

Recycler les métaux des objets technologiques: un siècle d'évolution des techniques chimiques



Isabelle Billard,
Lepmi

Isabelle.billard@grenoble-inp.fr



Plan

- **L'extraction liquide-liquide traditionnelle**
 - Quels types de problèmes chimiques ?
 - Quelle méthode, quels résultats ?
 - Quels désavantages ?
- **Le monde change : les nouveaux défis chimiques**
 - Ressources des mines urbaines
 - Nouvelles réglementations
- **Les idées nouvelles**
- **Conclusions et perspectives**

Plan

- **L'extraction liquide-liquide traditionnelle**
 - Quels types de problèmes chimiques ?
 - Quelle méthode, quels résultats ?
 - Quels désavantages ?
- Le monde change : