δm engendre une différence de pH théorique de :

$$\Delta pH = pH_{final} - pH_{ini} = -log\left(10^{-pH_{ini}} - \nu_{H^+/Cu}\frac{\Delta m}{M(Cu)\,V_l}\right) - pH_{ini} \qquad (2.1)$$

avec $M(Cu) = 63{,}546\,\mathrm{g/mol}$ la masse molaire du cuivre, $V_l = 100\,\mathrm{ml}$ le volume de solution et $\nu_{H^+/Cu} = 2$, le rapport entre les nombres stœchiométriques des ions H^+ et Cu^{2+}. En prenant un pH initial égal à 1, et une masse dissoute $\Delta m = 5\,\mathrm{mg}$ (masse dissoute expérimentalement sous atmosphère d'air), on trouve alors une différence de pH théorique de 7.10^{-3} pour 5 mg de cuivre dissout. Cette différence de pH est plus faible que la précision du pH-mètre et plus faible que l'erreur de pH sur les solutions tampons utilisées pour la calibration.

Pour le dioxygène, nous pouvons définir le ratio $r_{ini}^{nec}(O_2)$ entre la quantité nécessaire $n(O_2)_{nec} = \nu_{O_2/Cu}\frac{\Delta m}{M(Cu)}$ pour dissoudre une masse Δm de cuivre et la quantité $n(O_2)_{ini} = C^0_{O_2}\,V_l$ de dioxygène dissout initialement en solution :

$$r_{ini}^{nec}(O_2) = \frac{n(O_2)_{nec}}{n(O_2)_{ini}} = \nu_{O_2/Cu} \frac{\Delta m}{C_{O_2}^0 \, V_l \, M(Cu)} \tag{2.2}$$

avec $\nu_{O_2/Cu} = 1/2$, le rapport entre les nombres stœchiométriques de O_2 et des ions Cu^{2+}, et $C_{O_2}^0$ la concentration en dioxygène dissout en solution.

Si $r_{ini}^{nec}(O_2) < 1$, alors la totalité du dioxygène initialement dissout en solution n'est pas consommée pendant la durée de l'expérience. Au contraire, si $r_{ini}^{nec}(O_2) > 1$, le dioxygène initialement dissout n'est pas suffisant pour dissoudre la masse Δm de cuivre. Dans ce dernier cas, une source extérieure apporte alors du dioxygène dans la solution.

En prenant comme valeur de concentration de dioxygène dissout, la concentration à l'équilibre dans l'eau pure, à 25 °C, sous une pression partielle de 21 % ($C_{O_2}^0 = 2{,}6 \times 10^{-4}$ mol/L [113-115]), le ratio $r_{ini}^{nec}(O_2)$ correspondant à l'expérience sous air ($\Delta m = 5$ mg) vaut $r_{ini}^{nec}(O_2) \simeq 1.7 > 1$. Il y a donc un apport extérieur de dioxygène. Ce résultat peut s'expliquer par la dissolution au cours de l'expérience du dioxygène présent dans l'air ambiant pour essayer de rétablir la concentration en dioxygène à l'équilibre. De plus, puisque la masse de cuivre dissout varie linéairement avec le temps, la vitesse de dissolution du dioxygène de l'air dans la solution est constante au cours de l'expérience.

Des expériences ont également été menées en faisant buller de l'air directement dans une solution sans tensioactifs pendant les 5h d'agitation de la plaque de cuivre afin de favoriser la dissolution du dioxygène. Ces expériences n'ont cependant pas permis de dissoudre une plus grande quantité de cuivre. Les bulles d'air créées dans la solution remontent en effet très rapidement à la surface ($\Delta t < 0.5s$). On suppose ainsi que le temps de résidence des bulles d'air dans la solution était trop court pour qu'une quantité non négligeable de dioxygène puisse se dissoudre.

En conclusion, dans cette situation, le transfert de dioxygène limite la quantité de cuivre dissout. Les ions H^+ sont en excès et le dioxygène en défaut pendant toute la durée de l'expérience.

2.3.2.2 Dissolution de la plaque dans une mousse d'acide chlorhydrique et de Brij®O10

Nous avons précédemment mis en évidence que la présence de dioxygène est nécessaire. Nous nous intéressons alors à la quantité de cuivre pouvant être dissoute lorsque la plaque est agitée dans une mousse ([HCl]=0,1 M, Brij®O10]=0,05 M). La masse dissoute, le pH initial, et le pH final sont présentés dans le tableau 2.2.

On observe ainsi que l'on dissout 43 mg de cuivre dans la mousse, contre seulement 5 mg pour les expériences réalisées en solution. On remarque également qu'il y a une forte augmentation du pH entre le début et la fin de l'expérience. Cette augmentation indique qu'une grande quantité d'ions H^+ a été consommée.

Gaz	**Air**
$\Delta m(mg)$	43 ± 6
pH initial	1.06 ± 0.04
pH final	3.2 ± 0.9

Tableau 2.2 – *Différences de masse, pH initiaux et pH finaux obtenus lors des expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij@O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*). Le gaz injecté pour former la mousse et le gaz environnant est de l'air.*

Bilan de matière

Comme précédemment, un bilan de matière peut être établi en considérant la réaction [R1]. Le ratio $r_{nec}^{cons}(\mathrm{H}^+)$ entre la quantité $n(H^+)_{cons}$ de protons consommés et la quantité $n(H^+)_{nec}$ de protons nécessaire pour dissoudre une masse Δm de cuivre est :

$$r_{nec}^{cons}(\mathrm{H}^+) = \frac{n(H^+)_{cons}}{n(H^+)_{nec}} = \frac{M(Cu)}{\nu_{H^+/Cu}\,\Delta m}(10^{-pH_{ini}} - 10^{-pH_{final}})\,V_l^f \tag{2.3}$$

avec $\nu_{H^+/Cu} = 2$, le rapport entre les nombres stœchiométriques des ions H^+ et Cu^{2+}, et $V_l^f = 15\,\mathrm{ml}$, le volume de solution utilisé pour fabriquer la mousse. On trouve ainsi $r_{nec}^{cons}(\mathrm{H}^+) = 0.94 \pm 0.07$. Cette valeur est proche de 1 et est donc en accord avec la réaction [R1].

De plus, après les 5h d'agitation, le ratio $r_{ini}^{cons}(\mathrm{H}^+)$ entre la quantité de protons consommés et la quantité de protons $n(H^+)_{ini}$ initiale est :

$$r_{ini}^{cons}(\mathrm{H}^+) = \frac{n(H^+)_{cons}}{n(H^+)_{ini}} = \frac{10^{-pH_{ini}} - 10^{-pH_{final}}}{10^{-pH_{ini}}} \tag{2.4}$$

En prenant $pH_{ini} = 1$ et $pH_{final} = 3$, on a $r_{ini}^{cons} = 0,99$. En 5h, on a ainsi consommé 99 % des ions H^+ initialement présents dans la solution.

En négligeant la quantité de dioxygène dissout en solution par rapport à celle contenue dans les bulles, le ratio $r_{ini}^{nec}(\mathrm{O}_2)$ entre la quantité de dioxygène $n(O_2)_{nec} = \nu_{O_2/Cu}\frac{\Delta m}{M(Cu)}$ nécessaire pour dissoudre le cuivre et celle $n(O_2)_{ini} = \frac{V_m(1-\phi)\,x}{V_M}$ initialement présente dans la mousse est :

$$r_{ini}^{nec}(O_2) = \frac{n(O_2)_{nec}}{n(O_2)_{ini}} = \nu_{O_2/Cu}\frac{V_M\,\Delta m}{V_m(1-\phi)\,x\,M(Cu)} \tag{2.5}$$

avec ϕ, la fraction liquide de la mousse, V_m son volume, $x = 0,21$ la proportion de dioxygène dans l'air, et $V_M = 22{,}4\,\mathrm{L/mol}$ le volume molaire. Expérimentalement, la fraction liquide ϕ n'est pas connue. Afin de déterminer une limite basse du ratio $r_{ini}^{nec}(O_2)$, on peut cependant considérer que la fraction liquide maximale de la mousse est $\phi = \frac{V_l^f}{V_m} \sim 15\,\%$. On a alors $r_{ini}^{nec}(O_2) \sim 0.4 < 1$. Ainsi, le dioxygène présent initialement dans les bulles de la mousse peut suffire à dissoudre la masse de cuivre

mesurée. On ajoute de plus du dioxygène en raison de l'injection d'air au cours de l'expérience pour que la plaque reste immergée dans la mousse.

Dans cette situation, le dioxygène n'est ainsi jamais en défaut. La quantité de cuivre pouvant être dissoute est limitée par la quantité initiale d'ions H^+, consommés par la réaction. On aboutit alors à une faible concentration en ions H^+ et à une augmentation importante du pH.

Influence du gaz

Nous comparons maintenant l'effet du gaz environnant, et du gaz utilisé pour former la mousse. 4 cas peuvent ainsi être comparés (figure 2.10) : air dans les bulles et l'atmosphère, diazote dans les bulles et l'atmosphère, diazote dans les bulles / air dans l'atmosphère et air dans les bulles / diazote dans l'atmosphère. Nous cherchons ensuite à déterminer si la présence de traces de perfluorohexane, ajouté pour augmenter la durée de vie de la mousse en limitant le mûrissement, a un influence sur la masse de cuivre dissout.

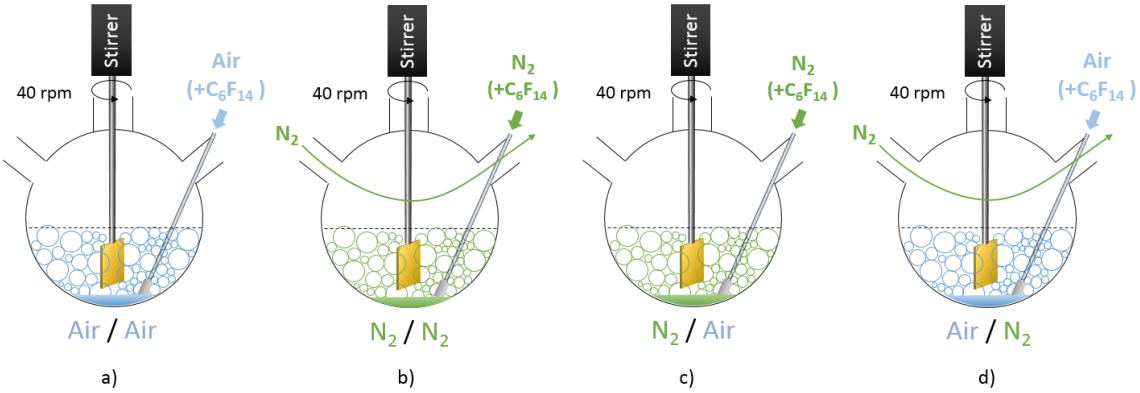


Figure 2.10 – *Représentation schématique des différentes combinaisons de gaz. a) air dans l'atmosphère et les bulles. b) diazote dans l'atmosphère et les bulles. c) diazote dans les bulles / air dans l'atmosphère. d) air dans les bulles / diazote dans l'atmosphère.*

Expériences sans C_6F_{14}

Le tableau 2.3 regroupe les résultats correspondant à différentes combinaisons de gaz mousse / atmosphère, sans traces de C_6F_{14} dans le gaz des bulles. On observe que la masse de cuivre dissout est d'environ 40 mg lorsque l'atmosphère est de l'air ambiant, même si du diazote a été utilisé pour former la mousse. À l'inverse, lorsque l'atmosphère est du diazote, la masse de cuivre dissout est au maximum de quelques milligrames, même si de l'air a été utilisé pour former la mousse. Ainsi, c'est le gaz de l'atmosphère qui a le plus d'influence sur la quantité de cuivre dissout. En effet, si les compositions du gaz des bulles et de l'atmosphère sont différentes, des échanges ont lieu afin d'équilibrer leurs compositions respectives. Ainsi, si la mousse a été créée avec de l'air et que le gaz ambiant est apporté par un flux de N_2, alors le dioxygène des bulles va s'échapper hors de la mousse. On se retrouve ainsi dans une situation équivalente au cas où le diazote a été utilisé pour former la mousse. Au

contraire, si le gaz des bulles est initialement du diazote, et que le ballon est laissé ouvert à l'air ambiant, le dioxygène va être transporté dans la mousse. On retrouve alors la situation dans laquelle la mousse a été formée avec de l'air.

Gaz mousse	**Gaz atm**	**Δm(mg)**	**C(mmol/L)**
Air	Air	43 ± 6	45 ± 6
N_2	N_2	0.6 ± 0.3	0.6 ± 0.3
N_2	Air	39 ± 8	41 ± 8
Air	N_2	5 ± 1	5 ± 1

Tableau 2.3 – *Différences de masse et concentrations en espèces cuivre obtenues pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij®O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*). Le gaz injecté pour former la mousse (gaz mousse) et le gaz environnant (gaz atm) peuvent être différents. Dans les cas où le gaz environnant est le diazote, celui-ci est apporté par un flux constant à travers le ballon.*

Expériences avec C_6F_{14}

Le tableau 2.4 compare les résultats obtenus en absence et en présence de traces de perfluorohexane dans le gaz injecté pour former la mousse.

Gaz mousse	**Gaz atm**	**Sans C_6F_{14} Δm(mg)**	**Avec C_6F_{14} Δm(mg)**
Air	Air	43 ± 6	40 ± 7
N_2	N_2	0.6 ± 0.3	0.9 ± 0.3
N_2	Air	39 ± 8	40 ± 8
Air	N_2	5 ± 1	6 ± 1

Tableau 2.4 – *Différences de masse pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij®O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*), en présence ou en absence de* C_6F_{14} *dans le gaz injecté pour former la mousse.*

On observe ainsi que l'ajout de C_6F_{14} ne change pas la masse dissoute après 5h d'agitation pour les différentes combinaisons de gaz utilisées.

Vitesse de dissolution

Lorsque le gaz ambiant est de l'air, la figure 2.11 indique que la masse de cuivre en fonction du temps est quasiment identique quel que soit le gaz utilisé pour former la mousse, en présence et en absence de C_6F_{14}. Les transferts de gaz sont ainsi rapides par rapport à l'échelle de temps de l'expérience et le perfluorohexane n'altère pas le transfert du dioxygène entre le gaz ambiant et la mousse. Le perfluorohexane permet ainsi de limiter le mûrissement de la mousse sans influencer la vitesse de dissolution du cuivre.

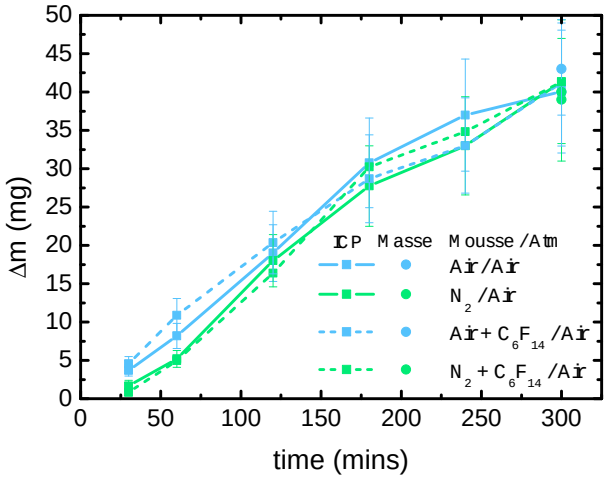


Figure 2.11 – *Comparaison des masses de cuivre dissout au cours du temps pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij®O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*), en présence ou en absence de traces de* C_6F_{14}*. Le gaz environnant est l'air ambiant.*

2.3.2.3 Comparaison des résultats en solution et en mousse

Bilan des résultats

Pour les deux situations (solution et mousse), nous avons précédemment mis en évidence la nécessité d'avoir du dioxygène afin de dissoudre le cuivre. Nous comparons ici les résultats obtenus pour les deux situations dans le cas où les expériences sont réalisées sous air. Les masses de cuivre dissout et les concentrations correspondantes sont regroupées sur le tableau 2.5.

	Solution	**Mousse**
Gaz	Air	Air
$\Delta m(mg)$	5 ± 1	43 ± 6
$C(mmol/L)$	$0,79 \pm 0,16$	45 ± 6

Tableau 2.5 – *Différences de masse et concentrations en cuivre pour les expériences de dissolution d'une plaque dans* 100 ml *de solution ou* 100 ml *de mousse (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij®O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*). Le gaz environnant est de l'air.*

On observe ainsi que la masse de cuivre dissout en 5h est environ 8 fois plus grande lorsque la plaque est agitée dans la mousse, pour un volume de solution utilisée 7 fois faible. La concentration en ions cuivre est donc 57 fois plus élevée en mousse qu'en solution. La figure 2.12 montre que la vitesse de dissolution est bien plus élevée lors de l'utilisation d'une mousse.

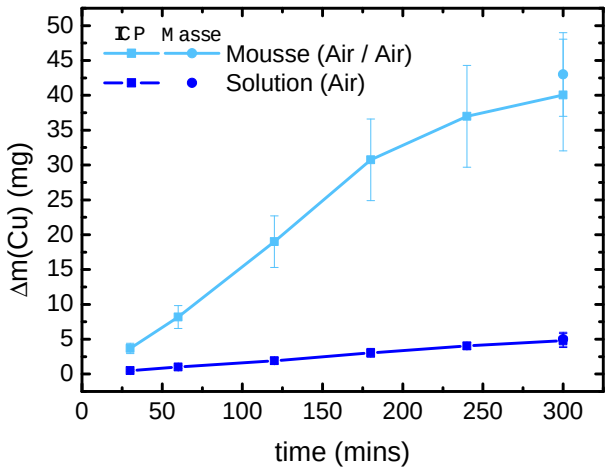


Figure 2.12 – *Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour les expériences de dissolution d'une plaque dans* 100 ml *de solution et dans* 100 ml *de mousse (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij®O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*). Le gaz environnant est de l'air.*

Interprétation

Afin d'expliquer cette différence, rappelons que la réaction comporte 3 réactifs : le cuivre, les ions H^+ et le dioxygène O_2.

Initialement, les concentrations en ions H^+ sont identiques dans le cas de la mousse et de la solution, mais la quantité de protons est plus petite dans la mousse en raison du faible volume de liquide. La faible masse de cuivre dissout en solution n'est donc pas due à la quantité d'ions H^+, mais au transfert du dioxygène vers le cuivre.

Un bilan de matière nous a montré que le dioxygène ambiant se dissolvait en solution et les expériences ont mis en évidence l'existence de transferts entre le gaz ambiant et celui des bulles. Quelle que soit la situation (solution ou mousse), l'air ambiant est ainsi un réservoir quasiment infini de dioxygène. Celui-ci peut se dissoudre en solution puis atteindre la plaque de cuivre afin de participer à la réaction. Cependant, ces phénomènes sont facilités dans le cas de la mousse, en raison de la faible épaisseur des films entre les bulles. Le dioxygène peut ainsi rapidement passer de l'atmosphère à la mousse, puis se déplacer de bulles en bulles pour atteindre le cuivre. Au contraire, en solution, la plus grande épaisseur de liquide ralentit le transport de dioxygène vers la plaque de cuivre.

Cette différence de vitesse de transfert du dioxygène vers la plaque peut expliquer la différence entre les vitesses de dissolution et donc entre les masses de cuivre dissout.

2.3.2.4 Mise en évidence du rôle des ions chlorure

Même si les espèces qui interviennent principalement dans la dissolution du cuivre par l'acide chlorhydrique sont les protons et le dioxygène, le mécanisme réactionnel fait intervenir les ions chlorure [51-59], susceptibles de former différentes espèces avec les ions cuivre.

Interactions cuivre-chlore en solution

D'après le diagramme réalisé sous le logiciel Medusa (figure 2.13) par Grégory Lefèvre (Institut de Recherche de Chimie Paris, équipe Matériaux, Interfaces et Matière Molle), l'espèce $CuCl^+$ représente quasiment 50 % des espèces cuivre (II) dans des solutions contenant 0,25 M d'ions chlorure et 0,01 M d'ions Cu^{2+}.

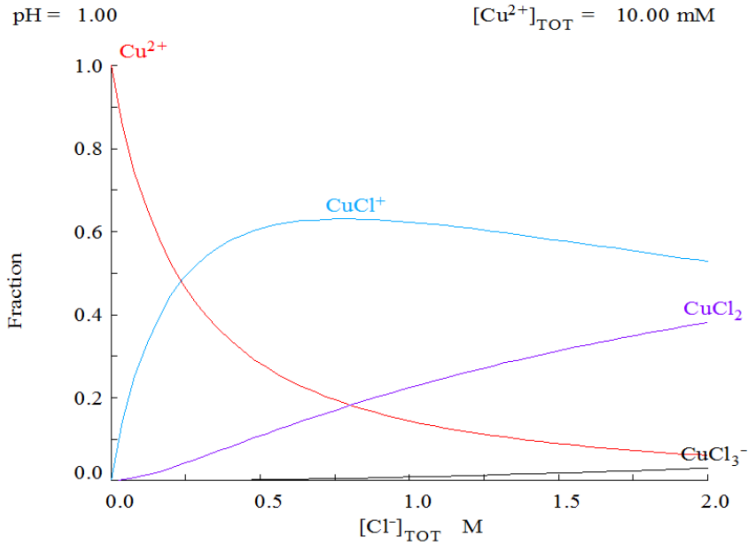


Figure 2.13 – *Diagramme de spéciation en espèces cuivre* ($[Cu^{2+}]_{tot} = 0.01M$) *en fonction de la concentration en ions* Cl^- *à pH=1.*

Afin de mettre expérimentalement en évidence la complexation du cuivre par les ions chlorure, nous avons effectué les spectres UV-visible de solutions de sulfate de cuivre ($[Cu^{2+}] = 0{,}01$ M *ou* 0,05 M) en présence d'acide chlorhydrique à 0,1 M et de différentes concentrations en NaCl (figure 2.14).

On peut observer une augmentation de l'absorption et un décalage du pic vers les grandes longueurs d'onde qui interviennent en présence d'ions chlorure. Cette augmentation et ce décalage sont d'autant plus grands que la concentration en ions chlorure est importante. Ces observations indiquent que les ions Cl^- changent l'environnement proche des ions Cu^{2+} et elles sont donc en accord avec la littérature.

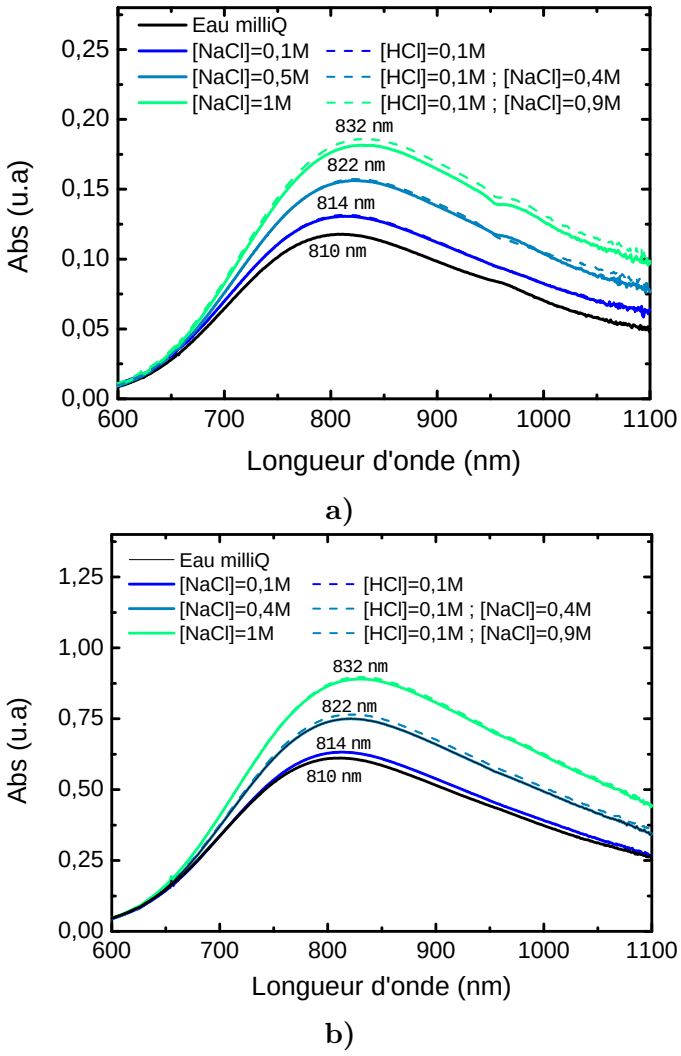


Figure 2.14 – *Spectres UV-visible de solutions de sulfate de cuivre a)* $[Cu^{2+}] = 0{,}01\,\mathrm{M}$ *b)* $[Cu^{2+}] = 0{,}05\,\mathrm{M}$ *en présence d'acide chlorhydrique à* $0{,}1\,\mathrm{M}$ *et de différentes concentrations en NaCl.*

Dissolution d'une plaque de cuivre : comparaison entre H_2SO_4 et HCl

Afin de mettre en évidence l'effet de ces ions chlorure sur la dissolution du cuivre, des plaques ont été agitées dans des mousses formées à partir de solutions d'acide sulfurique à pH=1. Des ions chlorures ont éventuellement été ajoutés dans ces solutions par ajout de NaCl, en fixant la concentration à $[Cl^-] = 0{,}1\,\mathrm{M}$. Le gaz environnant est l'air et la mousse est formée à partir d'air contenant des traces de C_6F_{14}. Les résultats obtenus sont présentés sur le tableau 2.6 et la figure 2.15.

Le tableau 2.6 indique qu'en l'absence d'ions Cl^-, l'acide sulfurique dissout peu de cuivre comparé à l'acide chlorhydrique. L'apport d'ions chlorure par ajout de sel permet de retrouver une masse de cuivre dissout similaire au cas de l'acide chlorhydrique. Le rôle des ions chlorure sur la dissolution du cuivre reste donc important dans la mousse. Cependant, on peut observer sur la figure 2.15 que les cinétiques des deux systèmes ne sont pas identiques. L'ajout de NaCl dans l'acide sulfurique

ne revient donc pas exactement à une situation équivalente à celle de l'acide chlorhydrique.

Des observations similaires ont été obtenues sur de l'acier inoxydable [116] en raison d'une compétition entre l'adsorption des ions chlorure et les ions sulfate à la surface du métal.

Gaz mousse	**Gaz atm**	**HCl pH = 1**	**H_2SO_4 pH = 1**	**H_2SO_4 pH = 1 [NaCl] = 0.1M**
Air	Air	43 ± 6	6.1 ± 0.1	37 ± 5

Tableau 2.6 – *Différences de masse obtenues pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse pour différentes solutions (acide chlorhydrique, acide sulfurique et acide sulfurique en présence de NaCl).*

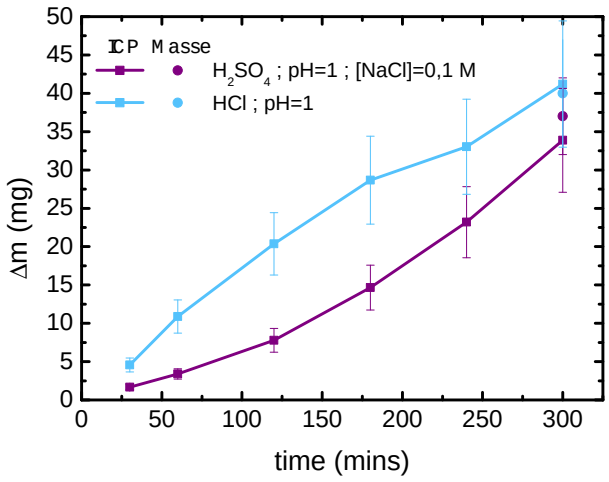


Figure 2.15 – *Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse pour différentes solutions (acide chlorhydrique et acide sulfurique en présence de NaCl.*

2.3.3 Pistes explorées pour augmenter l'efficacité de dissolution

Nous avons montré l'efficacité de la mousse pour dissoudre le cuivre en présence de dioxygène et d'acide chlorhydrique. La mousse permet alors de faciliter le transfert du dioxygène jusqu'au métal et d'accélérer la dissolution de la plaque. Nous allons maintenant essayer d'améliorer l'efficacité de dissolution en modifiant la physico-chimie. Nous allons ainsi augmenter la concentration en acide, utiliser de l'ozone qui possède un pouvoir oxydant plus élevé que le dioxygène, puis tenter de complexer les ions cuivre par des tensioactifs afin de déplacer l'équilibre chimique vers la dissolution du cuivre.

2.3.3.1 Augmenter la concentration en acide

Une solution évidente pour accélérer la dissolution du cuivre est d'augmenter la concentration en acide. Les cinétiques réactionnelles sont en effet très souvent liées à la concentration en réactifs. Les expériences sont ici effectuées avec de l'acide chlorhydrique à 0,5 M, sous air et en présence de traces de C_6F_{14}.

Masse de cuivre dissout

Les masses obtenues avec de l'acide chlorhydrique à 0,1 M et 0,5 M sont regroupées dans le tableau 2.7.

Gaz mousse	**Gaz atm**	**[HCl] = 0.5M**	**[HCl] = 0.1M**
Air	Air	125 ± 10	43 ± 6

Tableau 2.7 – *Comparaison des différences de masse obtenues pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse à partir de solutions d'acide chlorhydrique à* 0,1 M *ou* 0,5 M.

On peut ainsi observer que la masse de cuivre dissout est bien plus élevée avec une concentration en acide de 0,5 M. Cependant, le rapport entre les masses obtenues est seulement de $125/43 \approx 3$, contre 5 pour les concentrations en acide.

Vitesse de dissolution

La figure 2.16 permet de comparer les masses de cuivre dissout au cours du temps. Ainsi, il est nécessaire d'attendre entre une et deux heures avant qu'une augmentation de la concentration en acide ait un effet. Ce délai explique pourquoi la masse de cuivre dissoute au bout de 5h n'est pas 5 fois plus élevée avec une concentration en acide de 0,5 M. L'origine de ce délai reste en revanche en suspens et nous pouvons émettre plusieurs hypothèses. On peut avoir une cinétique de réaction qui n'est pas linéairement proportionnelle avec la concentration en ions H^+ et Cl^-, un mécanisme réactionnel légèrement différent en raison de la plus grande concentration en ions Cl^- qui peut amener à la stabilisation de chloro-complexes, ou une limitation due à la vitesse de transfert du dioxygène vers la plaque.

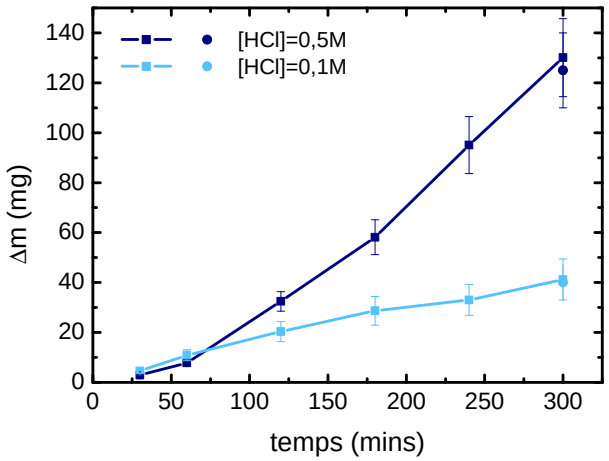


Figure 2.16 – *Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse pour des solutions d'acide chlorhydrique à* 0,1 M *et à* 0,5 M.

2.3.3.2 Utiliser un gaz plus oxydant

Choix de l'ozone

L'ajout d'un oxydant dans l'acide chlorhydrique est nécessaire pour dissoudre le cuivre. Jusqu'à présent, nous avons toujours utilisé le dioxygène qui peut se réduire en eau. Il existe cependant d'autres gaz oxydants dont le potentiel électrochimique est plus élevé. Le couple O_3/O_2 possède par exemple un potentiel standard de 2,08 V_{ESH} [115] contre seulement 1,23 V_{ESH} pour le couple O_2/H_2O. L'utilisation de l'ozone devrait ainsi permettre d'accélérer la dissolution du cuivre. Dans l'acide chlorhydrique à 0,5 M, *R. Torres* et *G. T. Lapidus* n'ont cependant pas réussi à augmenter la vitesse d'extraction du cuivre issu de déchets électroniques par bullage d'ozone plutôt que de dioxygène [18]. Ils supposent que l'origine de ce résultat est la faible durée de vie de l'ozone en solution, qui diminue en présence d'ions Cl^- [117]. Afin de tirer meilleur parti de l'ozone, nous proposons ici d'agiter la plaque de cuivre dans une mousse dont les bulles contiennent de l'ozone.

Choix du tensioactif

Le tensioactif Brij®O10 que nous avons utilisé jusqu'alors possède une liaison de type éthylène, qui peut être très facilement détruite par l'ozone selon une réaction d'ozonolyse. L'ozone détériore par ailleurs la plupart des espèces amphiphiles utilisées classiquement pour faire des mousses, comme le SDS [118], la famille des Tween [119], la famille des Triton [120] ou encore le PVA (polyvinyl alcohol) [121, 122]. Les ammonium quaternaires (comme le CTAB) sont résistants à l'ozone [123, 124] mais le contre-ion Br^- réagit avec ce gaz pour former de l'hypobromite BrO^- [125, 126], des ions bromate BrO_3^- [126] ou encore du dibrome Br_2 [127] très toxique.

Nous avons ainsi choisi un autre tensioactif appartenant également à la famille des Brij : le Brij®L23 ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$, $n \approx 23$). Contrairement au Brij®O10, il ne possède pas de liaison de type éthylène. Il se dégrade tout de

même en présence d'ozone mais possède alors une durée de vie de quelques heures [117, 128]. Il nous permet ainsi de pouvoir réaliser des expériences de dissolution du cuivre.

Protocole expérimental

Puisque nous avons montré l'existence de transferts de gaz entre la mousse et l'atmosphère, l'expérience idéale serait d'avoir une atmosphère d'ozone. Malheureusement, les bouchons en silicone qui permettent de fermer hermétiquement les cols du ballon se détériorent en quelques minutes en présence d'ozone. Nous devons donc injecter du gaz très régulièrement dans la mousse afin de s'assurer que les bulles contiennent en permanence de l'ozone. Par ailleurs, la durée des expériences est seulement de 2h30. Au-delà, une grande quantité de tensioactifs est détériorée et il est alors impossible de conserver un volume suffisant de mousse, y compris par l'injection d'air ou de diazote. Nous précisons par ailleurs qu'aucune trace de C_6F_{14} n'a été ajoutée afin d'éviter tout risque de réactions non contrôlées entre ce composé et l'ozone.

Résultats

Le tableau 2.8 compare les paramètres expérimentaux et les résultats des expériences obtenus avec l'ozone et avec l'air.

Gaz mousse	**Gaz atm**	Δt	Tensoactifs	$\Delta m(mg)$
Air	Air	5 h	Brij®O10	43 ± 6
O_2/O_3	Air	2 h 30	Brij®L23	39 ± 6

Tableau 2.8 – *Récapitulatif de la durée des expériences, des tensioactifs utilisés et des différences de masse obtenus pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse (*$[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}, [Brij®O10] = 0{,}05\,\mathrm{M}$*) formée à partir d'air ou d'un mélange ozone/dioxygène.*

La présence d'ozone permet ainsi de dissoudre la même masse de cuivre en deux fois moins de temps. L'ozone permet donc d'accélérer la dissolution du cuivre. Grâce à son fort pouvoir oxydant, nous pouvons également envisager de dissoudre les métaux rares (or, argent) à l'aide d'une mousse contenant de l'ozone. La destruction des tensioactifs par l'ozone reste cependant problématique pour mener des expériences sur de longues durées. Une possibilité serait de développer des mousses pickering à l'aide de particules de silice. Ce type de mousse est connu pour être très stable grâce à l'adsorption des particules à l'interface eau-air [129-132]. La silice étant de plus résistante à l'ozone, on peut alors supposer que ce type de mousse serait stable dans ces conditions.

2.3.3.3 Complexer des ions cuivre avec un tensioactif

D'après la loi de Le Chatelier, il est possible de déplacer un équilibre chimique vers les produits de la réaction, en éliminant ces derniers au fur et à mesure de leur production. Nous proposons ici une tentative de complexation des ions cuivre dans la mousse par les tensioactifs, afin d'augmenter la vitesse de dissolution du métal.

Choix du tensioactif

Il existe peu de molécules, et à fortiori encore moins de tensioactifs, permettant de complexer des cations métalliques à pH très acide. Dans cette catégorie, les phosphates sont de bons candidats et le sodium monododecyl phosphate ($C_{12}H_{25}PO_4Na_2$) est un tensioactif dont la tête hydrophile porte une telle fonction. Il est malheureusement insoluble dans l'eau à température ambiante [133]. Notre choix s'est ainsi porté sur le sodium dodecyl sulfate (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$) représenté sur la figure 2.5. Le SDS est utilisé dans les procédés MEUF (micellar-enhanced ultrafiltration) destinés à éliminer les cations métalliques dans les eaux usées [110, 111, 134-136]. La concentration micellaire critique (cmc) du SDS est $\approx 7-8mM$ [109-111] dans l'eau milliQ et elle diminue en présence de cations métalliques [137-139] ou d'acide chlorhydrique [139]. Le SDS possède par ailleurs un pKa de -1.5 [140] et il reste donc chargé négativement à pH=1. Des interactions entre le SDS et des cations divalents ont d'ailleurs été mises en évidence aux interfaces eau-air pour des concentrations en acide chlorhydrique pouvant aller jusqu'à 6 M [139] et pour des ratios molaires SDS/cations proches de l'unité. L'utilisation de SDS à une concentration supérieure à la cmc permet par ailleurs de récupérer une grande partie des ions métalliques (Cu^{2+},Ni^{2+},Zn^{2+},Pb^{2+},Cd^{2+}) contenus dans des solutions d'acide chlorhydrique à 0,1 M [134].

Les solutions utilisées contiendront ainsi du SDS à une concentration de 0,05 M. Cette concentration est supérieure à la cmc du SDS, et du même ordre de grandeur que la concentration en cuivre finale obtenue lors de l'agitation d'une plaque dans une mousse formée à partir d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 M (cf. tableau 2.5).

Caractérisation des interactions entre les ions cuivre et le SDS

Afin de caractériser les interactions du SDS avec les ions Cu^{2+} en solution et aux interfaces eau-air, les spectres UV-visible et les tensions de surface à l'équilibre de solutions de SDS contenant du sulfate de cuivre ont été mesurés.

Spectroscopie UV-visible

La figure 2.17 représente ainsi les spectres UV-visible pour différentes concentrations en sulfate de cuivre dans l'eau milliQ et dans l'acide chlorhydrique à 0,1 M. La concentration de SDS étant fixée, le ratio molaire entre le SDS et les ions cuivre est ainsi comprise entre 10 et 50. On observe que les longueurs d'onde des maxima d'absorption sont respectivement de 810 nm et 814 nm, soit les mêmes que celles des solutions de sulfate de cuivre ne contenant pas de tensioactifs. Contrairement à ce

qui était envisagé, le SDS ne complexe ainsi pas les ions cuivre en solution dans ces conditions, et ne les complexera pas pour des ratios SDS/Cu^{2+} plus petits.

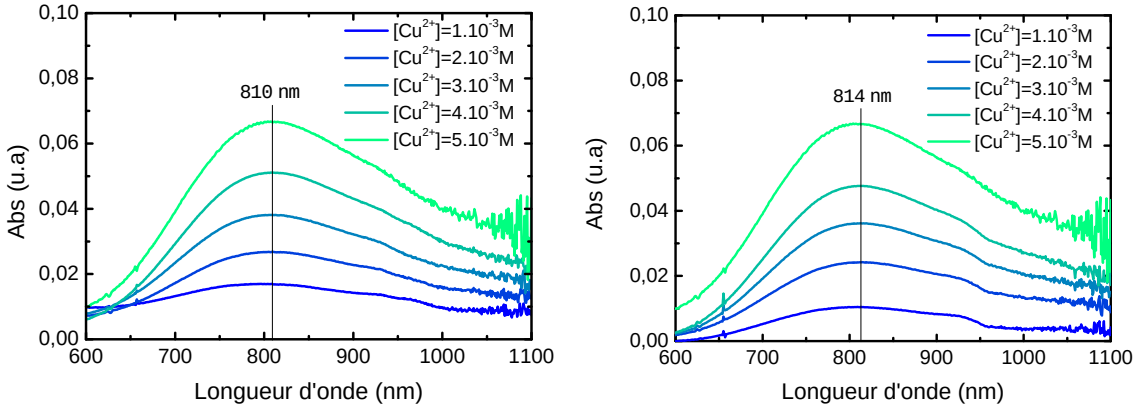


Figure 2.17 – *Spectres UV-visible de solutions de SDS ($[SDS] = 0{,}05\,\mathrm{M}$) et de sulfate de cuivre ($[Cu^{2+}] = 1 - 5 \times 10^{-4}\,\mathrm{M}$) dans a) l'eau milliQ b) de l'acide chlorhydrique à 0,1 M.*

Tension de surface

La figure 2.18 représente les tensions de surfaces à l'équilibre de solutions de SDS à 0,05 M contenant du sulfate de cuivre dans l'eau milliQ ou en présence d'acide chlorhydrique à 0,1 M.

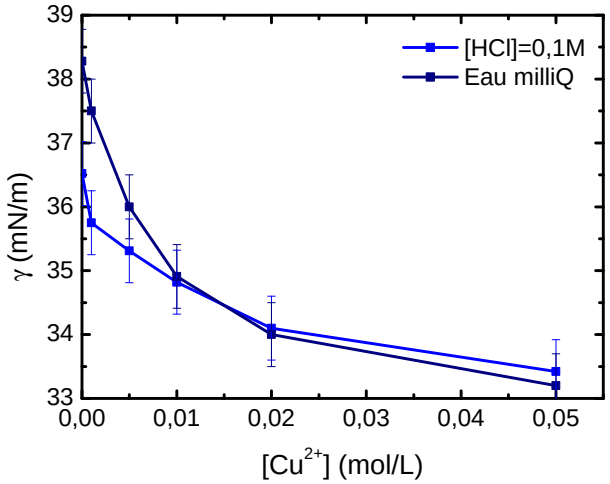


Figure 2.18 – *Tension de surface de solutions de SDS à 0,05 M en abscence ou en présence de sulfate de cuivre en fonction de la concentration en ions Cu^{2+}.*

On observe que les solutions contenant de l'acide chlorhydrique à 0,1 M ont une tension de surface légèrement plus faible, en raison de la présence des ions H^+ [139]. De plus, la tension de surface diminue avec la concentration en ions Cu^{2+}. Ces derniers vont en effet augmenter la concentration surfacique des tensioactifs aux interfaces en écrantant les charges négatives des têtes hydrophiles. Ces mesures

confirment la présence d'interactions à l'interface eau-air entre les molécules de SDS et les ions Cu^{2+}, y compris pour les solutions d'acide chlorhydrique à 0,1 M [137, 139].

Protocole expérimental

Le protocole expérimental est équivalent à celui décrit dans la section 2.2.1. Le gaz injecté pour former la mousse est de l'air contenant des traces de C_6F_{14} et le gaz environnant est l'air ambiant. Les solutions utilisées contiennent de l'acide chlorhydrique à 0,1 M ou 0,5 M et du SDS à une concentration de 0,05 M.

Résultats

Les masses de cuivre dissout après 5h d'agitation sont regroupées dans le tableau 2.9. Ce dernier contient également les résultats précédents obtenus pour le Brij®O10 dans les mêmes conditions.

	$[HCl] = 0.1M$		$[HCl] = 0.5M$	
	SDS	Brij®O10	SDS	Brij®O10
$\Delta m(mg)$	41 ± 4	40 ± 7	183 ± 19	125 ± 10

Tableau 2.9 – *Différences de masse obtenues pour les expériences de dissolution dans* 100 ml *de mousse formée à partir de solutions contenant du Brij®O10 ou du SDS dans de l'acide chlorhydrique à* 0,1 M *ou* 0,5 M. *La mousse est formée avec de l'air contenant des traces de* C_6F_{14}.

Pour une concentration de 0,1 M en acide, la masse de cuivre dissout est identique pour le Brij®O10 et le SDS. Cependant, à 0,5 M en acide, une plus grande quantité de cuivre est dissoute avec le SDS. Par ailleurs, contrairement au Brij®O10, le facteur 5 entre les deux concentrations en acide et le rapport des masses obtenues avec le SDS pour ces deux concentrations ($183/41 \approx 4,5$) sont proches.

On peut également remarquer sur la figure 2.19a que la masse de cuivre dissout au cours du temps est identique pour les deux tensioactifs dans l'acide à 0,1 M. Au contraire, dans l'acide à 0,5 M (figure 2.19b), la masse de cuivre dissout est plus importante avec le SDS dès les 30 premières minutes.

Le SDS semble ainsi avoir un effet sur la vitesse de dissolution du cuivre lorsque la concentration en acide est suffisamment élevée. Les différences observées entre le SDS et le Brij®O10 dans l'acide à 0,5 M sont cependant étonnantes. En effet, au bout d'1h d'agitation, la masse de cuivre dissoute dans le cas du SDS est de 79 mg, soit une concentration en ions cuivre de $0,08\,\text{M} > [SDS] = 0,05\,\text{M}$. La concentration en ions cuivre est alors supérieure à celle du SDS et atteint quasiment 4 fois la valeur de cette dernière à la fin de l'expérience. Le tensioactif est alors en défaut et une majorité des ions cuivre présents ne devrait ainsi pas être en mesure d'interagir avec celui-ci.

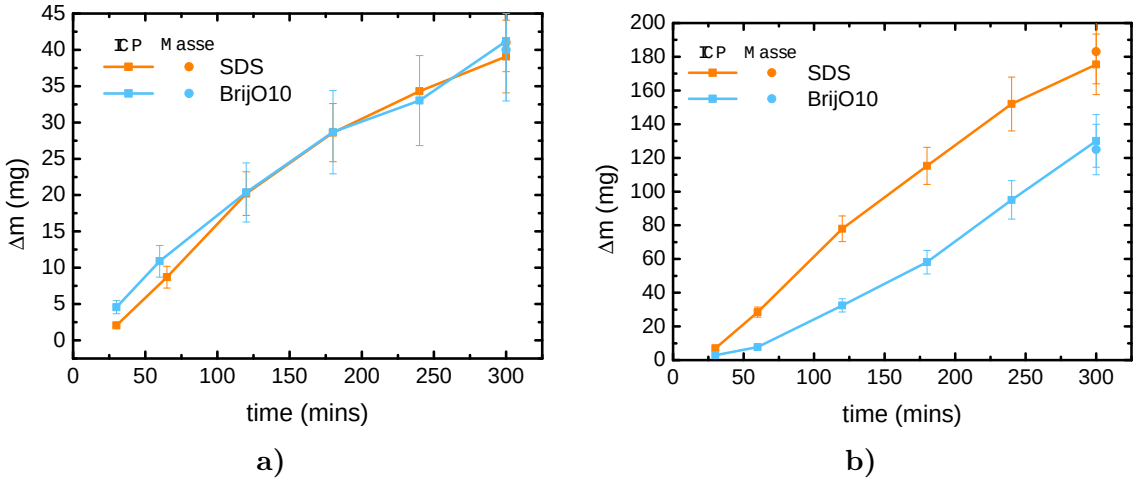


Figure 2.19 – *Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse, formée à partir d'une solution de SDS ou de Brij®O10 contenant de l'acide chlorhydrique à a)* 0,1 M *b)* 0,5 M.

2.3.4 Comparaison aux autres méthodes de lixiviation

Nous avons montré l'intérêt des mousses pour la lixiviation du cuivre à partir de solutions d'acide chlohrydrique et d'un gaz oxydant. La mousse permet en effet de faciliter le transport du gaz vers le métal. Dans le meilleur des cas, nous avons réussi en 5h à dissoudre 183 mg de cuivre sur une plaque de 8 cm^2, à partir d'une mousse formée par l'injection d'air dans 15 ml d'acide chlorhydrique à 0,5 M contenant du SDS à 0,05 M. Cette masse de cuivre dissout correspond à une épaisseur de 26 µm. Elle se situe ainsi dans la fourchette des épaisseurs de cuivre rencontrées sur les déchets électroniques ($17.5 - 175$ µm [14]).

Par ailleurs, les travaux sur la lixiviation de métaux issus de déchets électroniques (cf. section 1.2) recensent des durées d'expériences de quelques heures (de 2h à 24h), des concentrations en acide généralement supérieures à 1 M et des ratios $\frac{\text{masse de DEEEs}}{\text{volume de solution}}$ ne dépassant pas quelques pourcents. Nos expériences ont donc une durée équivalente à ces travaux, mais nous utilisons des concentrations en acide plus faibles tout en ayant un ratio entre la masse de la plaque de cuivre et le volume de solution utilisé de $\approx 15\,\%$. L'utilisation d'une mousse contenant de l'acide chlorhydrique est ainsi un procédé prometteur pour récupérer efficacement les métaux de bases contenus dans les déchets électroniques.

Des travaux précédents ont également montré que l'utilisation d'ozone en présence d'acide chlorhydrique et d'acide sulfurique permet de lixivier les métaux précieux (Au, Ag, Pd) [141, 142]. Les mousses pourraient ainsi permettre de tirer un meilleur parti du pouvoir oxydant de l'ozone afin de lixivier efficacement les métaux précieux. Il est cependant nécessaire de trouver un moyen pour fabriquer des mousses résistantes à l'ozone et permettant le transfert de gaz à travers les bulles.

Dans la prochaine section, nous effectuons les tests de dissolution d'une plaque de cuivre dans des solutions d'hydroxylamine (NH_2OH) à pH=6. Les différents travaux de la littérature permettent en effet de supposer que la présence de dioxygène va

également favoriser la dissolution du cuivre. Ce système chimique présente l'avantage de ne pas être à pH acide.

2.4 Dissolution du cuivre par l'hydroxylamine et le dioxygène

Dans un premier temps, les solutions considérées sont des solutions d'hydroxylamine à 0,1 M ajustées à pH=6 avant le début de l'expérience, et contenant du Brij®O10 à 0,05 M. Le pH n'est pas ensuite ajusté pendant l'expérience. Le mécanisme contesté de dissolution du cuivre en présence d'hydroxylamine et de dioxygène a été présenté dans la section 1.3.2.2. Nous étudierons ainsi l'effet du gaz et nous comparerons les résultats obtenus en solution et en mousse.

Dans un second temps, nous essayerons d'améliorer l'efficacité de dissolution du cuivre, en augmentant la concentration en acide à 0,5 M puis en utilisant le tensioactif AKYPO®90 VG afin de complexer les ions cuivre.

2.4.1 Caractérisation des interactions entre les ions cuivre, l'hydroxylamine et le Brij®O10

Pour s'assurer que les molécules de Brij®O10 n'interagissent pas avec les ions cuivre et l'hydroxylamine dans les conditions expérimentales envisagées, nous caractérisons des solutions de Brij®O10 en présence de sulfate de cuivre $CuSO_4$ et d'hydroxylamine à différents pH. Les pH sont ajustés par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude.

2.4.1.1 Tension de surface

Les tensions de surface à l'équilibre de solutions de Brij®O10 seul, en présence d'hydroxylamine, et en présence de sulfate de cuivre à différents pH sont représentées sur la figure 2.20. On peut observer que la tension de surface reste comprise entre 30 et 31 mN/m quelles que soient les conditions utilisées. Il n'y a donc pas d'interactions entre le tensioactif et l'hydroxylamine aux interfaces eau-air.

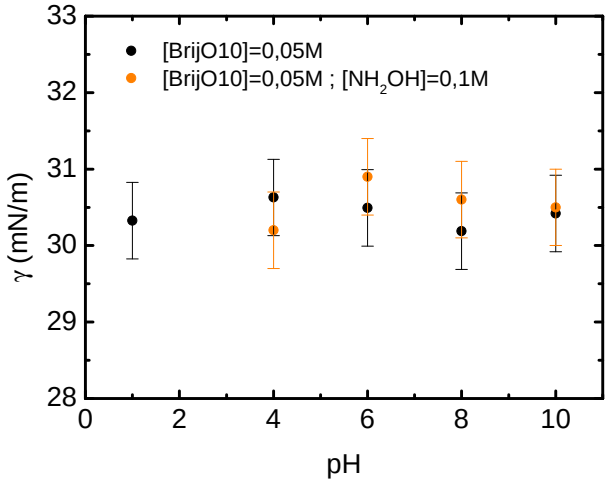
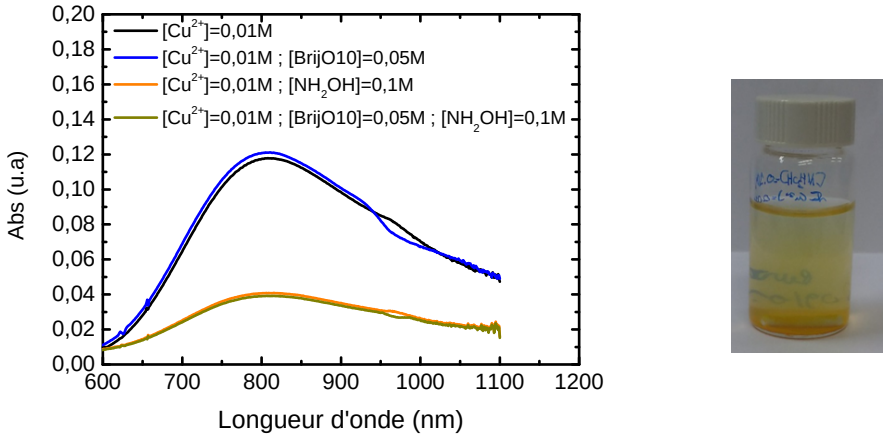


Figure 2.20 – *Tension de surface à l'équilibre de solutions de Brij®O10 à* 0,05 M *en présence d'hydroxylamine pour différents pH. Les pH sont ajustés par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude.*

2.4.1.2 Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible de solutions de sulfate de cuivre seul, en présence de Brij®O10 ou d'hydroxylamine à pH=4 sont représentés sur la figure 2.21a. Le spectre de la solution contenant le tensioactif est quasiment identique à celui de la solution contenant uniquement le sulfate de cuivre.



a) **b)**

Figure 2.21 – *a) Spectres UV-visible de solutions de sulfate de cuivre ($[Cu^{2+}] = 0{,}01$ M), en présence de Brij®O10 ($[Brij®O10] = 0{,}05$ M) et d'hydroxylamine ($[NH_2OH] = 0{,}1$ M) à pH=4. b) Précipité obtenu pour des solutions en présence d'hydroxylamine à pH=6 ($[Cu^{2+}] = 0{,}01$ M, $[NH_2OH] = 0{,}1$ M).*

Le Brij®O10 n'interagit donc pas avec les ions Cu^{2+}. En revanche, la présence d'hydroxylamine, avec ou sans tensioactifs, engendre l'apparition d'un précipité à

pH=4 qui résulte en une diminution de l'amplitude du pic d'absorbance en UV-visible. Le Brij®O10 ne modifiant pas le spectre, on peut conclure qu'il n'interagit pas avec l'hydroxylamine. La présence du précipité suppose une interaction ou une réaction entre l'hydroxylamine et les ions cuivre par exemple via la réaction [R12] présentée dans la section 1.3.2.2. Pour des pH plus élevés, la quasi totalité du cuivre à cette concentration précipite. La quantité d'ions Cu^{2+} dans le surnageant est très faible et elle ne peut alors pas être détectée en UV-visible. Par ailleurs, le précipité obtenu n'a pas la couleur bleue caractéristique de l'hydroxyde de cuivre, mais une couleur orange, qui pourrait indiquer la présence de Cu_2O (figure 2.21b).

2.4.2 Expériences de dissolution

Bien que le mécanisme de la réaction ne soit pas bien déterminé, la revue des différents travaux de la littérature permet de supposer que la présence de dioxygène favorise la dissolution du cuivre grâce à la production de nitrites et de nitrates. Comme pour les expériences réalisées en présence d'acide chlorhydrique, le dioxygene sera apporté par l'air et son rôle sera mis en évidence par comparaison avec des expériences sous diazote.

Nous montrerons d'abord l'effet du gaz utilisé pour chacune des deux situations (solution ou mousse) puis nous comparerons les deux situations pour un même gaz.

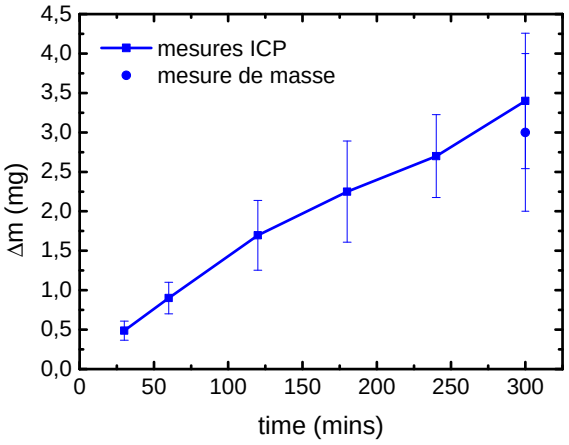
2.4.2.1 Dissolution de la plaque dans une solution d'hydroxylamine

Nous comparons dans un premier temps les résultats obtenus lorsque la plaque est agitée directement en solution ([Brij®O10]=0,05 M, $[NH_2OH]$=0,1 M, pH=6) sous une atmosphère d'air ou de diazote. Pour les expériences effectuées sous N_2, le diazote est préalablement bullé dans des solutions pour éliminer le dioxygène initialement dissout et un flux de diazote est passé dans le ballon pendant toute la durée de l'expérience. Les différences de masse de la plaque entre le début et la fin de l'expérience, ainsi que les pH initiaux et finaux des solutions sont présentés sur le tableau 2.22a.

Malgré la faible quantité de cuivre dissout, on peut remarquer que la présence de dioxygène (expérience sous air) favorise la dissolution. Ces résultats sont ainsi en accord avec l'hypothèse selon laquelle le dioxygène réagit avec l'hydroxylamine afin de former des nitrites, responsables de l'oxydation et de la dissolution du cuivre. On peut également remarquer sur la figure 2.22b que la vitesse de dissolution du cuivre est constante pendant l'expérience, ce qui indique un apport régulier de dioxygène.

Gaz	N_2	Air
$\Delta m(mg)$	0.4 ± 0.2	3 ± 1
pH initial	6.0 ± 0.1	6.0 ± 0.1
pH final	5.9 ± 0.1	5.8 ± 0.1

a)



b)

Figure 2.22 – *a) Différences de masse, pH initiaux et pH finaux des expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de solution. b) Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour l'expérience de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de solution ([NH_2OH]=0,1 M, [Brij® O10]=0,05 M, $pH_{ini} = 6$) sous une atmosphère d'air.*

2.4.2.2 Dissolution de la plaque dans une mousse

Nous nous intéressons ici à l'effet du gaz environnant et du gaz utilisé pour former la mousse.

Le tableau 2.10 regroupe les résultats obtenus pour différentes combinaisons de gaz. On observe ainsi que la masse de cuivre dissout est plus grande dès que le gaz environnant est de l'air, indépendamment du gaz utilisé pour faire la mousse. Ces expériences mettent de nouveau en évidence que la présence de dioxygène favorise la dissolution du cuivre, et que des transferts de gaz ont lieu entre la mousse et l'atmosphère. La figure 2.23 montre par ailleurs que la quantité de cuivre dissout est linéaire avec le temps, ce qui indique un apport constant de dioxygène et des transferts de gaz rapides par rapport à la durée de l'expérience.

Gaz mousse	Gaz atm	Δm(mg)	pH initial	pH final
Air	Air	32 ± 4	6.1 ± 0.1	3.5 ± 0.6
N_2	N_2	0.8 ± 0.3	6.1 ± 0.1	6.0 ± 0.1
N_2	Air	29 ± 4	6.0 ± 0.18	3.7 ± 0.5
Air	N_2	3 ± 1	6.0 ± 0.1	5.9 ± 0.1

Tableau 2.10 – *Différences de masse obtenues pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse. Le gaz injecté pour former la mousse (gaz mousse) et le gaz environnant (gaz atm) peuvent être différents. Dans les cas où le gaz environnant est le diazote, celui-ci est apporté par un flux constant à travers le ballon. Quelle que soit l'expérience, la solution utilisée est identique :* $[NH_2OH] = 0{,}1$ M, $[Brij®O10] = 0{,}05$ M, $pH_{ini} = 6$.

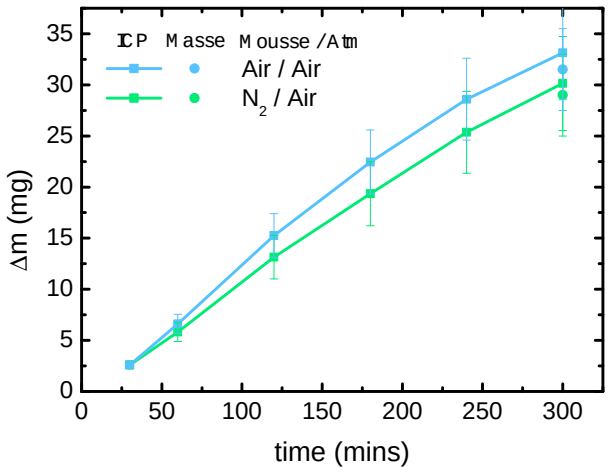


Figure 2.23 – *Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour l'expérience de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse. Le gaz utilisé pour former la mousse est de l'air ou du diazote, tandis que le gaz environnant est de l'air.*

On peut également remarquer sur le tableau 2.10 que les pH finaux sont inférieurs aux pH initiaux pour les expériences dans lesquelles plus de 25 mg de cuivre a été dissout. Cette diminution de pH pourrait provenir de la libération d'ions H^+ dans les réactions [R9], [R10] et [R14] présentées dans la section 1.3.2.2. De plus, bien que *W.Huang* indique que l'hydroxylamine dissout le cuivre le plus efficacement à pH=6 [69], la diminution de pH observée expérimentalement ne semble pas affecter de manière importante la vitesse de dissolution du cuivre (figure 2.23). Des expériences dans lesquelles la solution ($[NH_2OH] = 0{,}1$ M, $[Brij®O10] = 0{,}05$ M) a été ajustée à $pH = 3$ en début d'expérience donne par ailleurs 43 mg de cuivre dissout. Nos résultats semblent ainsi contredire les travaux de *W.Huang*.

2.4.2.3 Comparaison des résultats en solution et en mousse

Comme pour le système utilisant de l'acide chlorhydrique, nous avons mis en évidence pour les deux situations (solution et mousse) la nécessité d'avoir du dioxygène.

La tableau 2.11 regroupe les masses finales de cuivre dissout et les concentrations correspondantes pour les expériences réalisées sous air. Les masses dissoutes au cours du temps sont regroupées sur la figure 2.24. La vitesse de dissolution du cuivre est ainsi bien plus élevée dans la mousse. En conséquence, au bout de 5h, la masse de cuivre dissout et la concentration en ions cuivre sont respectivement 10 et 70 fois plus grandes dans la mousse que dans le cas de la solution. Nous pouvons interpréter ces résultats de manière analogue à ceux obtenus avec l'acide chlorhydrique. Le transfert du dioxygène vers le métal est favorisé dans la mousse, en raison d'une épaisseur de liquide équivalente plus faible que dans le cas de la solution.

	Solution	**Mousse**
Gaz	Air	Air
$\Delta m(mg)$	3 ± 1	32 ± 4
$C(mmol/L)$	$0,47 \pm 0,16$	34 ± 4

Tableau 2.11 – *Différences de masse et concentrations en ions cuivre pour les expériences de dissolution d'une plaque dans* 100 ml *de solution ou* 100 ml *de mousse (*$[NH_2OH] = 0{,}1$ M, $[Brij®O10] = 0{,}05$ M, $pH_{ini} = 6$*). Le gaz environnant est de l'air.*

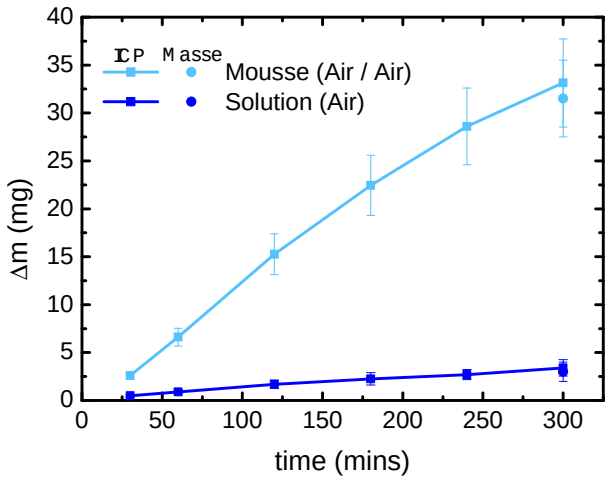


Figure 2.24 – *Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour les expériences de dissolution d'une plaque dans* 100 ml *de solution ou* 100 ml *de mousse. Le gaz environnant est de l'air et la solution utilisée est identique :* $[NH_2OH] = 0{,}1$ M, $[Brij®O10] = 0{,}05$ M, $pH_{ini} = 6$.

2.4.3 Pistes explorées pour augmenter l'efficacité de dissolution

Dans cette partie, nous allons tenter d'améliorer l'efficacité de la dissolution du cuivre en augmentant la concentration en hydroxylamine, puis en essayant de complexer les ions cuivre par des tensioactifs ioniques.

2.4.3.1 Augmenter la concentration en hydroxylamine

Précédemment, les solutions utilisées contenaient de l'hydroxylamine à 0,1 M. Nous effectuons ici des expériences avec une concentration de 0,5 M afin d'augmenter la masse de cuivre dissout. La concentration en Brij®O10 reste fixée à 0,05 M et le pH est ajusté à 6 au début de l'expérience. Les résultats sont regroupés dans le tableau 2.12.

L'augmentation de la concentration en hydroxylamine d'un facteur 5 permet ainsi d'augmenter la masse de cuivre dissoute d'un facteur ≈ 3. La masse dissoute n'est donc pas proportionnelle à la concentration en hydroxylamine. Par ailleurs, on peut observer que la diminution de pH est plus importante lorsque la masse de

	NH_2OH=0.1M	NH_2OH=0.5M
$\Delta m(mg)$	32 ± 4	102 ± 8
pH initial	6.0 ± 0.1	5.9 ± 0.1
pH final	3.5 ± 0.6	2.3 ± 0.4

Tableau 2.12 – *Différences de masse, pH initiaux et pH finaux des expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de solution ou* 100 ml *de mousse pour deux concentrations en hydroxylamine.*

cuivre dissout est plus élevée. Cette observation confirme la production d'ions H^+ lors de la dissolution du cuivre par l'hydroxylamine.

2.4.3.2 Complexer les ions cuivre

Choix du tensioactif

Afin de complexer les ions cuivre à pH=6, nous avons choisi d'utiliser le tensioactif AKYPO®90 VG (nonaoxyethylene oleylether carboxylic acid, $R-O-(CH_2CH_2)n-CH_2COOH$, R=C_{16}/C_{18}, n=9). Il est identique au Brij®O10 à l'exception de l'extrémité de la chaîne hydrophile qui présente une fonction acide carboxylique.

Ce tensioactif a été utilisé par le CEA Marcoule sur des travaux de flottation ionique, qui ont permis d'extraire les ions néodyme Nd^{3+} dans l'eau grâce à la formation de complexes Nd^{3+} -AKYPO [143, 144]. La cmc de ce tensioactif pH-sensitif varie entre 2,6 µM (pH=2) et 17 µM (pH=10). Son pKa apparent, lorsque les tensioactifs sont sous forme de micelles, est de 5,4 [112]. À pH=6, son degré d'ionisation est ainsi $\alpha = \frac{10^{pH-pKa}}{1+10^{pH-pKa}} = 0.8$, ce qui pourrait permettre de complexer les ions cuivre par les carboxylates.

Les solutions utilisées contiennent ainsi de l'AKYPO®90 VG à 0,05 M. Cette concentration est du même ordre de grandeur que la concentration en cuivre finale obtenue lors de l'agitation d'une plaque dans une mousse formée à partir d'une solution d'hydroxylamine à 0,1 M. La concentration en hydroxylamine est fixée ici à 0,1 M et le pH initial est ajusté à pH=6 au début de l'expérience.

Caractérisation des interactions entre les ions cuivre et l'AKYPO®90 VG

Afin de caractériser les interactions entre le tensioactif et les ions Cu^{2+} en solution et aux interfaces, les spectres UV-visible et les tensions de surface à l'équilibre de solutions contenant du sulfate de cuivre ont été mesurés.

Spectres UV-visible

La figure 2.25a représente les spectres UV-visible d'une solution de sulfate de cuivre à 0,01 M, seul, et en présence d'AKYPO®90 VG à 0,05 M à pH=4 et pH=6.

Nous pouvons observer que la présence d'AKYPO®90 VG engendre une augmentation de l'absorbance et un décalage du pic pour pH=4 et pH=6. Il y a donc bien une complexation des ions Cu^{2+} par l'AKYPO®90 VG pour ces deux valeurs de pHs. Lorsque l'hydroxylamine est ajouté à une concentration de 0,01 M (figure 2.25b), le décalage du pic indique également une complexation pour les deux valeurs de pH. En revanche, on peut observer sur la figure 2.25c que les décalages et les amplitudes des pics sont différents selon la présence ou non d'hydroxylamine. En effet, dès pH=4, la présence d'hydroxylamine engendre une précipitation qui provoque nécessairement une diminution de l'absorbance. Les différences de longueurs d'onde des maxima d'absorption peuvent s'expliquer par une réaction du cuivre avec l'hydroxylamine, ou par la présence de la forme protonée de l'hydroxylamine NH_3OH^+ qui peut concurrencer la complexation des ions Cu^{2+} par l'AKYPO®90 VG.

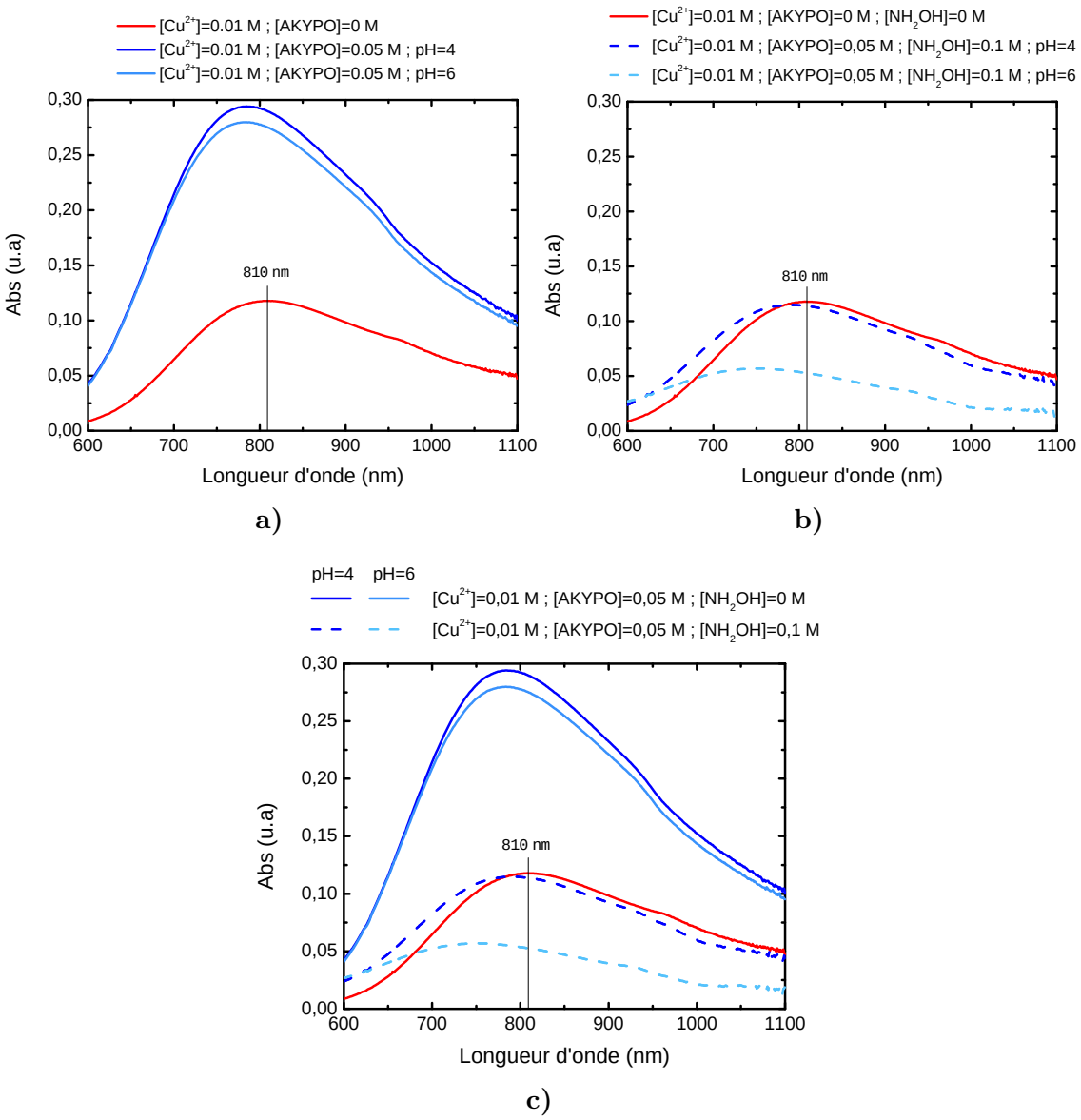


Figure 2.25 – *Spectres UV-visible de solutions de sulfate de cuivre à* 0,01 M *et d'AKYPO®90 VG à* 0,05 M *a) en absence d'hydroxylamine b) en présence d'hydroxylamine à* 0,1 M. *c) Superposition des spectres UV-visible présentés sur a) et b).*

Tension de surface

La figure 2.26 représente les tensions de surface à l'équilibre de solutions contenant de l'AKYPO®90 VG à 0,05 M en présence de sulfate de cuivre à 0,01 M et d'hydroxylamine à 0,1 M.

Pour toutes les situations, la tension de surface augmente avec le pH, en raison des répulsions électrostatiques entre les têtes carboxylates aux interfaces eau-air. Ces répulsions ont en effet pour conséquence une diminution de la concentration des tensioactifs à l'interface [112]. L'ajout d'ions cuivre dans une solution d'AKYPO®90 VG sans hydroxylamine (courbe verte, en trait plein) engendre une diminution de la tension de surface. Ce résultat peut s'expliquer par des interactions électrostatiques

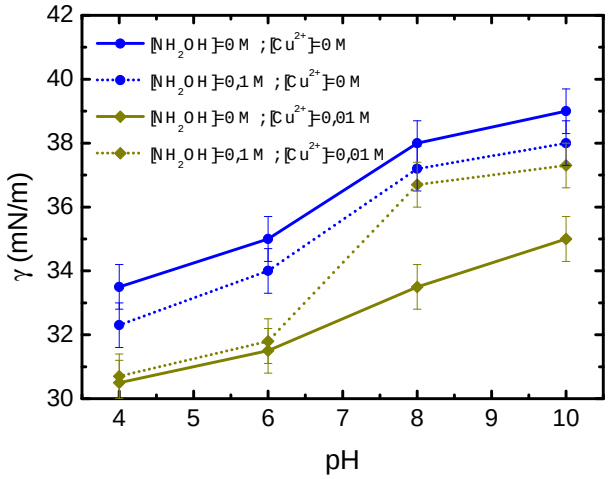


Figure 2.26 – *Tension de surface de solutions de sulfate de cuivre ($[Cu^{2+}] = 0{,}01\,\mathrm{M}$) en présence d'AKYPO®90 VG ($[AKYPO] = 0{,}05\,\mathrm{M}$) et d'hydroxylamine ($[NH_2OH] = 0{,}1\,\mathrm{M}$).*

entre les ions Cu^{2+} et les molécules d'AKYPO®90 VG, qui vont diminuer la répulsion entre tensioactifs. L'ajout d'hydroxylamine dans une solution d'AKYPO®90 VG sans sulfate de cuivre (courbe bleue, en pointillée) entraîne une très légère diminution de la tension de surface qui peut être due à la présence de l'espèce NH_3OH^+. Enfin la présence d'hydroxylamine dans une solution contenant de l'AKYPO®90 VG et du sulfate de cuivre (courbe verte, en pointillée) n'engendre pas de modifications de la tension de surface à pH=4 et pH=6 : les interactions entre les ions Cu^{2+} et l'AKYPO®90 VG sont donc toujours présentes.

Résultats

Les masses de cuivre dissout après 5h ainsi que les pH initiaux et finaux sont regroupés dans le tableau 2.13. On peut remarquer que la masse de cuivre dissout est légèrement inférieure avec l'AKYPO®90 VG, tandis que les valeurs des pH finaux sont quasiment identiques. On observe également sur la figure 2.27 que la vitesse de dissolution est plus faible avec l'AKYPO®90 VG qu'avec le Brij®O10. Nous avons ainsi un effet inverse à celui recherché. Cette effet peut provenir de la précipitation, qui peut provoquer un recouvrement la surface du cuivre par une couche passivante. Il peut également provenir de l'adsorption du tensioactif sur la surface métallique qui devient alors plus hydrophobe et moins exposée à la solution. Cette situation serait alors analogue à l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion comme les amines filmantes [50, 55, 57-59, 145].

Par ailleurs, les pH finaux sont quasiment identiques (tableau 2.13), malgré les différences de masse de cuivre dissout et la présence de l'AKYPO®90 VG qui peut se protonner.

	AKYPO®90 VG	Brij®O10
$\Delta m(mg)$	23 ± 5	32 ± 4
pH initial	6.0 ± 0.1	6.1 ± 0.1
pH final	3.6 ± 0.6	3.9 ± 0.5

Tableau 2.13 – *Différences de masse, pH initiaux et pH finaux des expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse formée à partir d'une solution contenant du Brij®O10 ou de l'AKYPO®90 VG.*

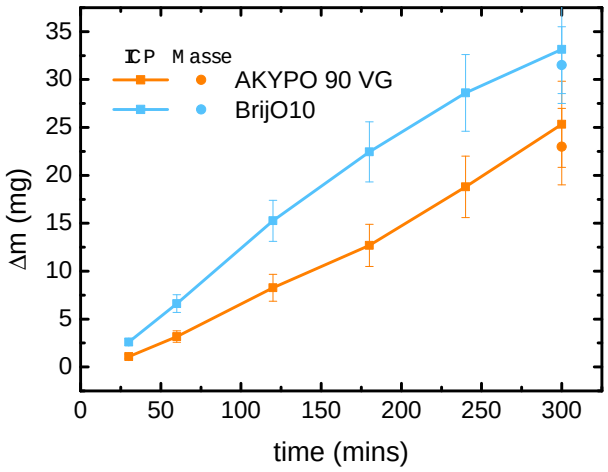


Figure 2.27 – *Masses de cuivre dissout en fonction du temps pour les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre dans* 100 ml *de mousse, formée à partir d'une solution d'AKYPO®90 VG ou de Brij®O10.*

2.4.4 Comparaison aux autres méthodes de lixiviation

Bien que l'hydroxylamine ait déjà été utilisé pour lixivier le cuivre dans les procédés de planarisation mécano-chimique, aucune étude n'avait mentionné que la présence dioxygène était nécessaire. Nos travaux ont ainsi permis de montrer que l'efficacité de dissolution du cuivre par l'hydroxylamine dépend de manière importante du dioxygène présent. À ce titre, les mousses permettent d'augmenter considérablement l'efficacité de lixiviation du cuivre, en facilitant le transport du gaz vers le métal.

À l'aide d'une solution d'hydroxylamine à 0,5 M, 102 mg de cuivre a été dissout en 5h. Cette masse correspond à une épaisseur de 14 µm. Elle est donc proche des épaisseurs de cuivre rencontrées dans les déchets électroniques ($17.5 - 175$ µm). Par ailleurs, contrairement aux procédés de lixiviation classiques impliquant des acides concentrés, nous utilisons ici une solution à pH=6. Cette méthode peut ainsi présenter un intérêt pour récupérer les métaux de base contenus dans les déchets électroniques en minimisant l'usage d'acides concentrés.

2.5 Conclusion

Nous avons établi un montage expérimental pour comparer la dissolution d'une plaque de cuivre en rotation dans une mousse et dans une solution. Nous avons utilisé des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxylamine qui nécessite la présence de dioxygène pour dissoudre le cuivre. Dans ces conditions, nous avons alors montré l'intérêt des mousses pour lixivier les métaux. Les mousses permettent de diminuer le volume de solution utilisé et d'accélérer les réactions de dissolution oxydante. En effet, la mousse améliore la cinétique des réactions impliquant une phase gazeuse. Cette efficacité a pour origine un transfert de gaz rapide vers le métal. Comparée à une solution, une mousse liquide permet ainsi de dissoudre une plus grande quantité de métal en moins de temps, tout en diminuant le volume de solution utilisé.

Afin d'examiner de manière plus approfondie le transport des réactifs dans la mousse vers la surface métallique, nous avons établi un montage de drainage forcé. Cette étude fait l'objet du prochain chapitre.

CHAPITRE 3

Phénomènes de transport dans la mousse

Sommaire

3.1 Introduction 72
3.2 Présentation du dispositif expérimental 73
3.2.1 Réactifs 73
3.2.2 Montage expérimental 73
3.2.3 Protocole opératoire 74
3.3 Mesure de la polydispersité et de la fraction liquide . . 76
3.3.1 Mesure de la polydispersité 76
3.3.2 Mesure de la fraction liquide 78
3.4 Résultats expérimentaux 81
3.4.1 Structure et stabilité de la mousse 81
3.4.2 Masse de cuivre dissout en fonction du débit 83
3.4.3 Localisation de la dissolution du cuivre 86
3.4.4 Résumé et hypothèses 88
3.5 Modèles en lois d'échelles 89
3.5.1 Estimation du flux d'ions H^+ 89
3.5.2 Estimation du flux de dioxygène 93
3.5.3 Conclusion 101

3.1 Introduction

Nous avons vu au chapitre précédent que nous pouvons utiliser une mousse afin de dissoudre un métal, en tirant parti du pouvoir oxydant du gaz contenu dans les bulles. Pour que le procédé de dissolution soit efficace, il est néanmoins nécessaire que ces réactifs atteignent la surface du métal sur laquelle la réaction de dissolution a lieu. Dans les expériences précédentes, nous ne contrôlions pas les phénomènes de transport, responsables du flux de réactifs vers la surface du métal. Dans le cas de l'acide chlorhydrique, les deux réactifs, ions H^+ et dioxygène, peuvent être transportés via deux processus : le transport diffusif, dû au mouvement brownien, et le transport advectif, dû à l'écoulement apporté par le drainage. Afin d'étudier ces processus et de déterminer la structure de la mousse la plus efficace pour dissoudre le cuivre, nous avons effectué des expériences de drainage forcé en régime stationnaire, comportant un cylindre de cuivre **immobile** immergé dans une colonne de mousse. Un schéma de principe est représenté sur la figure 3.1.

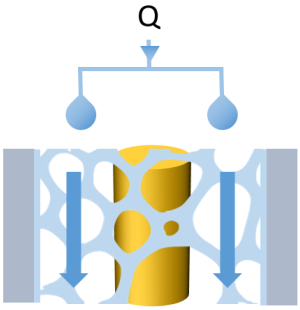


Figure 3.1 – *Schéma de principe de l'expérience de drainage forcé. Un cylindre immobile est placé dans la mousse et la solution moussante est injectée à un débit Q au sommet de la mousse.*

Comme indiqué au chapitre 1, le drainage forcé en régime stationnaire permet d'avoir une vitesse moyenne d'écoulement u constante à travers la mousse :

$$u = \frac{Q}{\phi S} \tag{3.1}$$

avec ϕ, la fraction liquide volumique, Q le débit de liquide déversé au sommet de la colonne, et S la section de la colonne de mousse.

Le flux advectif des espèces chimiques en solution correspondant à cette vitesse u, sera alors également constant. Par ailleurs, la vitesse u est d'autant plus grande que le débit Q est élevé. En contrôlant Q nous pouvons ainsi faire varier le flux advectif des espèces chimiques contenues dans la phase liquide de la mousse. Nous nous attendons ainsi à ce que l'importance relative des flux diffusif et convectif dépende de Q.

3.2 Présentation du dispositif expérimental

3.2.1 Réactifs

Nous considérons l'oxydation du cuivre dans l'acide chlorhydrique en présence de dioxygène. L'équation bilan de la réaction de dissolution est alors :

$$2\,Cu + O_2 + 4\,H^+ \longrightarrow 2\,Cu^{2+} + 2\,H_2O \qquad [R\mathbf{17}]$$

Dans les expériences, la concentration en acide chlorhydrique est fixée à 0,1 M ou 0,5 M. Les solutions contiennent également le tensioactif Brij®O10 à une concentration de 0,05 M. Le gaz injecté pour former de la mousse est de l'air contenant des traces de C_6F_{14}.

3.2.2 Montage expérimental

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure 3.2. Il est composé d'une colonne de plexiglass de 30 cm de hauteur et de section carrée de 3 cm de côté. Cette colonne est fixée sur une base dans laquelle se trouve un disque de silice poreux d'1,5 cm de diamètre. La mousse est formée in situ en plaçant la solution moussante dans la colonne puis en injectant le gaz à travers le disque poreux. Ce disque peut être remplacé afin d'utiliser des tailles de pores différentes de manière à changer la taille des bulles de la mousse. Nous avons utilisé deux tailles de pores différentes (ROBU®Glasfilter-Geräte GmbH, norme ISO 4793-80, Por. 3 : 16-40 µm et Por. 2 40-100 µm). L'injection du gaz est contrôlée par un contrôleur de pression microfluidique (Fluigent Flow EZ) relié à un débitmètre. L'injection de la solution moussante en haut de la colonne à un débit Q s'effectue grâce à un pousse-seringue (Harvard Apparatus PHD-Ultra) muni de 4 seringues de 140 ml (Sherwood Plastic Monoject). Les seringues sont reliées à des tuyaux dont les sorties sont placées aux 4 coins de la colonne. Le cylindre de cuivre est maintenu **immobile** dans la mousse, à une distance $H_m = 16$ cm du sommet de la colonne, par l'intermédiaire d'une tige en plexiglass. Cette tige possède un diamètre de 1 cm tandis que le cylindre fait 2 cm de diamètre pour 3 cm de hauteur. La tige et le cylindre possèdent un pas de vis M6 et et ils sont attachés ensemble à l'aide d'un adaptateur fabriqué par impression 3D.

Au pied de la colonne se trouve une sortie reliée par un pont à un réservoir (réservoir 1). Celui-ci permet par pression hydrostatique, de conserver une hauteur de liquide H_l quasiment constante en bas de la colonne, pendant toute la durée du drainage forcé. La sortie du réservoir (réservoir 1) se déverse dans un second réservoir (réservoir 2), dans lequel la solution est récupérée. La solution moussante injectée par le pousse-seringue s'écoule donc dans la mousse, avant de passer dans le premier réservoir puis de se déverser dans le second.

Un prisme à angle droit est également placé sur la paroi externe de la colonne, à hauteur du cylindre de cuivre. Ce prisme permet de photographier la couche de bulles située contre la paroi interne de la colonne afin de déterminer la polydispersité

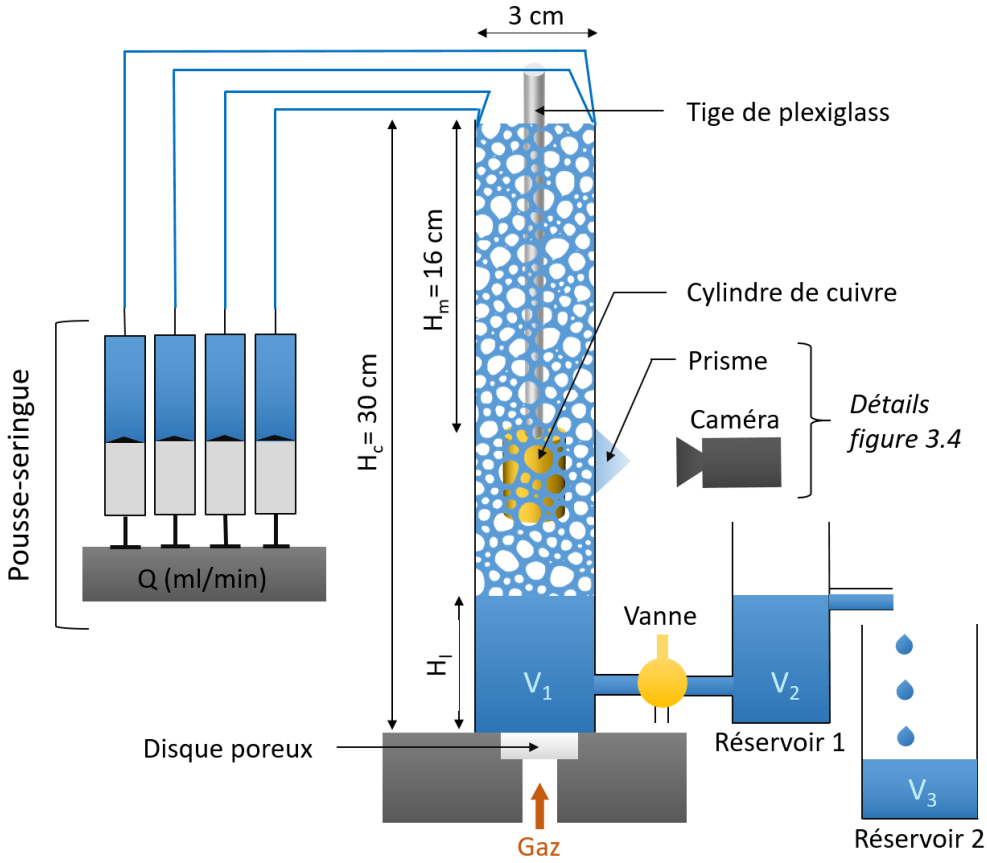


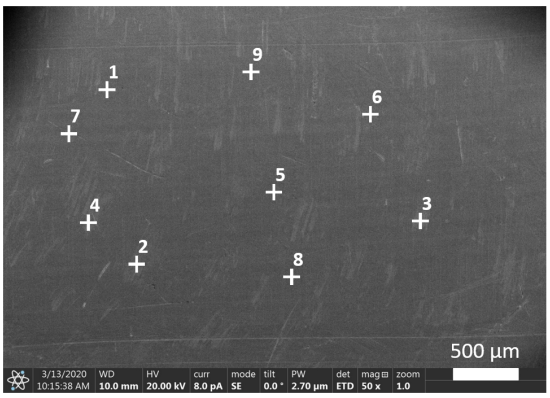
Figure 3.2 – *Représentation schématique du montage expérimental de drainage forcé utilisé pour l'étude des transports de réactifs.*

et la fraction liquide de la mousse. La présentation de cette technique fait l'objet de la section 3.3.

3.2.3 Protocole opératoire

Préparation du cylindre de cuivre

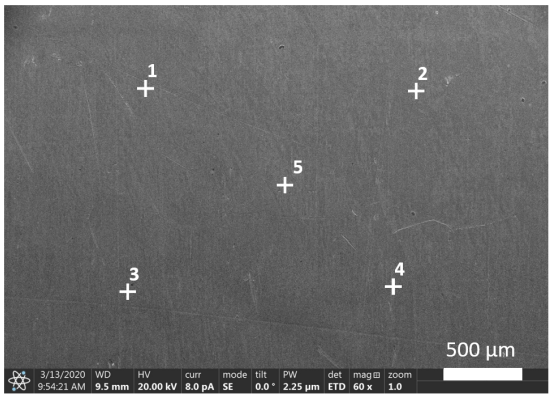
Avant de commencer l'expérience de drainage forcé, le cylindre est plongé pendant 10 minutes dans une solution d'acide nitrique à 0,1 M, afin d'éliminer la couche de surface d'oxyde de cuivre. Le cuivre peut en effet s'oxyder spontanément à l'air libre. Des analyses effectuées par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) sous microscope électronique à balayage (MEB), sur des cylindres de cuivre bruts et des cylindres traités par la solution d'acide nitrique, sont présentées figure 3.3. On peut observer qu'après le passage dans l'acide nitrique, aucune présence d'oxygène n'est détectée, indiquant que la couche d'oxyde s'est en grande partie dissoute. Nous considérons par la suite que cette couche a été éliminée et donc que le cuivre est à nu.



a)

	C	O	Cu
Atome(%)	16 ± 2	5 ± 1	79 ± 3

c)



b)

	C	O	Cu
Atome(%)	16 ± 2	non détecté	79 ± 3

d)

Figure 3.3 – *a,b) Images MEB d'un cylindre de cuivre : a) brut, b) après passage dans une solution d'acide nitrique à* 0,1 M *pendant 10 minutes. c,d) Résultats de l'analyse EDX d'un cylindre de cuivre : c) brut, d) après passage dans une solution d'acide nitrique à* 0,1 M *pendant 10 minutes. Les croix blanches représentent les points auxquels les analyses EDX ont été effectuées. Après passage dans l'acide nitrique, la présence d'atome d'oxygène n'est plus détectée.*

Formation de la mousse et drainage libre

Afin d'effectuer une expérience de drainage forcé, la première étape est la formation de la mousse. Lors de cette étape, le pont reliant le bas de la colonne au premier réservoir est fermé par une vanne. Un volume de 50 ml de solution est versé au pied de la colonne, puis le gaz est injecté en maintenant un débit de 20 ml/min. Une fois la mousse formée, le cylindre de cuivre est immédiatement immergé dans celle-ci. La mousse est ensuite laissée drainer librement pendant 2 heures, afin que la vitesse de front de drainage libre soit complètement négligeable par rapport à la vitesse de front imposée ultérieurement par le drainage forcé. Le diamètre moyen $\langle D_B \rangle$ des bulles est alors de 180 µm (Por. 3 : 16-40 µm) ou 400 µm (Por. 2 : 40-100 µm), et la polydispersité σ des mousses se situe entre 20 % et 45 %.

Drainage forcé et suivi cinétique

Après cette période, nous ouvrons la vanne située entre la colonne et le premier réservoir, et nous démarrons le pousse-seringue afin d'actionner le drainage forcé. Cet instant est défini comme le temps $t = 0$ de l'expérience. Le drainage forcé est ensuite laissé en action pendant une durée de 3 heures.

Au cours du drainage forcé, la quantité de cuivre dissoute au cours du temps est estimée en prélevant régulièrement des échantillons de solution, qui sont ensuite analysés par spectroscopie ICP-OES afin de mesurer leurs concentrations en ions

cuivre. Toutes les 30 minutes, des échantillons sont ainsi prélevés à 3 endroits distincts : au niveau de la jonction entre le pied de la colonne et le premier réservoir, et dans chacun des deux réservoirs. Le prélèvement au niveau de la jonction s'effectue par l'intermédiaire de la vanne. Ces échantillons donnent respectivement la concentration locale en ions cuivre dans le liquide en bas de la colonne, et dans les deux réservoirs. Connaissant les trois volumes de liquide correspondants, nous pouvons obtenir la quantité totale de cuivre dissout $n(Cu)_{dis}$:

$$n(Cu)_{dis} = [\mathrm{Cu}^{2+}]_1^{ICP} V_1 + [\mathrm{Cu}^{2+}]_2^{ICP} V_2 + [\mathrm{Cu}^{2+}]_3^{ICP} V_3 \tag{3.2}$$

À la fin de l'expérience, la masse finale du cylindre est également comparée à sa masse initiale.

Par ailleurs, afin de vérifier que les caractéristiques moyennes de la mousse restent stables, la polydispersité et la fraction liquide sont mesurées au cours du temps, par une méthode consistant à photographier la couche de bulles située contre la paroi interne de la colonne.

3.3 Mesure de la polydispersité et de la fraction liquide

3.3.1 Mesure de la polydispersité

La technique expérimentale décrite dans cette section a été conçue dans les années 1990 afin d'évaluer la distribution de taille de bulles [146, 147].

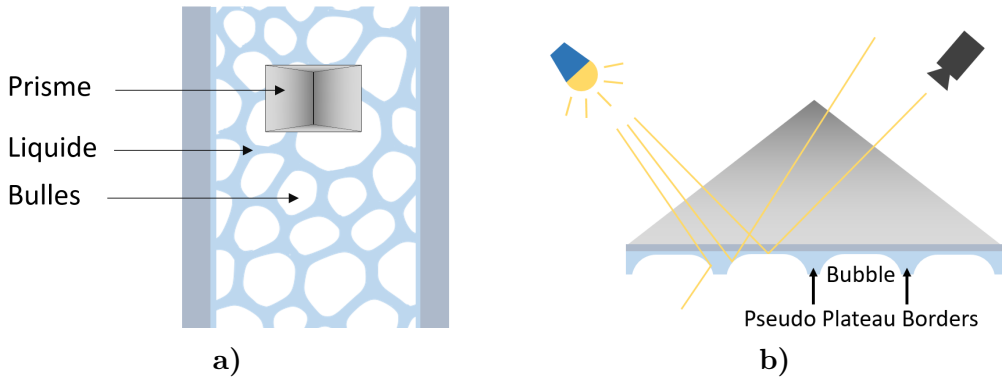


Figure 3.4 – *(a) Représentation schématique d'une colonne permettant de mesurer la fraction liquide d'une mousse par visualisation des bulles situées contre la paroi. (b) Chemins des rayons lumineux à travers le prisme. Le prisme fixé sur la colonne permet de visualiser uniquement les bulles situées contre la paroi en utilisant une source lumineuse et une caméra avec un objectif télécentrique, placées à 45° par rapport à la colonne.*

Un prisme à angle droit est placé sur la paroi externe de la colonne contenant la mousse. Une caméra (PixelInk®PL-N776) et une source lumineuse sont situées de chaque côté du prisme, avec un angle de 45° par rapport à la paroi de la colonne

(figure 3.4). La caméra est munie d'un objectif télécentrique afin de sélectionner uniquement les rayons lumineux parallèles à l'axe optique. Cette méthode expérimentale permet ainsi de visualiser uniquement la couche de bulles située contre la paroi interne de la colonne. Le faisceau lumineux incident est en effet réfléchi à 45° par les films de mouillage (interface plane) séparant les bulles et la paroi de la colonne. Les rayons réfléchis par les pseudo-bords de Plateau (interface courbe) ne sont au contraire pas détectés par la caméra. Sur les images, les pseudo-bords de Plateau apparaissent ainsi sombres, tandis que les bulles apparaissent d'une teinte claire (figure 3.5a).

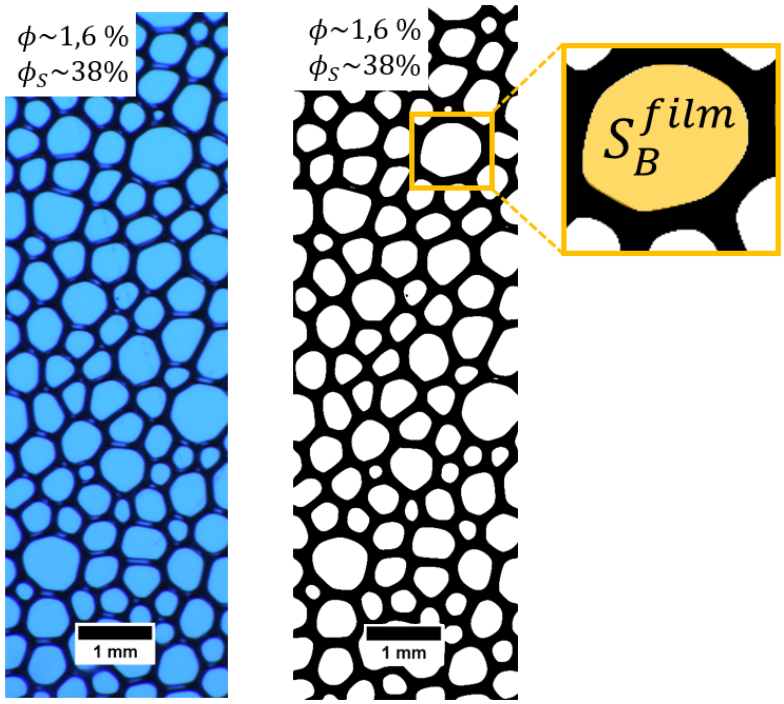


Figure 3.5 – *Exemples de photographies de bulles situées contre la paroi de la colonne (a) Photographie originale (b) Image binarisée et illustration de l'aire S_B^{film} d'un film entre une bulle et la paroi de la colonne.*

Le respect de l'angle de 45°, en particulier pour la caméra, est nécessaire pour acquérir des images permettant d'avoir des mesures correctes. Si l'angle n'est pas de 45° entre la caméra et la paroi de la colonne, les pseudo-bords de Plateau seront en effet déformés et la mesure sera donc imprécise. L'angle entre la source lumineuse et la colonne est moins sensible, car la source étant large et non directive, des rayons lumineux arriveront toujours sur la paroi avec cet angle d'incidence. Avoir un angle de 45° améliorera cependant le contraste des images.

Les images obtenues sont ensuite binarisées avec le logiciel ImageJ (figure 3.5b). La binarisation est une étape délicate puisqu'il est important de choisir un seuil qui respecte le plus fidèlement possible l'image originale, afin d'obtenir des mesures correctes. Bien que le choix du seuil soit plus précis manuellement [82], nous avons choisi d'automatiser cette tâche via les algorithmes de détection de seuil d'ImageJ,

afin de pouvoir suivre l'évolution temporelle de la mousse sur une longue durée. L'erreur est obtenue par comparaison de différents algorithmes de détection d'ImageJ.

À partir des images binarisées, il est alors possible de mesurer la surface totale S_{tot}^{film} des films liquides situés entre les bulles et la paroi de la colonne, le rayon equatorial moyen $\langle R_B^{eq} \rangle = \sqrt{\frac{\langle S_B^{film} \rangle}{\pi}}$ - avec $\langle S_B^{film} \rangle$ l'aire moyenne du film correspondant à une seule bulle-, et la polydispersité $\sigma = \frac{\sqrt{\langle (R_B^{eq})^2 \rangle - \langle R_B^{eq} \rangle^2}}{\langle R_B^{eq} \rangle}$. L'évolution de ce rayon et de la polydispersité suivent les mêmes tendances que les bulles situées dans la mousse [103, 147, 148].

3.3.2 Mesure de la fraction liquide

Plusieurs techniques expérimentales existent pour mesurer la valeur de ϕ dans une colonne de mousse. La méthode la plus répandue est la mesure de conductivité électrique ou de capacitance [149, 150]. Plus récemment, des techniques de transmission optique [151] et de rayons X [152] ont été développées. Enfin, *E.Forel et al.* ont récemment développé une nouvelle méthode pour déterminer la fraction liquide volumique ϕ à partir de la mesure de la fraction liquide surfacique ϕ_S [82, 153], définie dans la section 1.4.4.2. Dans la suite, le terme « fraction liquide » et le symbole « ϕ » désigneront toujours la fraction liquide volumique. La fraction liquide surfacique sera désignée par le symbole « ϕ_S ».

3.3.2.1 Par conductimétrie

La mesure de la fraction liquide par conductimétrie s'effectue dans une colonne dont les parois sont munies de plusieurs paires d'électrodes. Le montage expérimental utilisé a été développé avec l'aide d'Alesya Mikailovskaya durant son post-doctorat. Nous disposons ainsi d'une colonne en plexiglass dont les dimensions sont identiques à la colonne décrite dans la section 3.2, mais équipée cette fois-ci de 8 paires électrodes, réparties selon le schéma représenté sur la figure 3.6a. En mesurant la conductivité du volume de mousse situé entre les deux électrodes d'une même paire, il est possible d'obtenir une valeur locale de la fraction liquide (figure 3.6b). Une relation empirique lie en effet la conductivité électrique mesurée à la fraction liquide volumique :

$$\phi = \frac{3\Omega(1 + 11\Omega)}{1 + 25\Omega + 10\Omega} \tag{3.3}$$

avec $\Omega = \frac{\Omega_{mousse}}{\Omega_{liquide}}$, la conductivité relative de la mousse rapportée à celle de la solution moussante. L'erreur expérimentale obtenue par cette technique sur la valeur de ϕ est d'environ 5 % [149].

Bien que cette technique soit précise et très répandue, elle ne pourra pas être mise en œuvre dans nos expériences de dissolution de cuivre. Notre mousse, corrosive, peut en effet abîmer les électrodes, et la conductivité mesurée sera perturbée par la production des ions cuivre et par la présence du cylindre métallique.

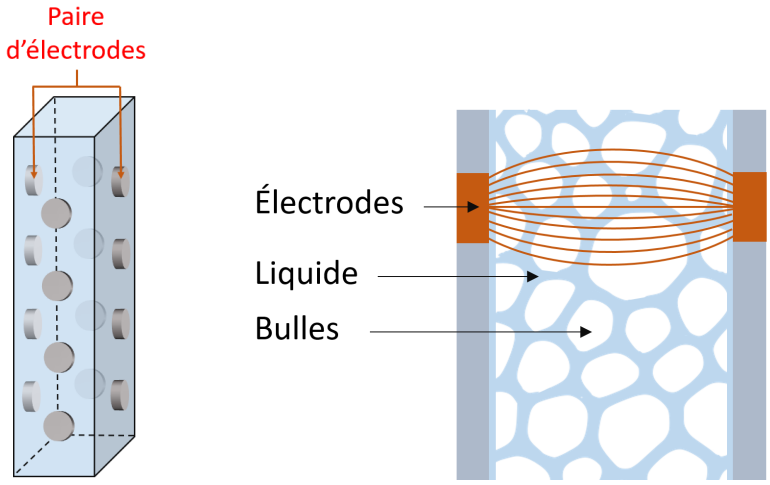


Figure 3.6 – *(a) Représentation schématique de la colonne utilisée pour les mesures de fractions liquides par conductimétrie. (b) Principe de la mesure : deux électrodes d'une même paire (placées l'une en face de l'autre) mesurent la conductivité locale du volume de mousse situé entre elles. Plus la mousse est humide et plus la conductivité mesurée sera élevée.*

Nous avons donc choisi une méthode consistant à déduire la fraction liquide à partir de photographies de la mousse. Nous avons préalablement comparé cette technique à la méthode de conductimétrie afin de s'assurer que les valeurs obtenues soient justes.

3.3.2.2 Par prise d'images

La détermination de la fraction liquide par prise d'images est basée sur la technique expérimentale utilisée pour mesurer la polydispersité. *E.Forel et al.* [82, 153] ont ensuite étendu son application afin de déterminer la fraction liquide volumique ϕ à partir de la mesure de la fraction liquide surfacique ϕ_S. On rappelle qu'il s'agit de la fraction liquide bidimensionnelle correspondant à la section occupée par le liquide, dans une coupe horizontale à travers la couche de bulle située contre la paroi de la colonne. On peut ainsi la définir comme le rapport entre l'aire des pseudo-bords de Plateau A_{PB} et l'aire totale de la mousse A_{mousse} :

$$\phi_S = \frac{A_{PB}}{A_{PB} + A_g} \tag{3.4}$$

Sur les images binarisées (figure 3.5b), la fraction liquide surfacique est ainsi déterminée en faisant le rapport entre le nombre de pixels noirs et le nombre total de pixels. En considérant la mousse comme un réseau de canaux liquides dont la longueur caractéristique est proche du rayon des bulles [94, 154], il est alors possible de relier ϕ à ϕ_S :

$$1 - \phi_s = \left(1 - \sqrt{\frac{\phi}{\phi_c}}\right)^2 \tag{3.5}$$

où ϕ_c est la fraction liquide critique, qui vaut 0,36 dans le cas d'une mousse polydisperse et 0,26 dans le cas d'une mousse ordonnée [80, 81]. On peut ainsi obtenir une valeur de ϕ à partir de la fraction liquide ϕ_S. Cette méthode présente l'avantage de ne pas avoir à sonder le cœur de la mousse et donc que la mesure ne soit pas perturbée par la présence du cylindre et des ions cuivre.

3.3.2.3 Comparaison des deux méthodes

Afin de vérifier les valeurs de fraction liquide obtenues par prise d'images avec la géométrie de notre dispositif expérimental, nous l'avons comparé aux mesures obtenues par conductivité. Nous utilisons la colonne munie d'électrodes sur laquelle a été placé un prisme à angle droit. Les mesures ont été effectuées en l'absence de cylindre métallique afin de ne pas perturber les mesures de conductivité. La solution utilisée est une solution aqueuse de Brji®O10 à 0,05 M dans laquelle a été ajoutée du sel ([NaCl]=20 mM) afin d'assurer une conductivité suffisante. Contrairement aux expériences de dissolution de cylindre de cuivre, ces solutions ne contiennent pas d'acide chlorhydrique, afin de ne pas risquer de détériorer les électrodes. La formation de la mousse et le drainage forcé ont été effectués de manière similaire au protocole décrit dans la section 3.2. Différents débits de drainage forcé ont été imposés afin d'explorer la gamme de fraction liquide utilisée pour les expériences de dissolution du cylindre de cuivre.

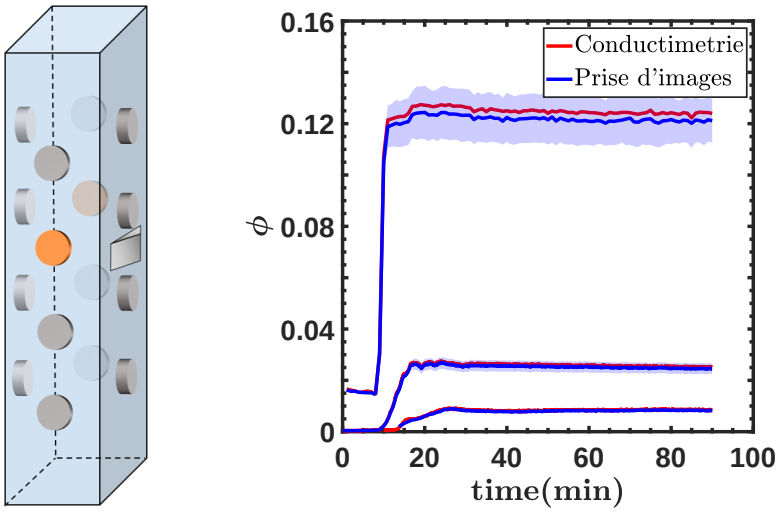


Figure 3.7 – *a) Position de la paire d'électrodes (en orange) et du prisme utilisés pour la comparaison des mesures de fractions liquides par conductimétrie et par prise d'images. b) Fractions liquides mesurées en fonction du temps pour différents débits de drainage forcé ($Q = 0.1$; 0.2 *et* $3{,}0$ ml/min*). Les courbes bleues correspondent à la fraction liquide déduite par la méthode de prise d'images. Les courbes rouges ont été obtenues à partir de la conductivité mesurée entre les deux électrodes situées à la même hauteur que le prisme.*

La figure 3.7b représente les fractions liquides mesurées en fonction du temps pour les deux méthodes de mesures. Les courbes obtenues par conductimétrie correspondent à la paire d'électrodes située à la même hauteur que le prisme (figure 3.7a)

et le drainage forcé est actionné à t=0 mins. Lorsque le front de drainage passe à la hauteur des électrodes (resp. du prisme), on observe que la fraction liquide mesurée augmente fortement avant de rester quasiment constante. Nous observons de plus un très bon accord entre les deux techniques de mesures.

Nous avons donc utilisé par la suite la méthode de prise d'images pour mesurer la fraction liquide de la mousse lors des expériences de dissolution du cuivre en drainage forcé.

3.4 Résultats expérimentaux

Grâce au protocole expérimental présenté dans la section 3.2, nous pouvons suivre la dissolution du cylindre de cuivre tout en contrôlant l'évolution de la mousse. Autrement dit, nous pourrons avoir la quantité de cuivre dissout en fonction du flux convectif des espèces chimiques en solution.

3.4.1 Structure et stabilité de la mousse

Afin d'évaluer l'évolution de la mousse au cours du temps, nous avons mesuré la fraction liquide ϕ, la surface des films S_{tot}^{film} et la polydispersité σ de la mousse pendant le drainage forcé. La figure 3.8 représente ces données pour les deux tailles de bulles étudiées, $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$ (figure 3.8a, b et c) et $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$ (figure 3.8d, e et f).

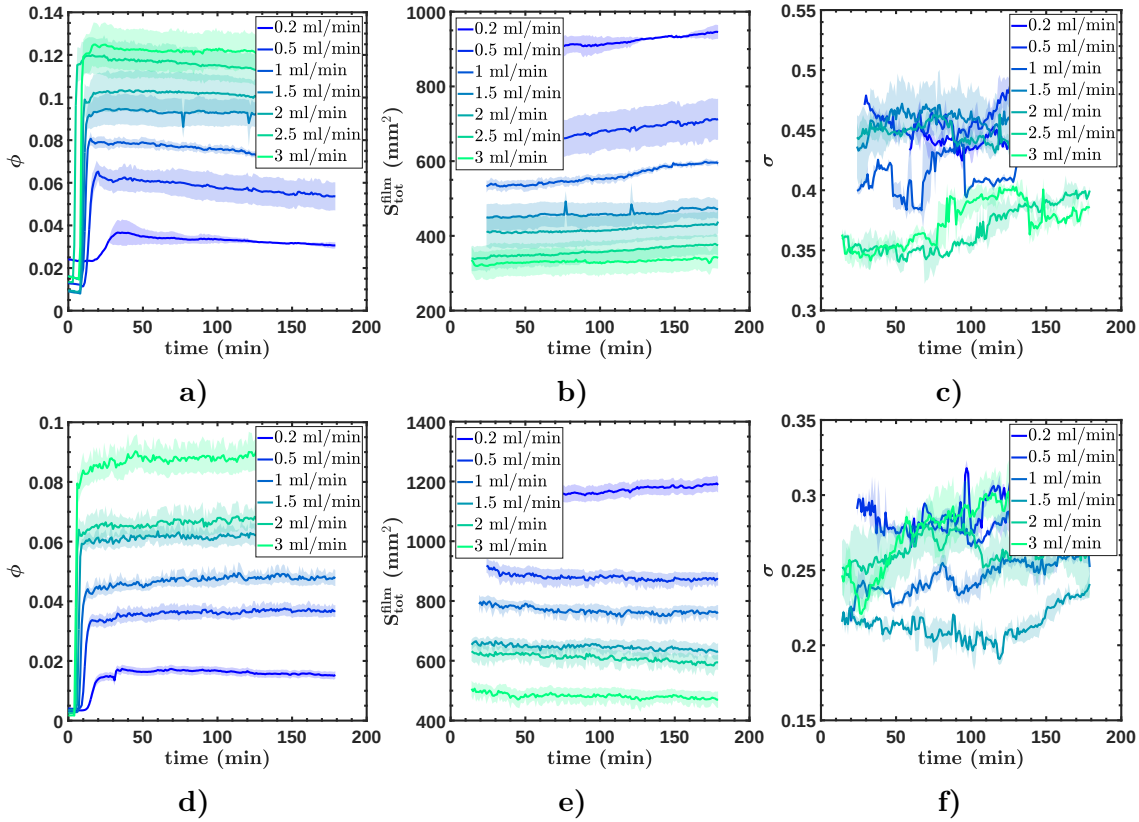


Figure 3.8 – *Évolution de la fraction liquide ϕ, de la surface des films S_{tot}^{film}, et de la polydispersité σ avec le temps pour un diamètre de bulles de $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$ (resp. (a), (b), (c)) et de $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$ (resp. (d), (e), (f)). Les courbes correspondant à la surface S_{tot}^{film} et à la polydispersité σ ont été tracées à partir du début du régime stationnaire.*

Nous pouvons observer que dans la grande majorité des cas, les paramètres mesurés évoluent peu pendant la durée du drainage forcé. Le drainage forcé empêche ainsi un assèchement de la mousse et la présence de C_6F_{14} ralentit très fortement le mûrissement. La mousse est ainsi stable pendant toute l'expérience. Dans la suite, nous prendrons alors les valeurs moyennées sur la durée du drainage forcé.

Comme attendu, la fraction liquide augmente avec le débit (figure 3.9a). Au contraire, la surface des films S_{tot}^{film} entre les bulles et la paroi de la colonne diminue avec le débit Q (figure 3.9b et 3.9c). Cette observation est cohérente avec le modèle de structure de Kelvin (section 1.4.4.3) qui indique que la surface des films entre bulles voisines diminue avec la fraction liquide. Cette tendance est due à la géométrie des bulles qui deviennent de plus en plus sphérique lorsque la fraction liquide augmente.

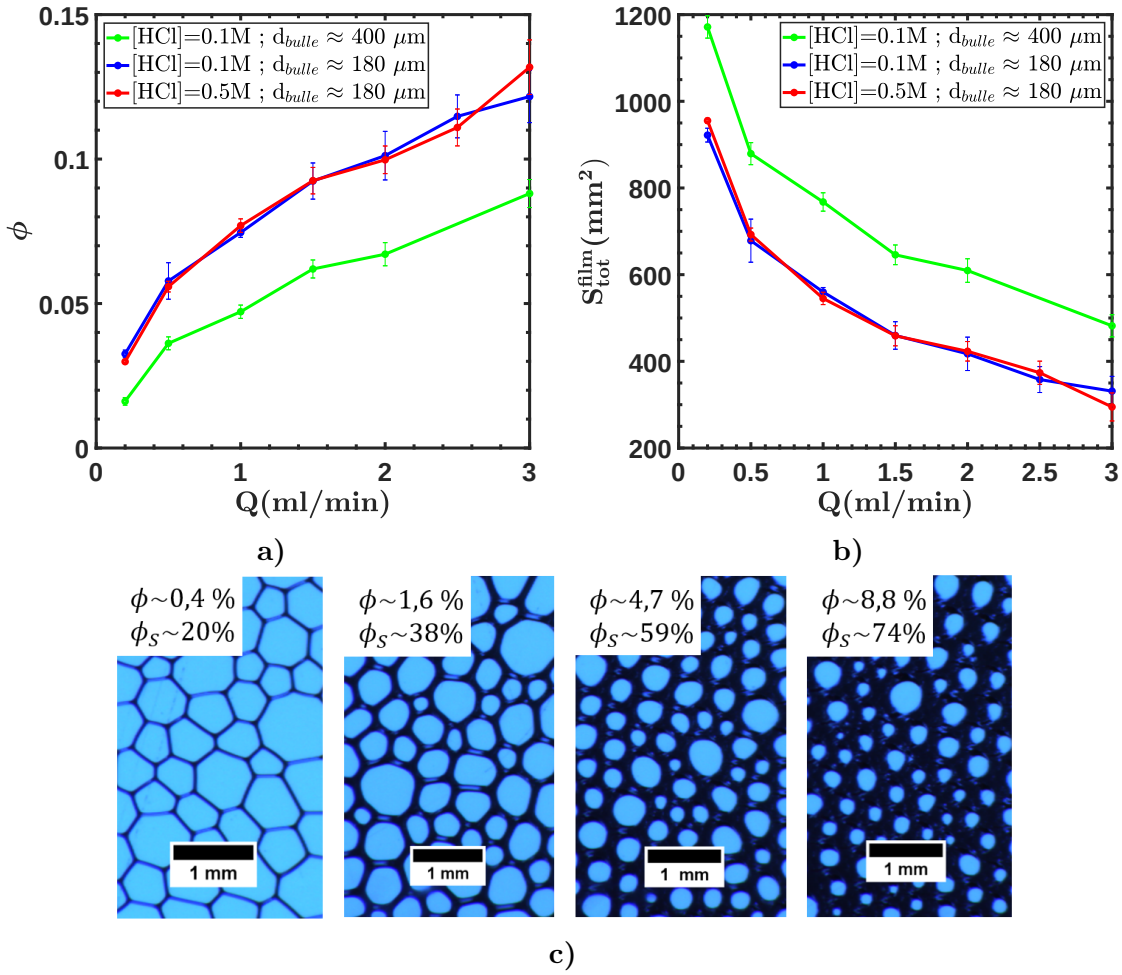


Figure 3.9 – *a) Fraction liquide ϕ des mousses en fonction du débit Q imposé. La courbe bleue correspond à une solution d'acide chlorhydrique de* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu$m*, la courbe rouge à une solution à* 0,5 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu$m*, et la courbe verte à une solution à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu$m*. b) Surface des films liquides situés entre les bulles et la paroi de la colonne en fonction du débit Q. c) Exemple de photographies de bulles situées contre la paroi de la colonne en plexiglass, pour 3 fractions liquides différentes (*0,4 %*,* 1,6 %*,* 4,7 % *et* 8,8 %*). Plus la fraction liquide est élevée et plus la surface des films entre les bulles et la paroi diminue.*

3.4.2 Masse de cuivre dissout en fonction du débit

Les graphiques représentés sur les figures 3.10a et 3.10b représentent la masse m^{exp} de cuivre dissout (différence entre la masse initiale et la masse finale du cylindre de cuivre), en fonction du débit Q de drainage forcé, et de la fraction liquide ϕ de la mousse correspondante. Le drainage libre imposé lors du protocole expérimental est responsable d'une différence de masse d'environ 2 mg, négligeable pour la quasi totalité des expériences.

Pour les 3 situations étudiées, nous observons deux régimes. Un premier régime dans lequel la masse de cuivre dissout augmente avec le débit (resp. de la fraction

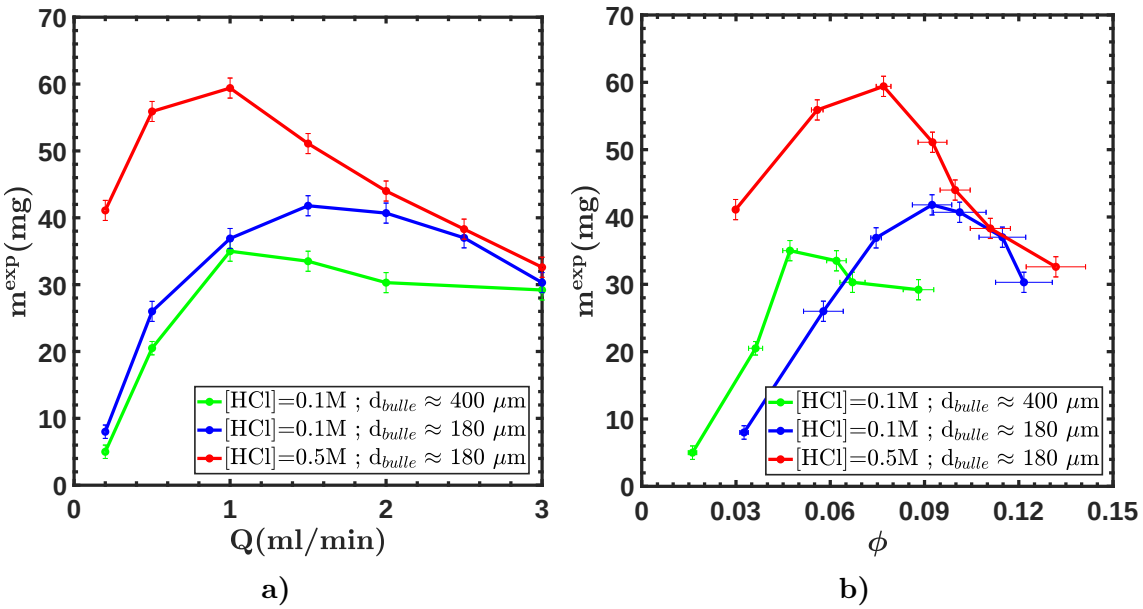


Figure 3.10 – *Masse de cuivre dissout m^{exp} en fonction du débit imposé de drainage forcé (a) et de la fraction liquide de la mousse (b), pour 3 situations différentes. La courbe bleue correspond à une solution d'acide chlorhydrique à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$*, la courbe rouge à une solution à* 0,5 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$*, et la courbe verte à une solution à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$.

liquide), suivi d'un second régime dans lequel la masse diminue. Le débit seuil Q_c (resp. ϕ_c) séparant les deux régimes semblent varier avec la concentration en acide chlorhydrique et avec la taille des bulles. Ainsi, le débit seuil Q_c devient plus faible lorsque la concentration en acide ou la taille des bulles augmente. On peut également noter qu'à une taille de bulle donnée, la concentration en acide chlorhydrique a peu d'influence dans le second régime. De plus, dans ce second régime, les bulles de diamètre $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$ donnent une masse de cuivre dissout plus faible que les bulles plus petites.

Sur la figure 3.11 – sur laquelle ont été tracées uniquement les courbes correspondant aux débits extrémaux ($Q = 0{,}2$ ml/min et $Q = 3$ ml/min) et au débit seuil Q_c pour ne pas surcharger le graphique – nous pouvons observer que la masse de cuivre dissout par unité de surface varie linéairement avec le temps. Nous pouvons donc supposer que la réaction dissolution du cylindre de cuivre est en régime stationnaire. Les ions H^+ et le dioxygène O_2 sont donc apportés à la surface du cuivre de manière régulière.

Par ailleurs, on remarque également que la vitesse de dissolution est plus rapide dans le cas des expériences effectuées avec la plaque de cuivre (cf. chapitre 2) que dans le cas des expériences de drainage forcé, y compris lorsque $Q = Q_c$. Or, une vitesse de dissolution plus faible indique une limitation liée au transport des réactifs, et non à la cinétique intrinsèque de réaction. En effet, le cas théorique pour lequel on serait limité par la cinétique de réaction correspond à la situation idéale, dans laquelle les quantités de réactifs à la surface du cuivre ne seraient jamais en défaut. Pour une même surface, la quantité de cuivre dissout par unité de temps serait

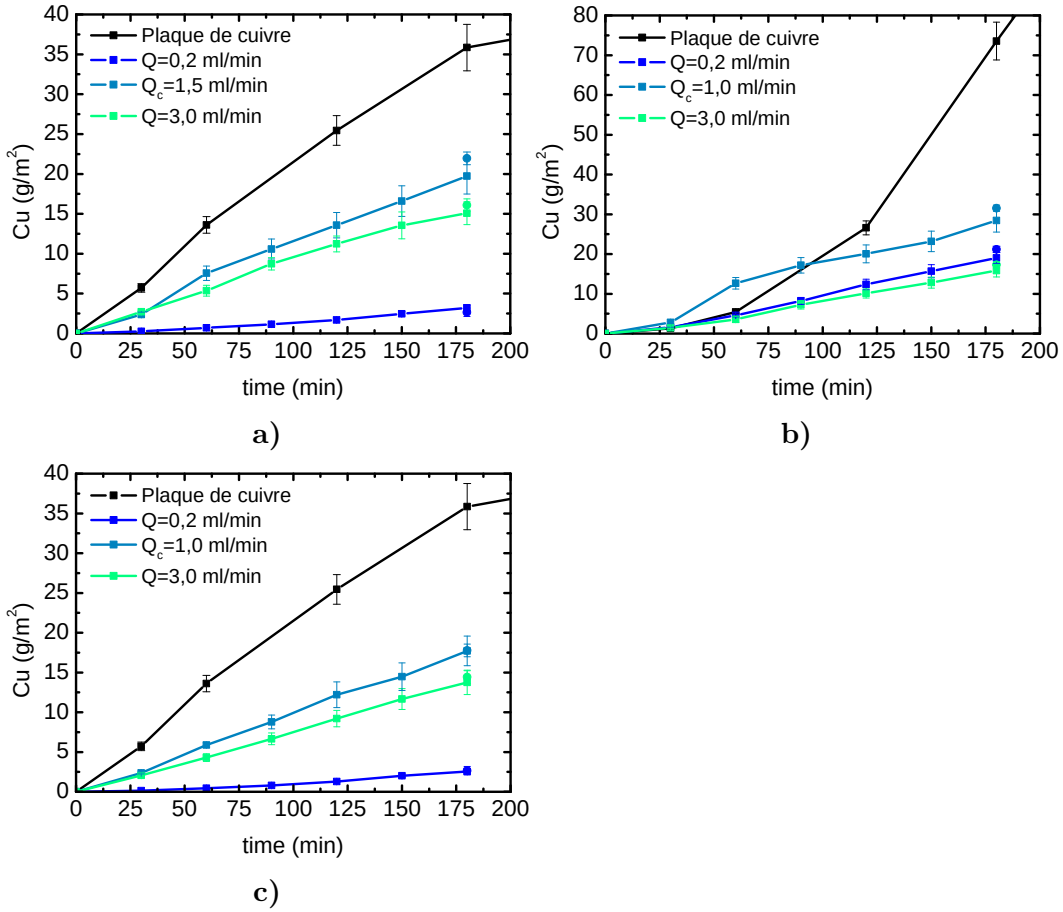
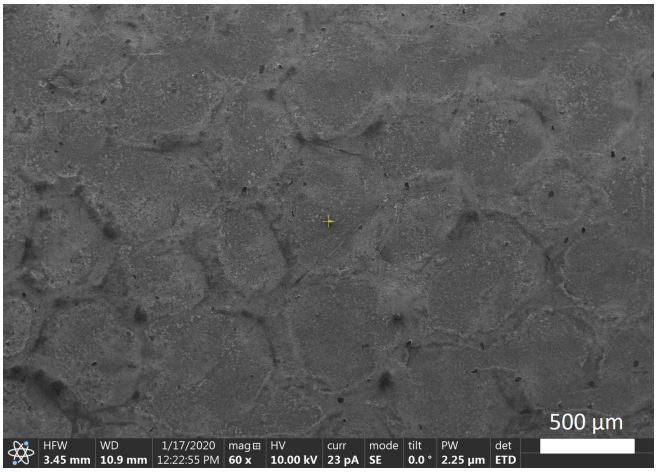


Figure 3.11 – *Comparaison de la masse de cuivre dissoute par unité de surface en fonction du temps, entre les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre et les expériences de drainage forcé a)* $[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}$ *et* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu\mathrm{m}$ *b)* $[HCl] = 0{,}5\,\mathrm{M}$ *et* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu\mathrm{m}$ *c)* $[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}$ *et* $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu\mathrm{m}$. *Les tailles de bulle indiquées correspondent aux expériences de drainage forcé.*

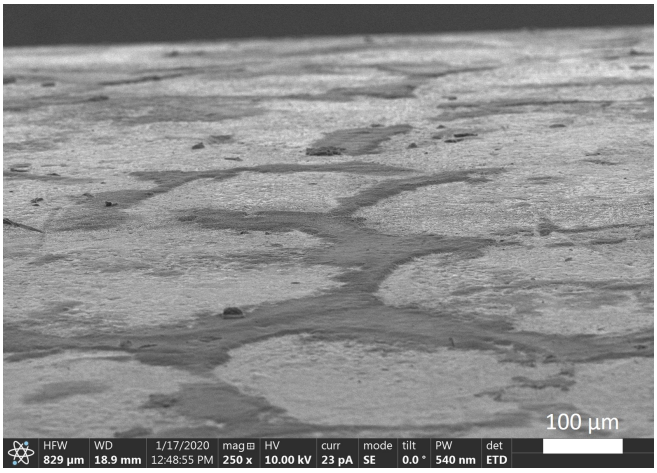
alors maximale. En conséquence, pour un même système chimique, l'existence d'une expérience ayant une vitesse de dissolution plus élevée que celles observées lors des expériences de drainage forcé, signifie que ces dernières ne sont pas limitées par la cinétique intrinsèque de la réaction. La figure 3.11 permet ainsi de conclure que les tendances observées sur la figure 3.10 sont liées au transport des ions H^+ et du dioxygène, de la mousse vers la surface du cuivre.

3.4.3 Localisation de la dissolution du cuivre

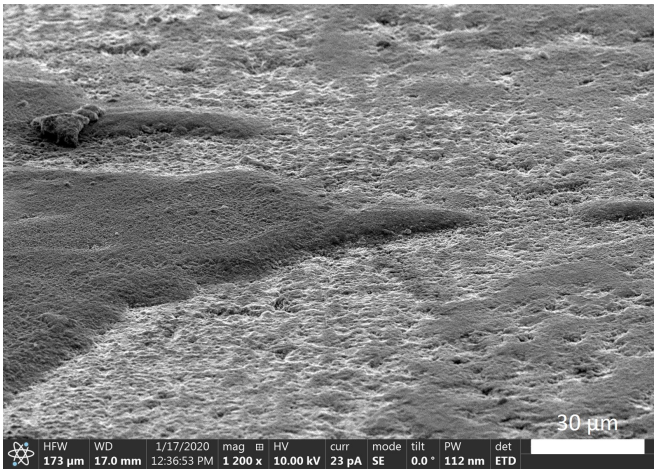
Les images MEB obtenues dans le cas du cylindre correspondant à l'expérience de drainage forcé ayant les caractéristiques suivantes $[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}$, $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu\mathrm{m}$, $Q = 0{,}2\,\mathrm{ml/min}$, sont représentés figure 3.12. On observe très distinctement l'empreinte de la mousse gravée sur la surface du cylindre.



a)



b)



c)

Figure 3.12 – *Images MEB de la surface du cylindre de cuivre après le drainage forcé, pour l'expérience ayant les caractéristiques suivantes :* $[HCl] = 0{,}1\,\mathrm{M}$, $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu\mathrm{m}$, $Q = 0{,}2\,\mathrm{ml/min}$. *a) Vue de dessus (à* $\sim 90°$ *de la surface du cylindre) b) Vue de côté c) Zoom sur zone de relief.*

Par ailleurs, les zones correspondant aux films de mouillage situés entre le cylindre et les bulles apparaissent en creux, tandis que celles correspondant aux pseudo-bords de Plateau sont en relief. Ces images indiquent donc que les films sont les zones préférentielles au niveau desquelles il y a la présence simultanée des ions H^+ et du dioxygène O_2. La figure 3.13 représente de manière schématique la raison de l'existence de ces zones préférentielles : la diffusion du dioxygène contenu dans les bulles vers la surface du cuivre est plus rapide à travers les films, qu'à travers les pseudo-bords de Plateau plus épais.

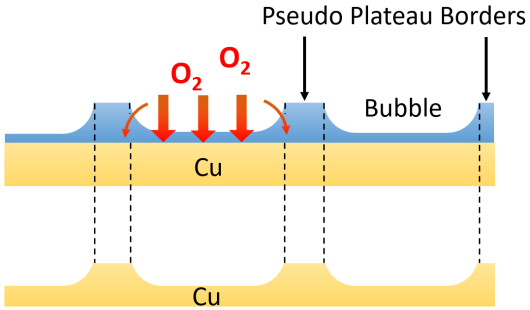


Figure 3.13 – *Représentation schématique du transfert du dioxygène de la couche de bulle située contre la paroi du cylindre vers celui-ci. La diffusion du dioxygène est plus rapide à travers les films de mouillage qu'à travers les pseudo-bords de Plateau plus épais. Le cylindre se dissout ainsi préférentiellement au niveau des films de mouillage.*

L'empreinte de la mousse n'a été observée distinctement que pour les bas débits de drainage forcé. En effet, les images de la couche de bulles située contre la paroi de la colonne montre que la mousse n'est jamais parfaitement immobile. Une mobilité sur une taille équivalente à celle d'une bulle (quelques centaines de microns), suffit à ce que des zones du cylindre couvertes initialement par un film soient par la suite recouvertes par un pseudo-bord de Plateau. Cette mobilité va ainsi homogénéiser l'épaisseur de cuivre dissout sur toute la surface du cylindre et empêcher l'empreinte de la mousse de se graver sur la surface.

3.4.4 Résumé et hypothèses

Les expériences de drainage forcé ont mis en évidence l'existence d'un débit seuil Q_c délimitant deux régimes : un premier régime dans lequel la quantité de cuivre dissout augmente avec Q, puis un second régime dans lequel cette quantité diminue. La comparaison des vitesses de dissolution observées dans les expériences de drainage forcé avec celles obtenues dans les expériences de dissolution d'une plaque de cuivre, ont permis de conclure que ces deux régimes sont limités par le transport des réactifs vers le métal. Pour que la réaction puisse continuellement s'effectuer, il est en effet nécessaire d'avoir un apport constant de réactifs, H^+ et O_2, vers le cylindre de cuivre.

Apport des ions H^+ : l'apport des ions H^+ dans le système s'effectue uniquement par l'écoulement de la solution apportée par le drainage forcé. Ainsi, plus le

débit Q augmente et plus le flux d'ions H^+ est important. Cette augmentation peut expliquer la tendance observée dans le premier régime sur la figure 3.10.

Apport de O_2 : l'apport du dioxygène possède deux contributions. La première provient du dioxygène contenu dans les bulles, qui peut se dissoudre dans les films liquides et diffuser à travers eux pour atteindre la surface du cuivre. La seconde contribution correspond au dioxygène dissout initialement dans la solution injectée lors du drainage forcé, en raison de l'équilibre de la solution avec l'air ambiant. Les images MEB présentées sur la figure 3.12 indiquent que les films de mouillage sont les zones privilégiées dans lesquelles les ions H^+ et le dioxygène O_2 sont présents simultanément. On peut ainsi supposer que la contribution du dioxygène contenu dans les bulles, qui diffuse à travers les films de mouillage, est supérieure à celle du dioxygène dissout initialement dans la solution. De plus, la surface du film entre bulles voisines, et entre les bulles et une paroi solide, diminue avec la fraction liquide et donc avec le débit imposé. Au final, le flux de dioxygène vers le cylindre de cuivre diminue avec le débit Q. Cette diminution pourrait être responsable de la tendance observée dans le second régime sur la figure 3.10.

H^+ vs O_2 : Dans le premier régime, nous pouvons ainsi supposer une situation dans laquelle le flux de dioxygène atteignant la surface du cylindre de cuivre serait plus important que celui des ions H^+. La dissolution serait alors limitée par la quantité d'ions H^+, et la masse de cuivre dissout augmenterait avec le débit Q. Au-delà d'un débit seuil Q_c, le flux de dioxygène deviendrait plus faible que celui des ions H^+. On serait alors dans une situation dans laquelle la quantité de dioxygène serait limitante, et la masse de cuivre dissout diminuerait avec Q. Afin de vérifier ces hypothèses, nous allons effectuer des lois d'échelle afin de déterminer le flux des réactifs atteignant la surface du cylindre.

3.5 Modèles en lois d'échelles

3.5.1 Estimation du flux d'ions H^+

Afin d'aborder la problématique des ions H^+ dans le premier régime, nous avons choisi d'établir une loi d'échelle, selon une approche analogue à celle de *T.Squires* [155]. Les ions H^+ sont transportés vers le bas de la colonne par un flux advectif à une vitesse moyenne u, et transversalement par un flux diffusif dont la direction est imposée par le gradient de concentration entre la surface du cuivre et le cœur de la mousse. En raison de la réaction, une zone déplétion en protons va apparaître, de taille caractéristique δ_{H^+}. Dans le cas où aucun flux advectif ne serait présent, cette zone de dépletion s'étendrait indéfiniment selon la loi $\delta_{H^+} = \sqrt{D_{H^+} t}$, avec D_{H^+} le coefficient de diffusion des ions H^+ et t le temps. La présence d'un flux convectif va arrêter la croissance de la zone de dépletion à une taille caractéristique $\delta^t_{H^+}$. En effet, tous les ions situés à une distance d du cylindre supérieure à $\delta^t_{H^+}$ seront emportés loin du cylindre par convection, avant de pouvoir atteindre sa surface par diffusion (figure 3.14). Autrement dit, ces ions parcourent la longueur L du cylindre par convection plus rapidement que la distance d par diffusion. Au contraire, les ions

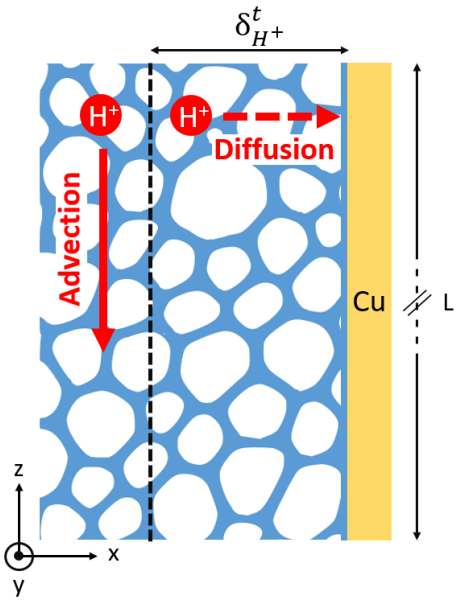


Figure 3.14 – *Illustration du transport d'ions H^+ par diffusion et par convection dans une coupe transverse de la mousse. Les ions H^+ situés à une distance du cylindre inférieure à $\delta^t_{H^+}$ peuvent atteindre sa surface par diffusion et ainsi participer à la réaction de dissolution. Les ions H^+ situés à une distance plus grande que $\delta^t_{H^+}$ sont emportés par la convection et ne peuvent pas atteindre la surface du cylindre de cuivre.*

situés à une distance d du cylindre inférieure à $\delta^t_{H^+}$ pourront atteindre la surface du cuivre.

À la distance $\delta_{H^+} = \delta^t_{H^+}$, il y a ainsi égalité du flux diffusif $J^D_{H^+}$, transportant les ions de la mousse vers le cylindre, et du flux convectif $J^C_{H^+}$, apportant de nouveaux ions n'ayant pas encore réagi. Cette égalité permet de calculer la distance $\delta^t_{H^+}$, puis le flux des ions H^+ atteignant la surface du cylindre et participant à la réaction de dissolution.

Le flux diffusif (en mol/s) des ions H^+ est donné par :

$$J^D_{H^+} = \frac{D_{H^+}\Delta C}{\delta_{H^+}} S^l_{yz} \tag{3.6}$$

avec D_{H^+} le coefficient de diffusion des ions H^+, S^l_{yz} la surface de liquide contenu dans le plan (yz) situé à une distance δ_{H^+} du cylindre, et ΔC la différence de concentration en ions H^+ entre la surface du cylindre de cuivre et la surface S^l_{yz}.

Nous considérons dans la suite que la concentration des ions à la surface S^l_{yz} est égale à la concentration $C^0_{H^+}$ de la solution moussante utilisée pour le drainage forcé. De plus, on suppose que la concentration en ions à la surface du cylindre est négligeable devant $C^0_{H^+}$. Nous avons donc $\Delta C = C^0_{H^+}$. Par ailleurs, la surface S^l_{yz} s'écrit :

$$S^l_{yz} = \underbrace{2\pi(R_{cyl} + \delta_{H^+})L}_{\substack{\text{surface totale} \\ \text{du plan (yz)}}} \phi \tag{3.7}$$

avec R_{cyl}, le rayon du cylindre de cuivre, L sa longueur, et ϕ la fraction liquide de la mousse. L'expression du flux diffusif est ainsi :

$$J^D_{H^+} \sim \frac{2D_{H^+}C^0_{H^+}}{\delta_{H^+}}\pi(R_{cyl}+\delta_{H^+})L\phi \tag{3.8}$$

Il reste désormais à exprimer le flux advectif des ions H^+ afin de pouvoir obtenir $\delta^t_{H^+}$. Le flux convectif (en mol/s) est donné par :

$$\begin{aligned} J^C_{H^+} &\approx uC^0_{H^+}S^l_{xy} \\ &\approx uC^0_{H^+}\underbrace{\left(\pi(R_{cyl}+\delta_{H^+})^2-\pi R^2_{cyl}\right)}_{\substack{\text{surface totale} \\ \text{du disque d'épaisseur } \delta_{H^+}}}\phi \end{aligned} \tag{3.9}$$

avec S^l_{xy} la surface de liquide contenu dans le disque d'épaisseur δ_{H^+} situé dans le plan (xy).

Pour $\delta_{H^+} = \delta^t_{H^+}$, l'égalité des flux donnés par les équations (3.8) et (3.9), permet d'obtenir l'expression :

$$2D(R_{cyl}+\delta^t_{H^+})L = (\delta^t_{H^+})^3 + 2(\delta^t_{H^+})^2 R_{cyl}\,u \tag{3.10}$$

En considérant $\delta^t_{H^+} \ll 2R_{cyl}$ on obtient l'équation du deuxième ordre en $\delta^t_{H^+}$:

$$2(\delta^t_{H^+})^2 R_{cyl} + \alpha\delta^t_{H^+} + \alpha R_{cyl} = 0 \quad , \quad \alpha = \frac{2D_{H^+}L}{u} \tag{3.11}$$

La résolution de cette équation donne deux racines, dont une seule est positive. En réitérant l'hypothèse $\delta^t_{H^+} \ll 2R_{cyl}$, on obtient :

$$\delta^t_{\mathrm{H}^+} \approx \sqrt{\frac{D_{H^+}L}{u}} \tag{3.12}$$

Dans cette expression, la vitesse moyenne d'écoulement du liquide à travers la mousse est donnée par l'équation (3.1). En raison de la présence du cylindre, la section S de la mousse est $S = S_{col} - \pi R^2_{cyl}$, avec S_{col} la section de la colonne de plexiglass.

En prenant $D_{H^+} = 9{,}31 \times 10^{-9}\,\mathrm{m^2/s}$ [115, 156], les valeurs de $\delta^t_{H^+}$ sont comprises entre 1,2 mm et 513 µm, toutes expériences confondues. Le rayon du cylindre étant de 1 cm, l'hypothèse $\delta^t_{H^+} \ll 2R_{cyl}$ est ainsi vérifiée.

En injectant l'équation (3.12) dans l'équation (3.9) , et en appliquant $\delta^t_{H^+} \ll 2R_{cyl}$, on obtient le flux J_{H^+} des ions H^+ pouvant atteindre la surface du cylindre :

$$J_{H^+} \approx A_{H^+}C^0_{H^+}\sqrt{Q\phi} \quad , \quad A_{H^+} = cste = 2\pi R_{cyl}\sqrt{\frac{D_{H^+}L}{S_{col}-\pi R^2_{cyl}}} \tag{3.13}$$

À partir de ce flux, nous pouvons facilement en déduire une masse théorique de cuivre dissout $m^{th}_{H^+} = \nu_{H^+/Cu}\Delta t M(Cu) J_{H^+}$:

$$m_{H^+}^{th} \approx B_{H^+} C_{H^+}^0 \sqrt{Q\phi} \tag{3.14}$$

$$B_{H^+} = cste = 2\pi R_{cyl} \sqrt{\frac{D_{H^+} L}{S_{col} - \pi R_{cyl}^2}} \nu_{H^+/Cu} \Delta t M(Cu) \tag{3.15}$$

avec $\nu_{H^+/Cu} = 2$, le rapport entre les nombres stœchiométriques des ions H^+ et Cu^{2+}, $\Delta t = 180$ mins la durée du drainage forcé, et $M(Cu) = 63{,}546$ g/mol, la masse molaire du cuivre.

La figure 3.15 représente la masse expérimentale m^{exp} de cuivre dissoute en fonction de la masse théorique $m_{H^+}^{th}$, pour la partie croissante (premier régime) des courbes représentées sur les figures 3.10a et 3.10b. La courbe pointillée représente la droite $x = y$. On observe ainsi que les 3 courbes se regroupent en une seule, indiquant que l'approche proposée semble valide quelles que soit les conditions expérimentales utilisées. Par ailleurs, on peut constater dans un premier temps un très bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques. L'éloignement progressif observé par la suite indique une transition entre le premier régime, dans lequel le flux d'ions H^+ est limitant, et le second régime, dans lequel le flux de dioxygène est supposé limitant.

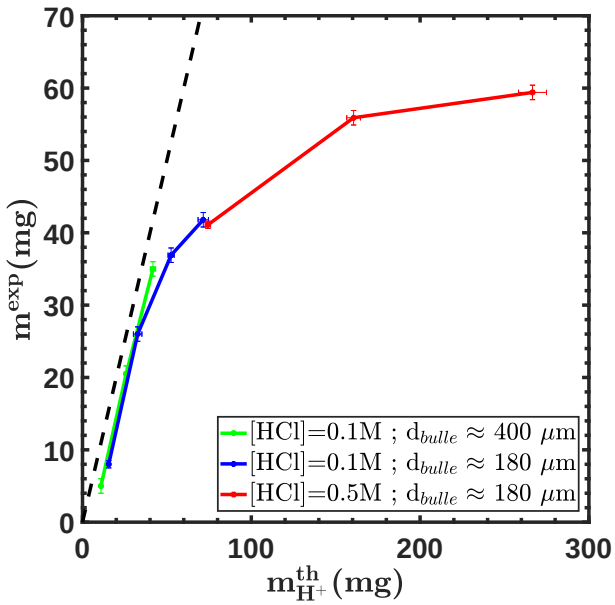


Figure 3.15 – *Masse expérimentale m^{exp} de cuivre dissout en fonction de la masse théorique $m_{H^+}^{th}$ (équation (3.15)). La courbe pointillée représente la droite $x = y$.*

3.5.2 Estimation du flux de dioxygène

3.5.2.1 Contribution du dioxygène des bulles

Considérons maintenant la contribution du dioxygène des bulles. Nous avons vu dans le chapitre 2 que l'air ambiant constitue une source de dioxygène. Dans cette partie, nous considérons alors la situation suivante :

— La mousse est monodisperse et les bulles ont toutes la même pression. Les transferts de dioxygène entre bulles sont ainsi uniquement dus à une différence de concentration engendrée par la consommation du dioxygène à la surface du cuivre.

— Le dioxygène dissout apporté par la solution injectée lors du drainage forcé n'est pas pris en compte. Nous considérons ainsi un flux de dioxygène purement diffusif.

Le dioxygène passe alors de bulles en bulles en traversant les films qui les séparent, jusqu'à atteindre la surface du cuivre. Une zone de dépletion en dioxygène va alors apparaître, d'abord au niveau des bulles situées à proximité de la surface du cylindre, représentée par la zone 1 sur la figure 3.16. Cette zone de déplétion va ensuite s'étendre indéfiniment vers le haut de la colonne de mousse (zone 2), jusqu'à atteindre l'atmosphère, qui constitue la seule source de dioxygène. On peut noter qu'en considérant un flux purement diffusif, le débit Q de drainage forcé n'intervient pas directement, mais uniquement à travers la fraction liquide ϕ.

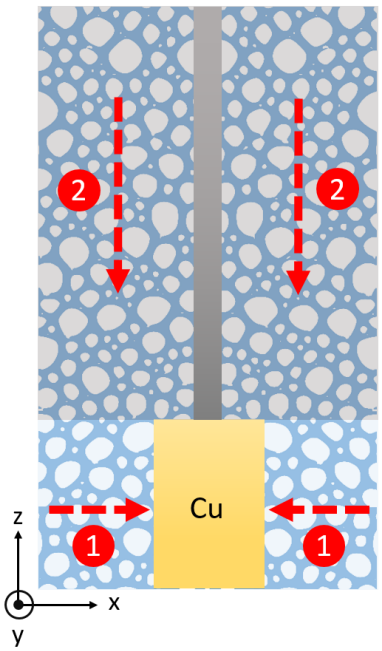


Figure 3.16 – *Représentation schématique des étapes de diffusion du dioxygène vers le cylindre de cuivre.*

Notons P_g la pression totale qui règne dans une bulle. Cette pression est la somme des pressions partielles P_i des différents gaz i présents dans la bulle :

$$P_g = P_{O_2} + P_{N_2} + P_{C_6F_{14}} = (x_{O_2} + x_{N_2} + x_{C_6F_{14}})P_g \tag{3.16}$$

avec x_i, les fractions molaires respectives des différents gaz. On considère dans la suite que $x_{C_6F_{14}} << 1$. Ainsi, à l'état initial, la fraction molaire x_{O_2} de dioxygène dans les bulles est prise égale à celle de la fraction molaire $x_{O_2}^{air}$ du dioxygène dans l'air : $x_{O_2} \approx x_{O_2}^{air} = 0,21$.

Par ailleurs, en prenant $\gamma \approx 30\,\text{mN/m}$ et $R_B \approx 100\,\mu\text{m}$, la pression de Laplace correspondante est $\frac{\gamma}{R_B} \approx 300\,\text{Pa} << P_{atm} = 10^5\,\text{Pa}$. On considère ainsi par la suite que $P_g \approx P_{atm}$.

Lorsqu'un film unique d'épaisseur h est séparé par deux bulles de fractions molaires en dioxygène $x_{O_2}^1$ et $x_{O_2}^2$ telles que $x_{O_2}^1 > x_{O_2}^2$, un flux de dioxygène de la bulle 1 vers la bulle 2 va apparaître (figure 3.17).

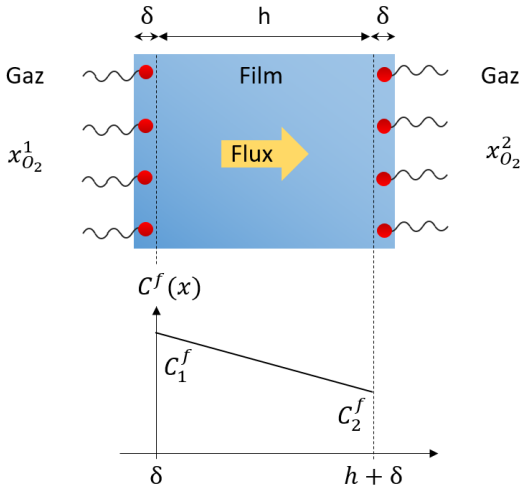


Figure 3.17 – *Représentation schématique du flux de dioxygène à travers un film d'épaisseur h situé entre deux bulles de fractions molaires en dioxygène* $x_{O_2}^1$ *et* $x_{O_2}^2$.

D'après la section 1.4.5.2, ce flux J peut s'écrire :

$$J \approx k_{film}(x_{O2}^1 - x_{O2}^2)\frac{P_{atm}}{RT} \quad , \quad k_{film} = \frac{D_{O_2}He}{h + 2\frac{D_{O_2}}{k_{ML}}} \tag{3.17}$$

avec D_{O_2}, le coefficient de diffusion du dioxygène dans l'eau, k_{film} (en m/s) la perméabilité du film, k_{ML} la perméabilité de la monocouche de tensioactifs d'épaisseur δ, He la constante de Henry (sans dimension), R la constante des gaz parfaits, et T la température.

À l'échelle de la mousse, le dioxygène passe de bulles en bulles à travers les films jusqu'à atteindre la paroi du cylindre. En considérant la mousse comme un assemblage vertical de couches de bulles, le dioxygène doit ainsi traverser un nombre N_{film} de films minces d'épaisseur h. On définit par ailleurs la surface A_{xy}^{film} comme étant la surface totale des films entre deux couches de bulles dans un plan (xy) (cf.figure 3.16). En considérant la concentration en dioxygène au niveau de la surface du cylindre très inférieure à la concentration à l'équilibre, et en négligeant la

contribution des tensioactifs à la perméabilité du film, le flux diffusif $J^D_{O_2}$ peut alors s'écrire :

$$J^D_{O_2} \approx k_m \frac{x^{atm}_{O_2} P_{atm}}{RT} A^{film}_{xy} \quad , \quad \frac{1}{k_m} = \sum_{n=1}^{N_{film}} \frac{1}{k_{film}} = \frac{hN_{film}}{D_{O_2 He}} \tag{3.18}$$

où l'on définit k_m comme une perméabilité liée la mousse.

La masse de cuivre dissout correspondante est :

$$m^{th}_{O_2} \approx \nu_{O_2/Cu} \Delta t M(Cu) k_m \frac{x^{atm}_{O_2} P_{atm}}{RT} A^{film}_{xy} \tag{3.19}$$

Expérimentalement, nous n'avons pas accès aux paramètres A^{film}_{xy}, h et N_{film}. En particulier l'épaisseur des films en écoulement dans une mousse reste une question ouverte. En imposant un écoulement sur une bulle unique de quelques millimètres, *N.Louvet* [157] mesure des épaisseurs de films entre 50 nm et 700 nm selon le débit utilisé. À l'aide d'une fibre optique, *V.Carrier* et *al.* [85] mesure quant à eux des épaisseurs pouvant atteindre 2 µm en drainage forcé sur une mousse dont le diamètre des bulles est de plusieurs millimètres.

Nous proposons ici d'estimer A^{film}_{xy} et N_{film}, puis de discuter de l'épaisseur h des films.

Estimation de $\mathbf{A^{film}_{xy}}$

Afin de déterminer la surface A^{film}_{xy}, nous considérons la structure de Kelvin présentée dans la section 1.4.4.3. Bien que celle-ci ne soit pas strictement valide dans le cas d'une mousse polydisperse dont la fraction liquide dépasse 6,3 %, cette structure a l'avantage d'avoir une géométrie très bien définie.

Notons A^{film}_{bulle} la surface des films d'une seule bulle (cellule de Kelvin). En utilisant les équations (1.26), (1.9) et (1.13), on obtient :

$$A^{film}_{bulle} = (12\sqrt{3} + 6)\left(\frac{\langle D_B \rangle}{2.78}\right)^2 (1 - 1.52\sqrt{\phi})^2 \tag{3.20}$$

L'estimation de A^{film}_{bulle} est représentée en fonction de la fraction liquide ϕ sur la figure 3.18.

Pour nous aider à nous rapprocher davantage de nos conditions expérimentales, *Andy Kraynik* ancien membre des laboratoires Sandia (Sandia National Laboratories), a effectué des simulations de mousses humides sur le logiciel Surface Evolver. Ces simulations portent sur des mousses composées de 216 bulles de volume moyen unitaire. Les mousses modélisées ont une fraction liquide ϕ située entre 4 % et 14 %, et une poydispersité σ de 36,6 % (mousse polydisperse) ou de 0 % (mousse monodisperse). Ces paramètres se situent dans la fourchette des paramètres expérimentaux explorés lors des expériences de drainage forcé. Ces simulations permettent d'avoir l'aire moyenne d'un film mince et le nombre moyen de faces que comporte une bulle. On peut ainsi en déduire l'aire moyenne A^{film}_{bulle} des films d'une bulle.

On peut observer sur la figure 3.18 que les tendances de A^{film}_{bulle} avec la fraction liquide, obtenues selon les deux approches sont similaires. En particulier, la

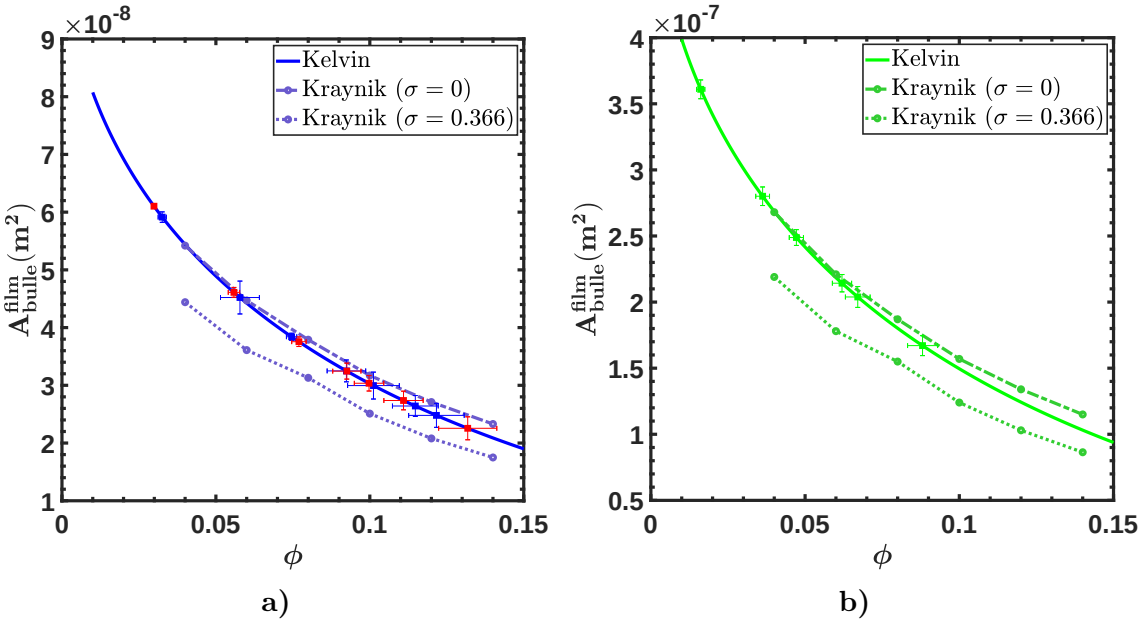


Figure 3.18 – *Surface des films présents sur une bulle, estimée en considérant une structure de Kelvin (courbes pleines), ou par modélisation (courbes pointillées) d'une mousse monodisperse ($\sigma = 0$) ou polydisperse ($\sigma = 0.036$). a) Pour un diamètre de bulles $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$ b) Pour un diamètre de bulles $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$. Les carrés bleus, rouges et verts correspondent respectivement aux expériences de drainage forcé ayant les caractérisqtiques suivantes : $[HCl] = 0{,}1\,M$, $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$; $[HCl] = 0{,}5\,M$, $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$; $[HCl] = 0{,}1\,M$, $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$. Les modélisations ont été effectuées par Andy Kraynik sur le logiciel Surface Evolver pour des mousses comportant 216 bulles.*

courbe correspondant à la modélisation d'une mousse monodisperse est très proche de celle obtenue en considérant une structure de Kelvin. Pour une mousse polydisperse ($\sigma = 0,366$), la modélisation s'éloigne d'environ 20 % des résultats obtenus via la structure de Kelvin. Ainsi, considérer la structure de Kelvin pour nos expériences ne donne certes pas des résultats exacts, mais permet d'avoir une bonne estimation des tendances.

À partir de l'estimation de A^{film}_{bulle}, on peut en déduire la surface A^{film}_{xy} des films sur une section de colonne en juxtaposant côte à côte les cellules de Kelvin. Une mousse de Kelvin présente en effet une structure cristallographique cubique centrée dont la maille est représentée sur la figure 3.19. Cette maille comporte 3 plans, chacun situés au niveau d'une couche de bulle.

Nous considérons alors que le dioxgène se dirige uniquement vers le bas, c'est-à-dire vers le cylindre. Pour traverser une maille, le dioxygène doit passer du plan 1 au plan 2, puis du plan 2 au plan 3. La surface des films à traverser pour passer du plan 1 au plan 2 est $4 * 1/8 * A^{film}_{bulle} = 1/2 * A^{film}_{bulle}$. De même, la surface des films pour passer du plan 2 au plan 3 est également $1 * 1/2 * A^{film}_{bulle} = 1/2 * A^{film}_{bulle}$. Ainsi, la surface A^{film}_{maille} des films entre deux couches de bulles sucessives dans une maille est :

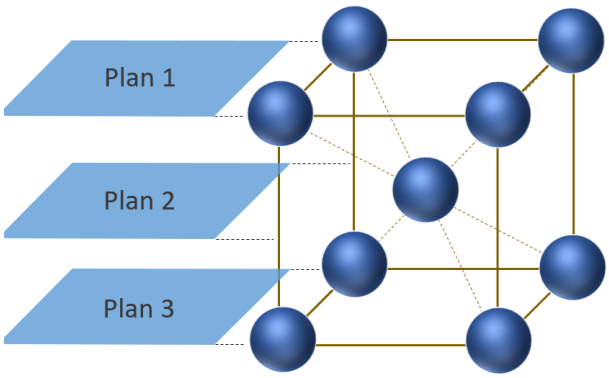


Figure 3.19 – *Représentation schématique d'une maille cubique centrée.*

$$A_{maille}^{film} = \frac{1}{2} A_{bulle}^{film} \tag{3.21}$$

Par ailleurs, le côté a d'une maille vaut :

$$a = \frac{2}{\sqrt{3}} \langle D_B \rangle \tag{3.22}$$

Le nombre de mailles pouvant être disposées côte à côte dans la colonne carrée de côté $c = 3\,\text{cm}$, traversée par la tige de rayon $r = 0{,}5\,\text{cm}$, est alors $(c^2 - \pi r^2)/a^2$. Au final, en tenant compte des équations (3.20), (3.21), et (3.22), on obtient :

$$A_{xy}^{film} = \frac{3(c^2 - \pi r^2)}{8} \frac{12\sqrt{3} + 6}{2.78^2} (1 - 1.52\sqrt{\phi})^2 \tag{3.23}$$

On peut noter que l'expression de A_{xy}^{film} est indépendante de la taille de bulle et diminue avec la fraction liquide, comme on peut l'observer sur la figure 3.20. Ce résultat est cohérent avec le second régime dans lequel la masse de cuivre dissout diminue avec la fraction liquide (resp. le débit Q). Par ailleurs, puisque A_{xy}^{film} ne dépend pas de la taille des bulles, la plus faible masse de cuivre dissout obtenue dans le second régime avec les plus grosses bulles ($\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu\text{m}$) n'est pas due à la surface A_{xy}^{film}, mais à la perméabilité k_m.

À présent, nous proposons de déterminer N_{film} via la structure de Kelvin, puis de prendre l'épaisseur h des films comme paramètre ajustable afin que la masse théorique $m_{O_2}^{th}$ de cuivre dissout (équation (3.19)) corresponde à la masse expérimentale m^{exp}.

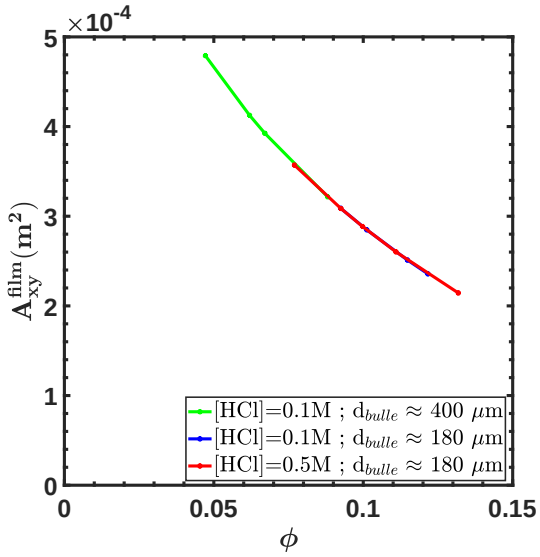


Figure 3.20 – *Surface des films sur une section de colonne de mousse. La courbe bleue correspond à une solution d'acide chlorhydrique à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$*, la courbe rouge à une solution à* 0,5 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$*, et la courbe verte à une solution à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$*.*

Estimation de N_{film} et détermination de h

Afin de déterminer le nombre de couches de films à traverser, nous considérons de nouveau la structure de Kelvin. Pour traverser une maille cubique centrée (figure 3.19), il faut passer du plan 1 au plan 2, puis du plan 2 au plan 3 : le dioxygène doit ainsi traverser $n = 2$ couches de films pour traverser une maille.

En notant H_m, la hauteur de mousse au-dessus du cylindre, le nombre total N_{film} de films à traverser est :

$$N_{film} = n\frac{H_m}{a} = \frac{h\sqrt{3}}{\langle D_B \rangle} \tag{3.24}$$

Avec $H_m = 16\,cm$, on obtient $N_{film} = 693$ pour $\langle D_B \rangle = 400\,\mu m$ et $N_{film} = 1540$ pour $\langle D_B \rangle = 180\,\mu m$.

Connaissant N_{film}, il est désormais possible de déterminer l'épaisseur h des films telle que la masse théorique $m_{O_2}^{th}$ de cuivre dissout (équation (3.19)) soit égale à la masse expérimentale m^{exp}. Cette épaisseur est représentée en fonction de la fraction liquide sur la figure 3.21.

Nous obtenons ainsi des épaisseurs de films de quelques nanomètres pour $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu m$ et d'environ 15 nm pour $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu m$. Ces valeurs sont à comparer à l'épaisseur e_{eq} d'un film mince à l'équilibre mesurée par un montage de thin film balance. Cette épaisseur est $e_{eq} = 15\,nm$ pour une très large gamme de pressions de disjonction (de 0 à 10 kPa) (cf. annexe D). Or, il est impossible d'avoir des épaisseurs de films plus faibles que cette valeur. Par ailleurs, l'épaisseur d'un film en écoulement est généralement très grande devant l'épaisseur d'un film à l'équilibre [85, 157]. Le

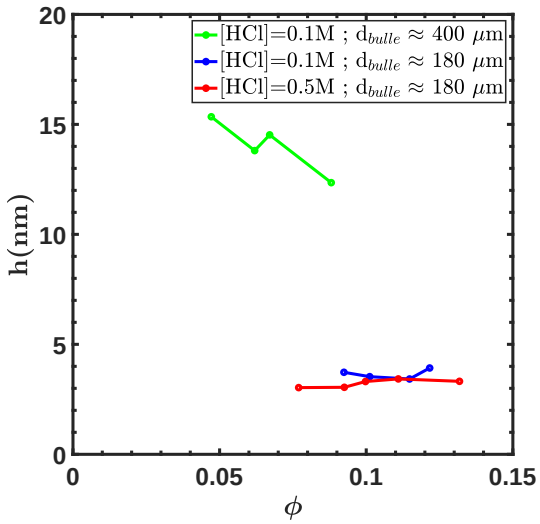


Figure 3.21 – *Épaisseur des films h en fonction la fraction liquide ϕ pour le second régime. La courbe bleue correspond à une solution d'acide chlorhydrique à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu$m*, la courbe rouge à une solution à* 0,5 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu$m*, et la courbe verte à une solution à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu$m*.*

modèle proposé et les hypothèses émises semblent ainsi ne pas être cohérents avec la présence d'un écoulement imposé par le drainage forcé. Ce décalage peut provenir de la non prise en compte du dioxygène dissout apporté par la solution injecté par drainage forcé.

3.5.2.2 Échange entre le dioxygène apporté par drainage et les bulles

La solution injectée par drainage forcé peut constituer un autre apport de dioxygène via le dioxygène dissout. En notant $C^0_{O_2}$ la concentration en dioxygène dissout dans l'eau à l'équilibre, la quantité totale $n(O_2)^{dis}_{tot} = Q\,C^0_{O_2}$ de dioxygène dissout pourrait être responsable de la dissolution d'une masse de cuivre $m^{tot}_{O_2,diss} = \nu_{O_2/Cu}\,M(Cu)\,Q\,C^0_{O_2}$. En prenant, $C^0_{O_2} = 2{,}6 \times 10^{-4}$ mol/L [113-115], on trouve que $m^{tot}_{O_2,diss}$ vaut entre 10 et 50 % de la masse expérimentale m^{exp} de cuivre dissout, toutes expériences confondues.

La quantité totale de dioxygène dissout dans le liquide drainé pourrait ainsi être responsable de la dissolution d'une quantité non négligeable de cuivre. Or, le dioxygène dissout en solution peut passer dans le gaz des bulles, puis être transféré de bulles en bulles à travers les films minces jusqu'à atteindre la surface du cuivre. La solution drainée peut ainsi être considérée comme une seconde source de dioxygène pouvant réalimenter les bulles de la mousse, en plus de l'air ambiant de l'atmosphère.

Benjamin Dollet et *Élise Lorenceau* (Laboratoire Interdisciplinaire de Physique) nous ont aidé à prendre en compte la contribution de ce flux advectif. Nous considérons la mousse comme un milieu dans lequel le dioxygène diffuse avec un coefficient de diffusion effectif $D^{O_2}_{eff} = k_{film}\langle D_B \rangle$. On revient ainsi à une situation similaire

à celle des ions H^+ dans le premier régime, dans laquelle naît une zone de déplétion de taille caractéristique $\delta^t_{O_2}$ dans la direction transverse du cylindre. On peut noter que la considération d'un coefficient de diffusion effectif impose la condition $\delta^t_{O_2} >> \langle D_B \rangle$. Nous prendrons de nouveau k_{film} comme paramètre ajustable, et nous discuterons des valeurs obtenues par rapport aux données disponibles dans la littérature.

En considérant $\delta^t_{O_2} << 2R_{cyl}$, l'expression de $\delta^t_{O_2}$ est :

$$\delta^t_{O_2} \approx \sqrt{\frac{D^{O_2}_{eff} L}{u}} \tag{3.25}$$

La surface A^{film}_{yz} des films entre deux couches de bulles, dans le plan (yz) (cf.figure 3.16) situé à la distance $\delta^t_{O_2}$ du cylindre s'écrit :

$$A^{film}_{yz} = \frac{3\pi R_{cyl} L}{4} \frac{12\sqrt{3}+6}{2.78^2} (1 - 1.52\sqrt{\phi})^2 \tag{3.26}$$

Le flux de dioxygène J_{O_2} atteignant la surface du cylindre, et la masse théorique $m^{th}_{O_2}$ de cuivre dissout correspondante peuvent s'écrire :

$$J_{O_2} \approx A^{film}_{yz} C^0_{O_2} \sqrt{\frac{k_{film} \langle D_B \rangle Q}{L\phi(S_{col} - \pi R^2_{cyl})}} \tag{3.27}$$

$$m^{th}_{O_2} \approx \nu_{O_2/Cu} \Delta t M(Cu) A^{film}_{yz} C^0_{O_2} \sqrt{\frac{k_{film} \langle D_B \rangle Q}{L\phi(S_{col} - \pi R^2_{cyl})}} \tag{3.28}$$

À partir de l'équation (3.28), nous pouvons alors déterminer la perméabilité des films k_{film}, telle que la masse théorique $m^{th}_{O_2}$ (équation 3.28) soit égale à la masse $m^{exp}_{O_2}$ dissoute expérimentalement. Cette perméabilité est représentée en fonction du débit Q et de la fraction liquide ϕ sur la figure 3.22.

Nous observons alors que les valeurs de perméabilités obtenues se situent entre 0,13 et 0,2 cm/s pour la série d'expériences $[HCl] = 0{,}1$ M, $\langle D_B \rangle \approx 400$ µm, entre 0,57 et 0,95 cm/s pour la série d'expériences $[HCl] = 0{,}1$ M, $\langle D_B \rangle \approx 180$ µm, et entre 0,86 et 1,8 cm/s pour la série d'expériences $[HCl] = 0{,}5$ M, $\langle D_B \rangle \approx 180$ µm. Dans la littérature, les valeurs de perméabilités de films minces pour le dioxygène se situe entre 0,05 et 0,6 cm/s selon les tensioactifs utilisés et les conditions expérimentales [95, 101, 158-160]. La majorité des valeurs de perméabilités obtenues sont ainsi en accord avec la gamme de perméabilités mesurées dans les travaux disponibles dans la littérature. Seules les valeurs obtenues en début de second régime pour une concentration en acide chlorhydrique de 0,5 M semblent être surestimées. Ce décalage pourrait s'expliquer par la présence d'une transition entre le premier régime, limité par le transport des ions H^+, et le second régime, limité par le transport du dioxygène.

Par ailleurs, les perméabilités k_{film} donnent des valeurs de $\delta^t_{O_2}$ entre 1,3 et 2,0 mm pour $\langle D_B \rangle \approx 180$ µm, et entre 6,6 et 2,3 mm pour $\langle D_B \rangle \approx 400$ µm. La condition $\delta^t_{O_2} >> \langle D_B \rangle$ est ainsi parfaitement respectée pour la plus petite taille de bulles.

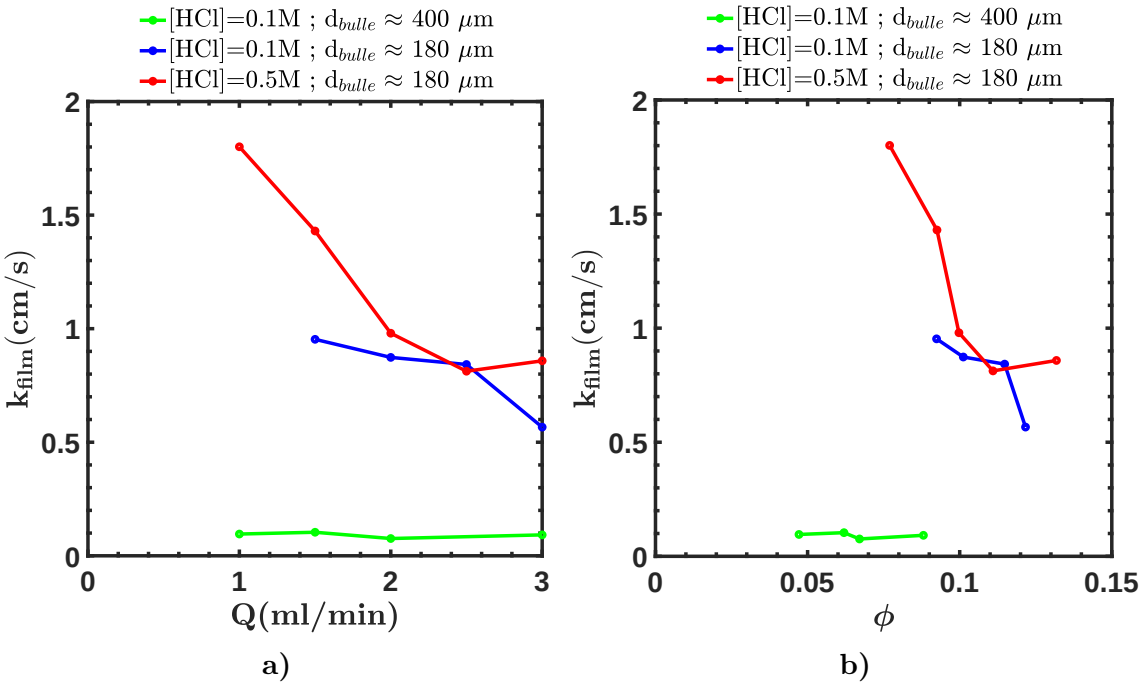


Figure 3.22 – *Perméabilité k_{film} calulée pour le second régime en fonction a) du débit Q b) de la fraction liquide ϕ. La courbe bleue correspond à une solution d'acide chlorhydrique à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu$m*, la courbe rouge à une solution à* 0,5 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu$m*, et la courbe verte à une solution à* 0,1 M *et à un diamètre de bulles* $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu$m*.*

Pour les plus grandes bulles, celle-ci pourrait être critiquée. Les valeurs de perméabilités obtenues, situées dans la gamme des perméabilités disponibles dans la littérature, semblent cependant valider l'approche proposée.

3.5.3 Conclusion

Nous avons mis en place un montage de drainage forcé dans lequel un cylindre de cuivre immobile est immergé dans la mousse, de façon à contrôler le flux advectif des espèces chimiques en solution. Pour dissoudre le cuivre, nous avons en particulier utilisé des solutions d'acide chlorhydrique, tandis que le gaz des bulles est de l'air en présence de traces de C_6F_{14}. Deux solutions en acide chlorhydrique (0,1 M et 0,5 M) et deux tailles de bulles ($\langle D_B \rangle \approx 180\,\mu$m et $\langle D_B \rangle \approx 400\,\mu$m) ont été étudiées. Après s'être assuré que la mousse restait stable pendant toute la durée de l'expérience, nous avons observé que la masse de cuivre dissout varie avec le débit de drainage forcé (resp. la fraction liquide de la mousse). Il y a ainsi deux régimes : un premier dans lequel la masse dissoute augmente avec le débit, puis un second dans lequel cette masse diminue. Le débit critique marquant le passage d'un régime à l'autre semble diminuer avec la concentration en acide et avec la taille des bulles. La quantité de cuivre pouvant être dissoute dans le premier régime est limitée par le flux d'ions H^+ atteignant la surface du métal. Plus le débit de drainage forcé est élevé, plus ce flux est important et plus la masse de cuivre dissoute est grande. L'augmentation du débit engendre également une modification de la structure de la mousse : les bulles

deviennent de plus en plus sphérique, les films voient leur surface diminuer, et leur épaisseur augmenter. En conséquence, le flux de dioxygène vers la surface diminue, ce qui provoque dans le second régime une diminution de la masse dissoute avec le débit.

Ainsi, en imposant le flux advectif de la solution et en modifiant la structure de la mousse, le débit de drainage forcé (resp. la fraction liquide de la mousse) contrôle la masse de cuivre dissout.

Conclusion et perspectives

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis en évidence les avantages des mousses pour des applications de lixiviation du cuivre. Les mousses accélèrent les cinétiques de réactions de dissolution du cuivre impliquant une phase gazeuse, tout en diminuant le volume de déchets liquides. Nous avons ensuite étudié l'influence de la structure de la mousse sur l'efficacité de la dissolution du métal.

Dans une première partie, la lecture des travaux présents dans littérature nous a permis de déterminer deux réactifs dont l'efficacité de lixiviation du cuivre est dépendante de la présence de dioxygène : l'acide chlorhydrique et l'hydroxylamine. Dans une deuxième partie, nous avons effectué des expériences de dissolution de cuivre, en agitant une plaque métallique dans une solution ou dans une mousse. En utilisant de l'air ou du diazote, nous avons confirmé pour ces deux systèmes la nécessité d'avoir du dioxygène afin de dissoudre le cuivre. Nous avons aussi mis en évidence un transfert du gaz environnant vers la solution et la mousse. Le suivi de la quantité de cuivre dissout au cours du temps par spectroscopie ICP-OES a montré que la masse dissoute augmente linéairement avec le temps pendant toute la durée des expériences. Cette évolution indique que le transport du dioxygène vers la plaque de cuivre est continu et régulier, que la plaque soit agitée en solution ou dans la mousse. Ce transport du dioxygène est cependant bien plus rapide dans la mousse en raison de la faible épaisseur équivalente de liquide à traverser. Les mousses accélèrent ainsi les cinétiques de réactions de dissolution du cuivre impliquant une phase gazeuse. Pour une durée fixe, l'utilisation d'une mousse permet alors de dissoudre davantage de cuivre, tout en réduisant le volume de déchets liquides.

Cette partie nous a amené à étudier les phénomènes de transport de réactifs dans la mousse. Cette problématique fait l'objet du troisième chapitre, dans lequel on se concentre uniquement sur les mousses contenant de l'acide chlorhydrique. Pour étudier ces phénomènes de transport, nous avons conçu un montage de drainage forcé afin de contrôler la fraction liquide et d'avoir une vitesse de front de drainage uniforme dans toute le mousse. Ce montage consiste à injecter en continu à débit constant la solution moussante au sommet d'une colonne de mousse dans laquelle est suspendu un cylindre de cuivre immobile. Plus le débit est élevé, plus la fraction liquide est grande, et plus la vitesse moyenne d'écoulement du liquide est élevée. On observe alors deux régimes : un premier régime dans lequel la masse de cuivre dissout

augmente avec le débit, puis un second régime dans lequel cette masse diminue. La valeur du débit seuil marquant le passage du premier au deuxième régime dépend par ailleurs de la concentration en acide et de la taille des bulles de la mousse. Des modèles en lois d'échelles nous ont permis de montrer que la masse dissoute dans le premier régime était limitée par le flux de protons atteignant la surface du cuivre, qui augmente avec le débit. Au contraire, la masse dissoute dans le second régime est limitée par le flux de dioxygène vers la surface métallique, qui décroît avec le débit en raison de la diminution de la surface des films liquides entre les bulles. En influençant les transports de réactifs, la fraction liquide et la taille des bulles de la mousse déterminent ainsi la quantité de cuivre pouvant être dissoute.

Afin d'approfondir la compréhension des phénomènes de transports de réactifs dans les mousses, il serait utile de pouvoir mesurer les épaisseurs de films liquides en écoulement. Ces questions d'épaisseurs restent en effet en suspens dans les travaux menés sur la physique des mousses. Afin d'apporter une réponse à cette problématique, il serait envisageable d'adapter un montage de drainage forcé sur un faisceau de neutrons. La diffusion de neutrons est en effet une technique expérimentale qui a déjà utilisée pour sonder l'épaisseur des films au sein de mousses très sèches. De plus, utiliser des tensioactifs de différentes natures permettrait d'étudier dans quelle mesure la perméabilité des monocouches de tensioactifs peut avoir une influence sur le transport du dioxygène à l'échelle de la mousse. Enfin, l'utilisation d'une mousse bambou dont les bulles sont remplies avec différentes concentrations en dioxygène pourrait permettre d'approfondir la compréhension de la diffusion d'un mélange de gaz à travers une mousse.

Plusieurs perspectives plus proches des procédés de recyclage des métaux issus de DEEEs peuvent également être envisagées. Dans ces procédés, les DEEEs sont d'abord broyés en particules de taille millimétrique ou submillimétrique. Afin de se rapprocher de l'application, une première étude sur la dissolution d'un lit de billes de cuivre par un flux de mousse a été effectuée (annexe C). Par ailleurs, dans un procédé de recyclage éventuel, les particules doivent être dispersées dans la mousse afin de maximiser la surface des broyats en contact avec elle. Les broyats étant composés de parties métalliques, plutôt hydrophiles, et de parties plastiques, plutôt hydrophobes, il sera alors nécessaire de s'assurer de la bonne mouillabilité des particules par la mousse. En envisageant un procédé continu, dans lequel la mousse serait formée en permanence dans un réacteur, il sera de plus important de prendre en compte le temps de résidence des particules. Ces dernières peuvent en effet à la fois sédimenter et être emportées par la mousse. Le temps de résidence des particules dans la mousse doit alors être optimisé de façon à ce que les métaux aient le temps d'être lixiviés, avant que les particules soit récupérées au pied ou au sommet du réacteur. Enfin, du point de vue des performances de lixiviation, l'utilisation de l'ozone peut être envisagée afin d'accélérer la dissolution du cuivre, ou encore d'attaquer les métaux précieux, notamment l'or et l'argent.

ANNEXE A

Lixiviation des métaux

Cette annexe présente de manière plus détaillée les résultats des travaux évoquées dans la section 1.2.

Les métaux usuels

Acides inorganiques

Acide nitrique HNO_3

Cu et Pb. L'acide nitrique est oxydant et il ne nécessite donc pas l'ajout d'un oxydant supplémentaire pour lixivier les métaux issus de WPCBs. Cependant, des concentrations inférieures ou égales à 1 M ne permettent pas d'atteindre un taux d'extraction en cuivre supérieur à 50 %, y compris pour des températures allant jusqu'à 80 °C [18-20]. En augmentant la concentration à 5-6 M, et en chauffant à 70-80°C, on peut alors obtenir des taux d'extraction en cuivre supérieurs à 90 %, même pour des ratios S/L très élevés, pouvant atteindre 33 %. Des conditions similaires permettent d'avoir des résultats analogues pour la dissolution du plomb [20, 21].

Sn. En revanche, l'acide nitrique est inefficace pour dissoudre l'étain, à cause de la formation d'une couche de passivation de SnO_2 [21].

Acide chlorhydrique HCl

Cu et Pb. L'acide chlorhydrique n'étant pas oxydant, il est très peu efficace pour lixivier la plupart des métaux usuels. Ainsi, des solutions à 1-3 M chauffées à 60-80°C n'arrivent pas à dissoudre plus de 33 % du cuivre, même pour de faibles ratios S/L (<1 %) [18, 21-23].

Sn. Grâce à la présence des ions Cl^-, l'acide chlorhydrique est néanmoins très efficace pour dissoudre l'étain : des solutions à 3 M chauffées à 60 °C permettent d'extraire plus de 89 % de l'étain.

Acide sulfurique H_2SO_4

Cu, Fe, Ni, Pb et Sn. L'acide sulfurique n'est pas non plus oxydant. Il apparaît ainsi inefficace pour lixivier seul de nombreux métaux, comme le cuivre, le fer, le nickel, le plomb ou l'étain [21, 22, 24].

Al. A 1 M, l'acide sulfurique arrive tout de même à lixivier l'aluminium avec un taux d'extraction de 90 % à une température de 75 °C [24].

Mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique

Le mélange de HNO_3 et de HCl sous le ratio 1 :3 est connu sous le nom d'eau régale (*Aqua Regia*). Il s'agit d'un mélange extrêment corrosif, pouvant dissoudre tous les métaux usuels et même les métaux rares ou précieux comme l'or, le platine ou le palladium [14, 22]. Son coût élevé, sa faible sélectivité et sa dangerosité représentent ses principaux inconvénients [14].

Conclusion

Excepté l'étain, l'acide nitrique concentré et chauffé permet de dissoudre efficacement la plupart des métaux usuels. Au contraire, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, même à des concentrations de plusieurs molaires, ne peuvent pas lixivier les métaux usuels. On notera cependant que l'acide chlorhydrique peut dissoudre l'étain grâce au ions chlorure.

Acides inorganiques associés avec un oxydant

Afin de combler l'absence de pouvoir oxydant de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique, plusieurs travaux mélangent ces derniers avec un oxydant.

Cas de l'acide chlorhydrique

Air. En faisant buller de l'air à un débit de 1 L/min dans 1 L de solution d'acide chlorhydrique à seulement 0,5 M, *R. Torres et al* ont résussi à dissoudre plus de 90 % du cuivre à température ambiante. Sans le bullage de l'air, ce taux d'extraction tombe à 13 % [18]. Le dioxygène O_2 contenu dans l'air va en effet se dissoudre dans la solution et jouer le rôle d'oxydant. Un bullage effectué avec un mélange dioxygène/ozone (débit massique : 175 mg/Lmin pour O_3 et 1253 mg/Lmin) dans les mêmes conditions donne un résultat final et une cinétique de dissolution similaire, malgré un potentiel standard du couple O_3/O_2 ($E^0 = 2{,}08\,V_{ESH}$) plus élevé que celui du couple O_2/H_2O ($E^0 = 1{,}23\,V_{ESH}$). La raison invoquée par les auteurs est la faible durée de vie de l'ozone en solution.

Cl_2. Générer électrochimiquement du dichlore permet de bénéficier du couple Cl_2/Cl^-. Il est alors possible de récupérer plus de 95 % du cuivre, du plomb, du zinc et de l'étain à partir d'une solution d'acide chlorhydrique à 2 M [33].

$FeCl_3$. L'ajout de $FeCl_3$ utilise les ions Fe^{3+} comme oxydant. Ces derniers peuvent par ailleurs être régénérés in situ en imposant un potentiel à une électrode. *Fogarasi et al.* ont ainsi récupéré à température ambiante, entre 80 et 99 % du cuivre, du

zinc, du fer et de l'étain présents dans des WPCBs, à partir d'une solution d'acide chlorhydrique à 0,5 M avec une concentration de $FeCl_3$ de 0,37 M [31, 32].

$SnCl_4$. La présence de $SnCl_4$ en solution permet de récupérer l'étain dans des conditions plus douces que l'acide chlorhydrique seul. Les ions Sn^{4+} vont en effet oxyder l'étain et se réduire en ions Sn^{2+}. Il est ainsi possible d'extraire la totalité de l'étain avec une concentration de seulement 0,5 M en acide et de 0,008 M en $SnCl_4$, en portant la solution à une température de 50 °C [35].

Cas de l'acide sulfurique

H_2O_2. L'ajout d'eau oxygénée H_2O_2 dans l'acide sulfurique donne une solution communément appelée *piranha*. Celle-ci a été étudiée dans de nombreux travaux concernant la lixiviation des métaux issus de WPCBs. [24-29]. Ce mélange forme en effet l'acide peroxymonosulfurique H_2SO_5 qui possède un très fort pouvoir oxydant. Ainsi, un mélange à 0,25 M en acide et à 0,2 M en eau oxygénée, chauffé à 85 °C, peut dissoudre la totalité du cuivre et du zinc, 80 % du fer, de l'aluminium et du nickel, 38 % de l'étain et même 10 % de l'argent. La concentration en eau oxygénée et la température semblent par ailleurs être les facteurs les plus importants sur l'efficacité de dissolution [14].

$Fe_2(SO_4)_3$. Comme pour l'acide chlorhydrique, il est possible d'ajouter le sel de fer correspondant dans l'acide sulfurique afin d'utiliser les ions Fe^{3+} comme oxydant. En ajoutant le sel $Fe_2(SO_4)_3$ à 0,1 M dans une solution d'acide sulfurique à 1 M, *L.Diaz et al.* ont alors extrait en moyenne, à température ambiante, 89 % du cuivre, du nickel, du fer, du zinc, du plomb et de l'étain.

$CuSO_4$ et NaCl. Les ions cuivre Cu^{2+} peuvent également être utilisés en tant qu'oxydant via le couple Cu^{2+}/Cu^{+}. Une grande quantité d'ions chlorure, apportés par du chlorure de sodium, permet de stabiliser les ions Cu^{+} et de favoriser la lixiviation des métaux grâce à la formation de chloro-complexes métalliques MCl_n^{x-n}. *E.Y.Yazici* et *H.Deveci* reportent ainsi avoir lixivié la quasi totalité du cuivre, du nickel, du fer et de l'argent, et plus de la moitié du palladium, en chauffant à 80 °C une solution d'acide sulfurique à 0,5 M, contenant 0,06 M d'ions Cu^{2+} et 1,3 M d'ions Cl^{-} [30].

Conclusion

En ajoutant des oxydants en phase liquide ou gazeuse dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, il est possible d'obtenir des taux d'extraction aussi élevés qu'avec l'acide nitrique, tout en utilisant des concentrations plus faibles.

Alternatives aux acides inorganiques

En alternative aux acides inorganiques qui peuvent avoir un impact environnemental important et endommager certains équipements, des travaux relatent l'utilisation d'acides organiques ou d'ammoniaque. Dans ce dernier cas, la lixiviation des métaux se fait en milieu basique.

Acides organiques en présence d'eau oxygénée

Citrate de sodium. *R.Torres* et *G.Lapidus* ont utilisé des solutions à 0,5 M de citrate de sodium et à 0,1 M en eau oxygénée [18]. La gamme de pH utilisable est alors limitée entre 3,5 et 7,8 afin d'éviter la formation d'espèces insolubles. A $pH = 7,5$ et à température ambiante, le taux d'extraction du cuivre contenu dans les WPCBs a atteint 75 %. Dans de telles conditions, ce procédé apparaît beaucoup moins agressif pour l'environnement et le matériel, pour une efficacité raisonnable.

CH_4SO_3. L'acide methylsulfonique CH_4SO_3 a également été utilisé avec succès en présence d'eau oxygénée. À température ambiante, des solutions à 3 M en acide et à 0,5 M en eau oxygénée peuvent lixivier la totalité du cuivre, du plomb et de l'étain [34].

Lixiviation en milieu basique

***$(NH_4)_2CO_3$* et $CuCO_3$**. Des mélanges constitués d'ammoniac à 5 M, de carbonate d'ammonium $(NH_4)_2CO_3$ à 1 M, et de carbonate de cuivre $CuCO_3$ à 0,1 M ont permis de dissoudre la totalité du cuivre à une température de 50 °C. Dans ce système, les ions cuivre Cu^{2+} jouent le rôle d'oxydant tandis que les molécules d'ammoniaque vont favoriser la dissolution en complexant les ions métalliques et en évitant leur précipitation sous forme d'oxyde ou d'hydroxyde [35].

$(NH_4)_2SO_4$ et Air. En injectant de l'air dans des solutions d'ammoniaque et de sulfate d'ammonium à 2 M portées à 35 °C, il est également possible de de dissoudre quasiment 100 % du cuivre et du zinc contenus dans des déchets électroniques [36]. C'est ici le dioxygène contenu dans l'air injecté qui permet d'oxyder les métaux.

Conclusion

Plusieurs alternatives aux acides inorganiques existent. Certaines ont une efficacité comparable, mais leurs coûts sont souvent plus élevés.

Les métaux précieux

Eau régale

L'eau régale est un mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique concentrés en proportion 1 :3. L'acide nitrique est alors l'oxydant tandis que les ions chlorure forment des complexes avec les ions métalliques. L'eau régale est très efficace pour lixivier les métaux précieux [37] mais son utilisation se limite au laboratoire, en raison de l'équipement spécifique nécessaire et des déchets engendrés très difficiles à retraiter [14].

Cyanure

Les sels de cyanure (KCN, NaCN) sont utilisés depuis plus de 100 ans pour récupérer l'or dans les minerais. Leur utilisation a ainsi été élargie à la lixiviation des WPCBs. La meilleure efficacité de dissolution est obtenue pour des valeurs de pH autour de 10. Dans ce système, l'oxydant est le dioxygène dissout en solution, tandis que les ions cyanure CN^- vont complexer les ions métalliques. Des solutions de cyanure à une concentration inférieure à 0,1 M et portées à pH 9-11 par ajout de soude, permettent de lixivier à température ambiante plus de 95 % de l'or et de l'argent contenus dans les WPCBs [37, 38].

Thiocarbamide

Bien qu'il soit cancérogène, le thiocarbamide $SC(NH_2)_2$, aussi appelé *thiourée*, présente une toxicité moindre que les sels de cyanure. Il est cependant plus onéreux et chimiquement moins stable que ces derniers [161]. Comme les ions cyanure, les molécules de thiocarbamide vont s'associer avec les ions métalliques pour former des complexes. Afin de dissoudre l'or, les solutions de thiocarbamide sont alors souvent acidifiées et associées à des ions Fe^{3+} qui vont jouer le rôle d'oxydant. Des mélanges de thiocarbamide, d'acide sulfurique et de sufate de fer, à des concentrations respectives inférieures à 0,05 M, 1 M et 0,02 M peuvent dissoudre à température ambiante 90 % de l'or et 80 % de l'argent, à condition d'avoir des ratios S/L inférieurs à 1 % [43-46].

Thiosulfate

Deux types de thiosulfate sont communément utilisés : le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, et le thiosulfate d'ammonium $(NH_4)_2S_2O_3$. Ils sont peu toxiques et ils sont stables pour des pH voisins de 10. Leur principal inconvénient est la grande consommation de réactifs pendant la lixiviation, qui engendre un coût élevé. Les sytèmes basés sur les thiosulfates ne sont ainsi pas économiquement rentables [161]. Comme pour les systèmes précédents, les thiosulfates vont former des complexes métalliques. L'oxydant est fréquemment l'ion cuivre Cu^{2+} apporté par l'ajout de sulfate de cuivre [14]. Des solutions de thiosulfate d'ammonium à 0,5 M, ajustées à pH 9-10 par ajout d'ammoniaque et contenant du sulfate de cuivre à 0,5 M, peuvent lixivier la quasi totalité de l'or et plus de 90 % de l'argent [39-42].

Halogénures

Les halogénures étudiés sont les chlorure, bromure et iodure, associés avec leurs oxydants respectifs, le dichlore, le dibrome et le diiode. Leur avantage est leur grande vitesse d'extraction mais ils sont toxiques et cancérogènes et ils peuvent nécessiter des équipements spécifiques, en particulier pour le chlore et le brome. Le couple I_2/I^- est ainsi celui qui a été le plus étudié. En utilisant des solutions de iodure à 3 % en masse ($n(I_2)$:$n(I^-)$=1 :10), on peut lixivier plus de 95 % de l'or et 90 % de l'argent [47, 48].

Conclusion

De nombreuses techniques d'hydrométallurgie ont été étudiées. La plupart de ces méthodes présente de très bon taux d'extraction. Malheureusement, elles ont toutes de nombreux inconvénients, comme la toxicité des lixiviants utilisés, la nécessité d'avoir un équipement spécifique, ou le coût élevé du procédé.

ANNEXE B

Détermination de δ^t (équation de diffusion-advection-réaction)

Dans la section 3.5.1, nous avons estimé la distance $\delta^t_{H^+}$ en égalisant les flux diffusif et convectif des ions H^+ selon une approche similaire à *T.M.Squires* [155]. Nous pouvons retrouver cette distance à partir de l'équation générale de diffusion-advection-réaction pour une espèce i quelconque :

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \underbrace{\mathbf{u}.\nabla C_i}_{\text{convection}} = \underbrace{D_i \Delta C_i}_{\text{diffusion}} + \underbrace{R_i}_{\text{reaction}} \tag{B.1}$$

avec t le temps, T la température, $\mathbf{u}$ la vitesse du fluide transportant l'espèce i, D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i et et C_i sa concentration. Le terme R_i est le nombre de moles l'espèce i produites ou consommées par unité de temps et par unité de volume.

Dans notre expérience de drainage forcé en régime stationnaire, nous avons $\frac{\partial C_i}{\partial t} = 0$. De plus, la consommation des ions H^+ et du dioxygène O_2 se fait uniquement à la surface du cylindre de cuivre, et non dans un volume donné. Nous avons donc $R_i = 0$. On retrouve ainsi l'égalité du terme diffusif et du terme convectif :

$$\mathbf{u}.\nabla C_i = D_i \Delta C_i \tag{B.2}$$

L'hypothèse $\delta^t_i \ll 2R_{cyl}$ émise dans la section 3.5.1 revient à considérer la surface du cylindre comme étant plane. On a alors :

$$\begin{aligned} \Delta C_i &= \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \\ &\sim \frac{C_i^0}{L^2} + \frac{C_i^0}{\delta_i^2} + \frac{C_i^0}{2\pi R_{cyl}^2} \\ &\sim \frac{C_i^0}{\delta_i^2} \end{aligned} \tag{B.3}$$

Par ailleurs, en supposant que la vitesse moyenne u d'écoulement du liquide à travers la mousse possède uniquement la composante selon z, on a :

$$u.\nabla C_i \sim u\frac{C_i^0}{L} \tag{B.4}$$

L'égalité (B.2) donne alors directement l'expression de δ_i^t :

$$\delta_i^t \sim \sqrt{\frac{D_i L}{u_{front}}} \tag{B.5}$$

ANNEXE C

Dissolution de particules de cuivre

Afin de récupérer le métaux contenus dans les DEEEs, ces derniers sont d'abord broyés. Pour s'approcher d'un éventuel procédé industriel, nous avons effectué des expériences préliminaires de dissolution de particules de cuivre. Le principe de l'expérience consiste à faire passer un flux de mousse dans un lit de particules de cuivre.

Montage expérimental et protocole

Le montage expérimental est représenté sur la figure C.1. Il est constitué de deux colonnes cylindriques en verre, fournies par les ateliers Cloup. La mousse est formée dans la première colonne puis elle est évacuée à travers la seconde en passant dans le lit de particules de cuivre. Les deux colonnes sont reliées entre elles par un tuyau TYGON® et des adaptateurs en verre fixés sur leurs cols rodés.

Première colonne et formation de la mousse

La première colonne a une hauteur de 20 cm et un diamètre de 3 cm. Un verre poreux est soudé au pied de cette colonne. Elle possède également deux entrées : une première, parallèle à la colonne, située sous le verre poreux, et une seconde, perpendiculaire à la colonne située au-dessus du verre poreux. La mousse est formée en continu en injectant de l'air via la première entrée et la solution moussante ([Brij®O10]=0,05 M, [HCl]=0,1 M) via la seconde entrée. L'air est injecté à une pression constante P_0 grâce à un contrôleur de pression microfluidique (Fluigent Flow EZ), tandis que le débit Q de solution moussante est contrôlé à l'aide d'un pousse-seringue. L'injection continue de gaz et de liquide provoque un flux continu de mousse vers la seconde colonne.

Deuxième colonne et particules de cuivre

La seconde colonne a une hauteur de 20 cm et un diamètre de 1 cm. Elle possède également un verre poreux, sur lequel sont déposés 10 g de particules de cuivre dont la taille caractéristique est de 700 µm. La mousse traverse ainsi le lit de particules puis le verre poreux avant d'être récupérée dans un récipient.

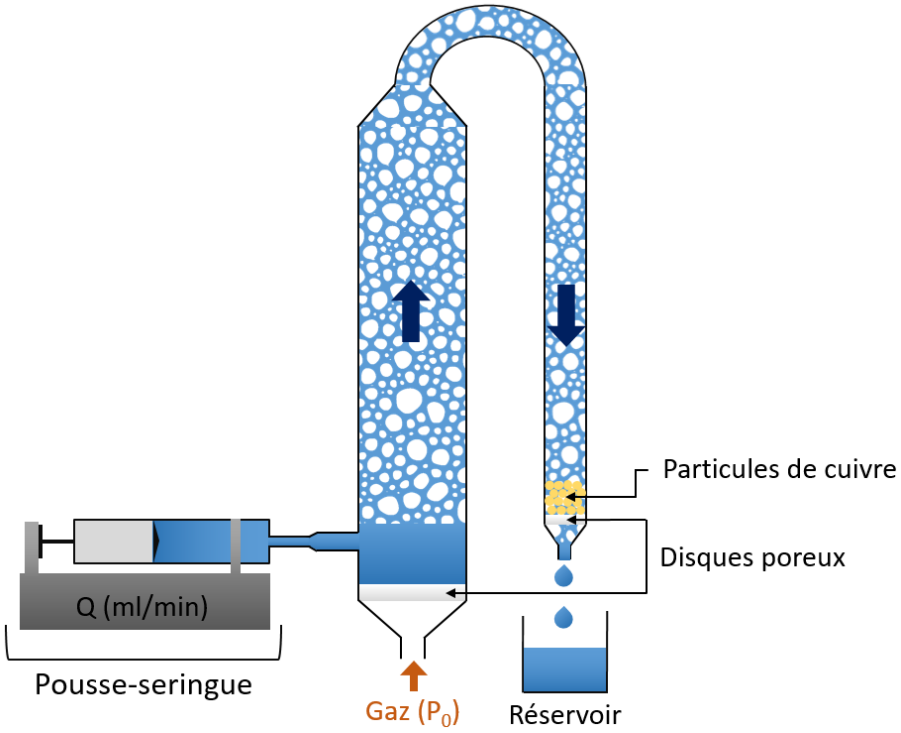


Figure C.1 – *Représentation schématique du montage expérimental de drainage forcé utilisé pour dissoudre des particules de cuivre grâce à un flux de mousse.*

Protocole opératoire

La pression de l'air injecté est maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience tandis que le débit Q de solution moussante est régulièrement modifié. En effet, en maintenant une pression d'air et un débit Q de solution constants, le flux de mousse résultant est très irrégulier et des bouchons de gaz, sans mousse, peuvent alors apparaître. Le débit Q est ainsi modifié toutes les 20 à 40 minutes afin de conserver un flux de mousse. À chaque changement de débit Q, le volume total de solution récupérée dans le réservoir est mesuré, et un échantillon y est prélevé puis analysé par spectroscopie ICP-OES afin d'obtenir la concentration en ions cuivre. On peut noter que le montage proposé ici ne permet pas de faire varier le débit de mousse à travers les particules indépendamment de la fraction liquide, ni de mesurer ces deux paramètres.

Résultats et interprétation

Notons t_i l'instant auquel un changement de débit intervient. À chaque instant t_i est ainsi mesuré le volume V_i de solution dans le récipient en sortie. Dans ce volume, la concentration en ions cuivre mesurée par spectroscopie ICP-OES est notée C_i. La masse de cuivre dissout par unité de temps J_i, moyennée entre les instants t_i et t_{i-1}, est alors :

$$J_i = \frac{(C_i V_i - C_{i-1} V_{i-1}) M(Cu)}{t_i - t_{i-1}} \tag{C.1}$$

Avec $M(Cu) = 63{,}546\,\mathrm{g/mol}$ la masse molaire du cuivre. De même, le débit F_i de solution récupérée en sortie, moyenné entre les instants t_i et t_{i-1} est :

$$F_i = \frac{V_i - V_{i-1}}{t_i - t_{i-1}} \tag{C.2}$$

Le volume de solution récupérée entre deux instants successifs, et donc le débit F_i, dépend à la fois du débit de flux de mousse passant à travers les particules, et de la fraction liquide de la mousse. Nous pouvons néanmoins tracer J_i en fonction de F_i (figure C.2).

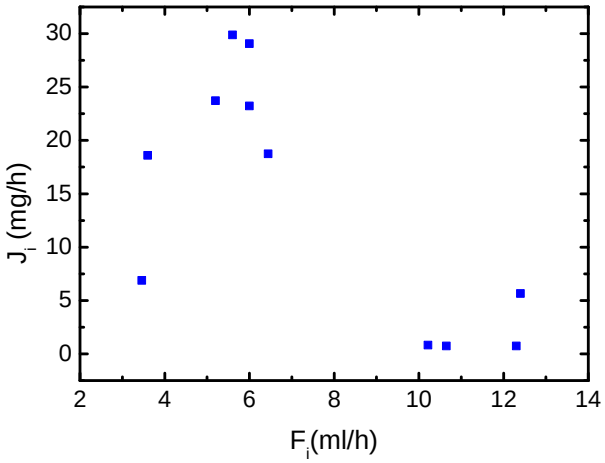


Figure C.2 – *Masse moyenne de cuivre dissout par unité de temps (mg/h) en fonction du débit de solution récupérée en sortie du montage (ml/h).*

Nous pouvons observer la présence d'un maximum en fonction du débit de solution récupérée. Ce maximum peut dépendre du débit du flux de mousse arrivant sur les particules et de la fraction liquide de la mousse, qui sont ici dépendants l'un de l'autre. Nous pouvons interpréter ce résultat de la façon suivante. Si le débit du flux de mousse / la fraction liquide est faible, alors la quantité d'acide n'est pas suffisante pour dissoudre une grande quantité de cuivre. Au contraire, si le débit du flux de mousse / la fraction liquide est trop élevé, alors le transfert de dioxygène des bulles vers la mousse ne peut pas se faire efficacement. Au final, on retrouve ainsi deux régimes, de manière analogue aux résultats obtenus lors des expériences de drainage forcé présentées dans le chapitre 3.

Afin de vérifier ces hypothèses, il faudrait développer un montage expérimental permettant de décorréler la fraction liquide de la mousse et son débit à travers les particules.

ANNEXE D

Thin Film Balance

L'épaisseur d'un film mince peut être mesurée à l'aide d'un montage de « thin film balance » dont une représentation schématique est présentée sur la figure D.1. Cette méthode consiste à fixer la pression P_g du gaz à l'extérieur du film, et la pression P_l du liquide à l'intérieur. La différence entre ces deux pressions est égale à la pression de disjonction Π_d (cf.section 1.4.3) : $\Pi_d = P_g - P_l$. Par interférométrie, il est alors possible de mesurer l'épaisseur h du film mince. Il est ainsi possible de déterminer l'isotherme de pression de disjonction $\Pi_d = f(h)$.

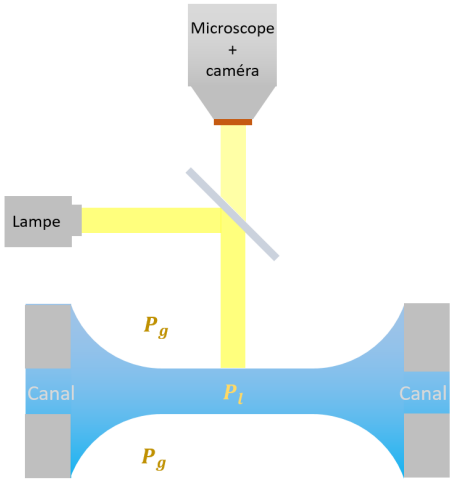


Figure D.1 – *Principe d'un montage expérimental de « thin film balance ». Les pressions P_g et P_l à l'extérieur du film sont fixées, et l'épaisseur du film est mesurée par interférométrie.*

L'isotherme correspondant à une solution de Brij®O10 à 0,05 M, présentée sur la figure D.2, a été réalisée par l'équipe de Jan Vermant à l'ETH Zürich. On observe ainsi que l'épaisseur du film à l'équilibre est environ de 15 nm sur une plage de pression de disjonction de 0 à 10 kPa.

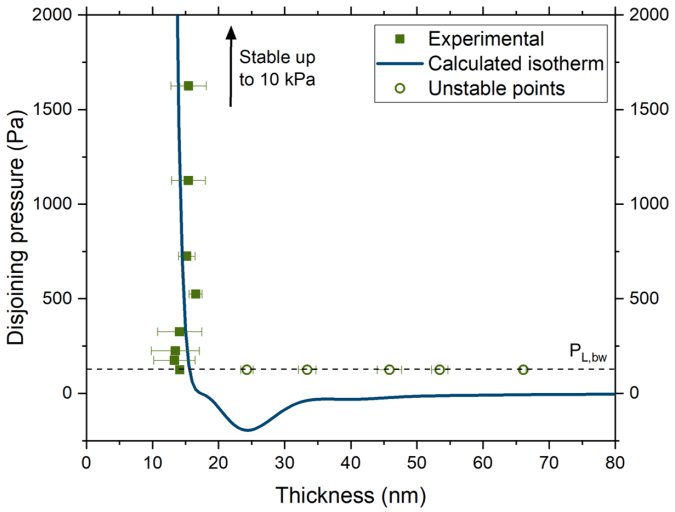


Figure D.2 – *Isotherme de pression de disjonction pour une solution de Brij®O10 à* 0,05 M. *Ces travaux ont été réalisés dans l'équipe de Jan Vermant à l'ETH Zürich.*

Bibliographie

[1] *Journal officiel de l'Union européenne* **2003** (cf. p. 4).

[2] M. Kaya, *Waste Management* **2016**, *57*, 64-90 (cf. p. 4, 5, 7).

[3] C. Baldé, F Wang, R Kuehr, J Huisman, *IAS-SCYCLE* **2014** (cf. p. 4).

[4] C. Baldé, V Forti, R Kuehr, P Stegmann, *International Telecommunication Union (ITU) & Solid Waste Association (ISWA)* **2017** (cf. p. 4).

[5] C. Hagelüken, *World of Metallurgy* **2006**, 11 (cf. p. 4).

[6] Y. Zhou, K. Qiu, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *175*, 823-828 (cf. p. 4).

[7] Z. Sun, H. Cao, Y. Xiao, J. Sietsma, W. Jin, H. Agterhuis, Y. Yang, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 21-40 (cf. p. 5).

[8] Note de Position Sur La Criticité Des Métaux Pour l'économie Française, rapp. tech., Comité pour les métaux stratégiques, **2018** (cf. p. 5).

[9] Where Does the Gold in My Wedding Ring Come From ? (Cf. p. 5).

[10] H. Duan, K. Hou, J. Li, X. Zhu, *Journal of Environmental Management* **2011**, *92*, 392-399 (cf. p. 6).

[11] K. Zhang, J. L. Schnoor, E. Y. Zeng, *Environmental Science & Technology* **2012**, *46*, 10861-10867 (cf. p. 6).

[12] P. Chancerel, C. E. Meskers, C. HagelÃ$\frac{1}{4}$ken, V. S. Rotter, *Journal of Industrial Ecology* **2009**, *13*, 791-810 (cf. p. 6).

[13] J. Wang, Z. Xu, *Environmental Science & Technology* **2015**, *49*, 721-733 (cf. p. 6).

[14] M. Kaya, *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies*, Springer International Publishing, Cham, **2019** (cf. p. 6, 9, 58, 106, 107, 109).

[15] M. Sarvar, M. M. Salarirad, M. A. Shabani, *Waste Management* **2015**, *45*, 246-257 (cf. p. 7).

[16] J. Guo, B. Cao, J. Guo, Z. Xu, *Environmental Science & Technology* **2008**, *42*, 5267-5271 (cf. p. 7).

[17] I. O. Ogunniyi, M. K. G. Vermaak, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* **2009**, *30*, 101-121 (cf. p. 7).

[18] R. Torres, G. T. Lapidus, *Waste Management* **2016**, *57*, 131-139 (cf. p. 9, 53, 105, 106, 108).

[19] A. D. Bas, H. Deveci, E. Y. Yazici, *Separation and Purification Technology* **2014**, *130*, 151-159 (cf. p. 9, 105).

[20] A. Mecucci, K. Scott, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **2002**, *77*, 449-457 (cf. p. 9, 105).

[21] M. K. Jha, A. Kumari, P. K. Choubey, J.-c. Lee, V. Kumar, J. Jeong, *Hydrometallurgy* **2012**, *121-124*, 28-34 (cf. p. 9, 105, 106).

[22] L. A. Castro, A. H. Martins, *Brazilian Journal of Chemical Engineering* **2009**, *26*, 649-657 (cf. p. 9, 105, 106).

[23] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *183*, 866-873 (cf. p. 9, 105).

[24] F. P. Silvas, M. M. Jiménez Correa, M. P. Caldas, V. T. de Moraes, D. C. Espinosa, J. A. Tenório, *Waste Management* **2015**, *46*, 503-510 (cf. p. 9, 106, 107).

[25] C. J. Oh, S. O. Lee, H. S. Yang, T. J. Ha, M. J. Kim, *Journal of the Air & Waste Management Association* **2003**, *53*, 897-902 (cf. p. 9, 107).

[26] I. Birloaga, I. De Michelis, F. Ferella, M. Buzatu, F. Vegliò, *Waste Management* **2013**, *33*, 935-941 (cf. p. 9, 107).

[27] E. Y. Yazici, A. D. Bas, H. Deveci, **2014**, DOI 10.13140/2.1.2909.7929 (cf. p. 9, 107).

[28] A. Behnamfard, M. M. Salarirad, F. Veglio, *Waste Management* **2013**, *33*, 2354-2363 (cf. p. 9, 107).

[29] C. Calgaro, D. Schlemmer, M. da Silva, E. Maziero, E. Tanabe, D. Bertuol, *Waste Management* **2015**, *45*, 289-297 (cf. p. 9, 107).

[30] E. Yazici, H. Deveci, *Hydrometallurgy* **2013**, *139*, 30-38 (cf. p. 9, 107).

[31] S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, P. Ilea, Á. Imre-Lucaci, *Journal of Cleaner Production* **2013**, *54*, 264-269 (cf. p. 9, 107).

[32] S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, A. Egedy, Á. Imre-Lucaci, P. Ilea, *Waste Management* **2015**, *40*, 136-143 (cf. p. 9, 107).

[33] E.-y. Kim, M.-s. Kim, J.-c. Lee, J. Jeong, B. Pandey, *Hydrometallurgy* **2011**, *107*, 124-132 (cf. p. 9, 106).

[34] X. Zhang, J. Guan, Y. Guo, Y. Cao, J. Guo, H. Yuan, R. Su, B. Liang, G. Gao, Y. Zhou, J. Xu, Z. Guo, *Environmental Progress & Sustainable Energy* **2017**, *36*, 873-878 (cf. p. 9, 108).

[35] S.-H. Jeon, K. Yoo, R. D. Alorro, *Hydrometallurgy* **2017**, *169*, 26-30 (cf. p. 9, 107, 108).

[36] J.-g. Yang, Y.-t. Wu, J. Li, *Hydrometallurgy* **2012**, *121-124*, 1-6 (cf. p. 9, 108).

[37] P. Quinet, J. Proost, A. Van Lierde, *Mining Metallurgy & Exploration* **2005**, *22*, 17-22 (cf. p. 9, 109).

[38] R. Montero, A. Guevara, 6 (cf. p. 9, 109).

[39] A. Tripathi, M. Kumar, D. C. Sau, A. Agrawal, S. Chakravarty, T. R. Mankhand, *International Journal of Metallurgical Engineering* **2012**, *1*, 17-21 (cf. p. 9, 109).

[40] V. H. Ha, J.-c. Lee, J. Jeong, H. T. Hai, M. K. Jha, *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *178*, 1115-1119 (cf. p. 9, 109).

[41] V. H. Ha, J.-c. Lee, T. H. Huynh, J. Jeong, B. Pandey, *Hydrometallurgy* **2014**, *149*, 118-126 (cf. p. 9, 109).

[42] J. Ficeriová, P. Baláž, E. Gock, **2011**, 4 (cf. p. 9, 109).

[43] A. Batnasan, K. Haga, A. Shibayama, *JOM* **2018**, *70*, 124-128 (cf. p. 9, 109).

[44] I. Birloaga, V. Coman, B. Kopacek, F. Vegliò, *Waste Management* **2014**, *34*, 2581-2586 (cf. p. 9, 109).

[45] L. Jing-ying, X. Xiu-li, L. Wen-quan, *Waste Management* **2012**, *32*, 1209-1212 (cf. p. 9, 109).

[46] M. Gurung, B. B. Adhikari, H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, S. Alam, *Hydrometallurgy* **2013**, *133*, 84-93 (cf. p. 9, 109).

[47] M. Sahin, A. Akcil, C. Erust, S. Altynbek, C. S. Gahan, A. Tuncuk, *Separation Science and Technology* **2015**, 150629132750004 (cf. p. 9, 110).

[48] F.-R. Xiu, Y. Qi, F.-S. Zhang, *Waste Management* **2015**, *41*, 134-141 (cf. p. 9, 110).

[49] K. Khaled, S. A. Fadl-Allah, B. Hammouti, *Materials Chemistry and Physics* **2009**, *117*, 148-155 (cf. p. 10).

[50] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. Rezvanian, *Arabian Journal of Chemistry* **2017**, DOI 10.1016/j.arabjc.2017.05.021 (cf. p. 10, 68).

[51] H. P. Lee, *Journal of The Electrochemical Society* **1986**, *133*, 2035 (cf. p. 10, 49).

[52] F. Crundwell, *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 2707-2714 (cf. p. 10, 49).

[53] E. D'Elia, *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143*, 961 (cf. p. 10, 49).

[54] D.-q. Zhang, L.-x. Gao, G.-d. Zhou, *Applied Surface Science* **2004**, *225*, 287-293 (cf. p. 10, 49).

[55] D.-q. Zhang, L.-x. Gao, G.-d. Zhou, *Journal of Applied Electrochemistry* **2005**, *35*, 1081-1085 (cf. p. 10, 49, 68).

[56] D.-Q. Zhang, Q.-R. Cai, X.-M. He, L.-X. Gao, G. S. Kim, *Corrosion Science* **2009**, *51*, 2349-2354 (cf. p. 10, 49).

[57] E.-S. M. Sherif, R. Erasmus, J. Comins, *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *311*, 144-151 (cf. p. 10, 49, 68).

[58] E. Sherif, S.-M. Park, *Electrochimica Acta* **2006**, *51*, 6556-6562 (cf. p. 10, 49, 68).

[59] E.-S. M. Sherif, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, *7*, 14 (cf. p. 10, 49, 68).

[60] M. Teague, S. Li, H. Cong, **2018**, 55 (cf. p. 11).

[61] T. Havlík, *Hydrometallurgy : Principles and Applications*, OCLC : 297796471, Cambridge International Science Publ. [u.a.], Cambridge, **2008** (cf. p. 11).

[62] O. Herreros, R. Quiroz, A. Restovic, J. Viñals, *Hydrometallurgy* **2005**, *77*, 183-190 (cf. p. 11).

[63] G. V. K. Puvvada, R. Sridhar, V. I. Lakshmanan, *JOM* **2003**, *55*, 38-41 (cf. p. 11).

[64] M. Elleb, J. Meullemeestre, M. J. Schwing-Weill, F. Vierling, *Inorganic Chemistry* **1982**, *21*, 1477-1483 (cf. p. 11).

[65] H. Zhao, J. Chang, A. Boika, A. J. Bard, *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 7696-7703 (cf. p. 11).

[66] N. Zhang, Q. Zhou, X. Yin, D. Zeng, *Journal of Solution Chemistry* **2014**, *43*, 326-339 (cf. p. 11).

[67] M Van der Puy, J. Dimmit, *Technical Bulletins AlliedSignal Inc.* **1985** (cf. p. 11).

[68] A. K. Muthukumaran, *The University of Arizona Department of Materials Science and Engineering* **2008**, 208 (cf. p. 11).

[69] W. Huang, S. Tamilmani, S. Raghavan, R. Small, *International Journal of Mineral Processing* **2003**, *72*, 365-372 (cf. p. 11, 63).

[70] W.-Y. Ko, W.-H. Chen, C.-Y. Cheng, K.-J. Lin, *Sensors and Actuators B : Chemical* **2009**, *137*, 437-441 (cf. p. 11).

[71] J. Davis, M. J. Moorcroft, S. J. Wilkins, R. G. Compton, M. F. Cardosi, *The Analyst* **2000**, *125*, 737-742 (cf. p. 11).

[72] M. J. Alowitz, M. M. Scherer, *Environmental Science & Technology* **2002**, *36*, 299-306 (cf. p. 11).

[73] J. H. Anderson, *Analyst* **1964**, *89*, 6 (cf. p. 12).

[74] J. H. Anderson, *Analyst* **1966**, *91* (cf. p. 12).

[75] M. N. Hughes, H. G. Nicklin, *Journal of the Chemical Society A : Inorganic Physical Theoretical* **1971**, 164 (cf. p. 12).

[76] G. Bengtsson, S. Fronæus, L. Bengtsson-Kloo, *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions* **2002**, 2548-2552 (cf. p. 12).

[77] *Modern Aspects of Electrochemistry, No. 45*, (éd. : R. E. White), Springer New York, New York, NY, **2009** (cf. p. 12).

[78] I. Cheng, R. Muftikian, Q. Fernando, N. Korte, *Chemosphere* **1997**, *35*, 2689-2695 (cf. p. 12).

[79] J. Kielemoes, P. De Boever, W. Verstraete, *Environmental Science & Technology* **2000**, *34*, 663-671 (cf. p. 12).

[80] R. Höhler, Y. Yip Cheung Sang, E. Lorenceau, S. Cohen-Addad, *Langmuir* **2008**, *24*, 418-425 (cf. p. 17, 80).

[81] A. Maestro, W. Drenckhan, E. Rio, R. Höhler, *Soft Matter* **2013**, *9*, 2531 (cf. p. 17, 80).

[82] E. Forel, thèse de doct. (cf. p. 18, 77-79).

[83] J. Plateau, *Statique Expérimentale et Théorique Des Liquides Soumis Aux Seules Forces Moléculaires*, Gauthier-Villars, **1873** (cf. p. 19).

[84] W. Drenckhan, S. Hutzler, *Advances in Colloid and Interface Science* **2015**, *224*, 1-16 (cf. p. 21).

[85] V. Carrier, S. Destouesse, A. Colin, *Physical Review E* **2002**, *65*, DOI 10.1103/PhysRevE.65.061404 (cf. p. 21, 23, 95, 98).

[86] M. Scheffer, P. Colombo, *Cellular Ceramics : Structure, Manufacturing, Properties and Applications*, **WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim** (cf. p. 22).

[87] D. Weaire, R. Phelan, *Philosophical Magazine Letters* **1994**, *69*, 107-110 (cf. p. 22).

[88] R. Gabbrielli, A. J. Meagher, D. Weaire, K. A. Brakke, S. Hutzler, *Philosophical Magazine Letters* **2012**, *92*, 1-6 (cf. p. 22).

[89] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, O. Pitois, *The European Physical Journal E* **2009**, *28*, 293-304 (cf. p. 22).

[90] A. Saint-Jalmes, *Soft Matter* **2006**, *2*, 836 (cf. p. 22).

[91] A.-L. Biance, A. Delbos, O. Pitois, *Physical Review Letters* **2011**, *106*, DOI 10.1103/PhysRevLett.106.068301 (cf. p. 23).

[92] K. Khristov, D Exerowa, G Minkov, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2002**, *210*, 159-166 (cf. p. 23).

[93] S. Tcholakova, N. D. Denkov, I. B. Ivanov, B. Campbell, *Advances in Colloid and Interface Science* **2006**, *123-126*, 259-293 (cf. p. 23).

[94] I. Cantat, *Foams : Structure and Dynamics*, First English edition, OCLC : ocn855354418, Oxford University Press, Oxford ; New York, NY, United States of America, **2013** (cf. p. 23, 27, 29, 79).

[95] Z. Briceño-Ahumada, D. Langevin, *Advances in Colloid and Interface Science* **2017**, *244*, 124-131 (cf. p. 23, 100).

[96] *Metal Interfaces*, American Society for Metals, Cleveland **1952**, 108 (cf. p. 24).

[97] W. Mullins, *Acta Metallurgica* **1989**, *37*, 2979-2984 (cf. p. 24).

[98] R. D. MacPherson, D. J. Srolovitz, *Nature* **2007**, *446*, 1053-1055 (cf. p. 24).

[99] I. Lifshitz, V. Slyozov, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **1961**, *19*, 33-50 (cf. p. 24).

[100] C. Wagner, 11 (cf. p. 24).

[101] H. M. Princen, S. Mason, *Journal of Colloid Science* **1965**, *20*, 353-375 (cf. p. 25, 100).

[102] S. Hilgenfeldt, S. A. Koehler, H. A. Stone, *Physical Review Letters* **2001**, *86*, 4704 (cf. p. 26).

[103] S. Tcholakova, Z. Mitrinova, K. Golemanov, N. D. Denkov, M. Vethamuthu, K. P. Ananthapadmanabhan, *Langmuir* **2011**, *27*, 14807-14819 (cf. p. 26, 78).

[104] F. G. Gandolfo, H. L. Rosano, *Journal of Colloid and Interface Science* **1997**, *194*, 31-36 (cf. p. 26).

[105] D. Weaire, N. Pittet, S. Hutzler, D. Pardal, *Physical Review Letters* **1993**, *71*, 2670-2673 (cf. p. 28).

[106] S. A. Koehler, S. Hilgenfeldt, H. A. Stone, *Langmuir* **2000**, *16*, 6327-6341 (cf. p. 28).

[107] L. Zakharova, F. Valeeva, A. Zakharov, A. Ibragimova, L. Kudryavtseva, H. Harlampidi, *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *263*, 597-605 (cf. p. 37).

[108] F. Liu, Z. Wang, D. Sun, X. Wei, W. Zhou, G. Li, G. Zhang, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2006**, *27*, 657-663 (cf. p. 37).

[109] C.-C. Tung, Y.-M. Yang, C.-H. Chang, J.-R. Maa, *Waste Management* **2002**, *22*, 695-701 (cf. p. 37, 55).

[110] L. Yurlova, A. Kryvoruchko, B. Kornilovich, **2002**, 6 (cf. p. 37, 55).

[111] R.-S. Juang, Y.-Y. Xu, C.-L. Chen, *Journal of Membrane Science* **2003**, *218*, 257-267 (cf. p. 37, 55).

[112] C. Micheau, P. Bauduin, O. Diat, S. Faure, *Langmuir* **2013**, *29*, 8472-8481 (cf. p. 38, 65, 67).

[113] S. Rounds, F. Wilde, G. Ritz, *Dissolved Oxygen (Ver. 3.0) : U.S. Geological Survey Techniques of Water-Resources Investigations*, USGS, **2013** (cf. p. 43, 99).

[114] M. Geng, Z. Duan, *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74*, 5631-5640 (cf. p. 43, 99).

[115] G. Baysinger, L. I. Berger, R. N. Goldberg, H. V. Kehiaian, K. Kuchitsu, G. Rosenblatt, D. L. Roth, D. Zwillinger, *Handbook of Chemistry and Physics*, Eighty-fifth, CRC Press LLC, **2000** (cf. p. 43, 53, 91, 99).

[116] School of Naval Architecture, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China, L. Yang, *International Journal of Electrochemical Science* **2016**, 6943-6958 (cf. p. 51).

[117] S. D. Razumovskii, M. L. Konstantinova, T. V. Grinevich, G. V. Korovina, V. Y. Zaitsev, *Kinetics and Catalysis* **2010**, *51*, 492-496 (cf. p. 53, 54).

[118] N. M. Panich, B. G. Ershov, A. F. Seliverstov, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2010**, *83*, 768-772 (cf. p. 53).

[119] S Karthikeyan, P Ranjith, *Jr. of Industrial Pollution Control* **2007**, *1*, 37-42 (cf. p. 53).

[120] S. Ledakowicz, J. Perkowski, A. Bulska, T. Jamroz, B. Sencio, *Ozone : Science & Engineering* **2005**, *27*, 437-445 (cf. p. 53).

[121] F. Cataldo, G. Angelini, *Polymer Degradation and Stability* **2006**, *91*, 2793-2800 (cf. p. 53).

[122] F. Cataldo, *Ozone : Science & Engineering* **2019**, 1-10 (cf. p. 53).

[123] C. Corless, G. Reynolds, N. Graham, R. Perry, T. Gibson, J. Haley, *Water Research* **1989**, *23*, 1367-1371 (cf. p. 53).

[124] K. Ikehata, M. G. El-Din, *Ozone : Science & Engineering* **2004**, *26*, 327-343 (cf. p. 53).

[125] I. Gladich, J. S. Francisco, R. J. Buszek, M. Vazdar, M. A. Carignano, P. B. Shepson, *The Journal of Physical Chemistry A* **2015**, *119*, 4482-4488 (cf. p. 53).

[126] S. Naumov, C. von Sonntag, *Ozone : Science & Engineering* **2008**, *30*, 339-343 (cf. p. 53).

[127] S. W. Hunt, M. Roeselová, W. Wang, L. M. Wingen, E. M. Knipping, D. J. Tobias, D. Dabdub, B. J. Finlayson-Pitts, *The Journal of Physical Chemistry A* **2004**, *108*, 11559-11572 (cf. p. 53).

[128] A. Gieldowska-Bulska, J. Perkowski, L. Kos, *Ozone : Science & Engineering* **2004**, *26*, 217-225 (cf. p. 54).

[129] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 3526-3530 (cf. p. 54).

[130] U. T. Gonzenbach, A. R. Studart, E. Tervoort, L. J. Gauckler, *Langmuir* **2006**, *22*, 10983-10988 (cf. p. 54).

[131] B. P. Binks, T. S. Horozov, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 3722-3725 (cf. p. 54).

[132] A. Stocco, W. Drenckhan, E. Rio, D. Langevin, B. P. Binks, *Soft Matter* **2009**, *5*, 2215 (cf. p. 54).

[133] J. O. Carnali, B. A. Pethica, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 24936-24946 (cf. p. 55).

[134] E. Samper, M. Rodríguez, M. De la Rubia, D. Prats, *Separation and Purification Technology* **2009**, *65*, 337-342 (cf. p. 55).

[135] A. Klimonda, I. Kowalska, *Environment Protection Engineering* **2018**, *44*, DOI 10.37190/epe180111 (cf. p. 55).

[136] C.-K. Liu, C.-W. Li, C.-Y. Lin, *Chemosphere* **2004**, *57*, 629-634 (cf. p. 55).

[137] M. U. Oko, R. L. Venable, *Journal of Colloid and Interface Science* **1971**, *35*, 53-59 (cf. p. 55, 57).

[138] M. Almgren, S. Swarup, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 876-881 (cf. p. 55).

[139] A. Wołowicz, K. Staszak, *Journal of Molecular Liquids* **2020**, *299*, 112170 (cf. p. 55-57).

[140] S. Chakraborty, D. Shukla, A. Jain, B. Mishra, S. Singh, *Journal of Colloid and Interface Science* **2009**, *335*, 242-249 (cf. p. 55).

[141] J. Viñals, E. Juan, A. Roca, M. Cruells, J. Casado, *Hydrometallurgy* **2005**, *76*, 225-232 (cf. p. 58).

[142] J. Viñals, E. Juan, M. Ruiz, E. Ferrando, M. Cruells, A. Roca, J. Casado, *Hydrometallurgy* **2006**, *81*, 142-151 (cf. p. 58).

[143] C. Micheau, O. Diat, P. Bauduin, *Journal of Molecular Liquids* **2018**, *253*, 217-227 (cf. p. 65).

[144] C. Micheau, A. Schneider, L. Girard, P. Bauduin, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *470*, 52-59 (cf. p. 65).

[145] Y. Zhu, M. L. Free, R. Woollam, W. Durnie, *Progress in Materials Science* **2017**, *90*, 159-223 (cf. p. 68).

[146] P. Garrett, J. Hines, S. Joyce, P. Whittal, Report Prepared for Unilever R&D, rapp. tech., Port Sunlight, **1993** (cf. p. 76).

[147] S. Mukherjee, H. Wiedersich, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **1995**, *95*, 159-172 (cf. p. 76, 78).

[148] C. Hsing, R. Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1985**, 44-49 (cf. p. 78).

[149] K Feitosa, S Marze, A Saint-Jalmes, D. J. Durian, *Journal of Physics : Condensed Matter* **2005**, *17*, 6301-6305 (cf. p. 78).

[150] S Hutzler, G Verbist, D Weaire, J. A. van der Steen, *Europhysics Letters (EPL)* **1995**, *31*, 497-502 (cf. p. 78).

[151] M. U. Vera, A. Saint-Jalmes, D. J. Durian, *Applied Optics* **2001**, *40*, 4210 (cf. p. 78).

[152] E. Solórzano, S. Pardo-Alonso, J. de Saja, M. Rodríguez-Pérez, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2013**, *438*, 159-166 (cf. p. 78).

[153] E. Forel, E. Rio, M. Schneider, S. Beguin, D. Weaire, S. Hutzler, W. Drenckhan, *Soft Matter* **2016**, *12*, 8025-8029 (cf. p. 78, 79).

[154] D. Weaire, S Hutzler, *The Physics of Foams*, Clarendon Press, **2001** (cf. p. 79).

[155] T. M. Squires, R. J. Messinger, S. R. Manalis, *Nature Biotechnology* **2008**, *26*, 417-426 (cf. p. 89, 111).

[156] S. H. Lee, J. C. Rasaiah, *The Journal of Chemical Physics* **2011**, *135* (cf. p. 91).

[157] N. Louvet, thèse de doct. (cf. p. 95, 98).

[158] L. Saulnier, W. Drenckhan, P.-E. Larré, C. Anglade, D. Langevin, E. Janiaud, E. Rio, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **2015**, *473*, 32-39 (cf. p. 100).

[159] H. M. Princen, J. Overbeek, S. Mason, *Journal of Colloid and Interface Science* **1967**, *24*, 125-130 (cf. p. 100).

[160] M. Ramanathan, H. J. Müller, H. Möhwald, R. Krastev, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 633-637 (cf. p. 100).

[161] S. Syed, *Hydrometallurgy* **2012**, *115-116*, 30-51 (cf. p. 109).

Réactions d'oxydation dans une mousse : application à la dissolution du cuivre

Résumé : La récupération des métaux issus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEEs) présente un intérêt environnemental et économique. Une des étapes de ce processus est l'hydrométallurgie : les métaux contenus dans les broyats de DEEEs sont lixiviés par des solutions d'acides inorganiques concentrées. Dans ce contexte, les travaux de cette thèse explore l'utilisation d'une mousse liquide pour lixivier le cuivre. Les mousses liquides présentent deux intérêts majeurs : diminuer le volume de déchets liquides et bénéficier du pouvoir oxydant du gaz contenu dans les bulles. Deux réactifs nécessitant la présence de dioxygène pour dissoudre le cuivre ont été étudiés : l'acide chlorhydrique et l'hydroxylamine. Comparé à une solution, nous montrons que les mousses accélèrent la cinétique des réactions de dissolution du cuivre impliquant une phase gazeuse. Cet effet provient d'un transport plus rapide du dioxygène vers le métal. Afin d'étudier plus précisément ces phénomènes de transport, nous avons conçu un montage de drainage forcé. Celui-ci consiste à injecter à débit constant la solution moussante au sommet d'une colonne de mousse. Il permet ainsi d'uniformiser la vitesse du front de drainage dans la mousse. Nous observons alors deux régimes. Dans le premier régime, la quantité de cuivre dissout est limitée par le flux de protons atteignant la surface métallique. Elle augmente ainsi avec le débit imposé. Dans le second régime, cette quantité est limitée par le flux de dioxygène et elle diminue alors avec le débit. La structure de la mousse a donc une influence directe sur la quantité de cuivre dissout.

Mots-clefs : dissolution, cuivre, mousse liquide, drainage forcé, diffusion, advection

---

Oxidation reactions in a foam : application to copper dissolution

Abstract : Retrieving metals contained in waste from electric and electronic equipements (WEEEs) is an environnemental and economic challenge. One step of this process is hydrometallurgy : metals contained in crushed WEEEs are lixiviated by concentrated inorganic acid solutions. In this framework, we explore the use of liquid foams for copper lixiviation. Liquid foams have two main advantages : decreasing the liquid waste volume and benefiting from oxidizing properties of the bubble gas. Two reactants that require dioxygene to dissolve copper have been studied : hydrochloric acid and hydroxylamine. Compared to a solution, liquid foams increase the kinetics of copper dissolution reactions that imply a gas phase. This effet is due to a faster dioxygen transport to the metal. To go further into the understanding of these transport phenomena, we designed a forced drainage experimental setup. It consists in injecting the foaming solution at a constant flowrate on the top of a foam column. We then observe two regimes. In the first one, the dissolved copper quantity is limited by the protons flux that reaches the copper surface. Thus, this quantity increases with the set flowrate. In the second regime, it is limited by the dioxygene flux and so it decreases with the flowrate. Thus, the foam structure directly influence the copper dissolved quantity.

Keywords : lixiviation, copper, liquid foam, forced drainage, diffusion, advection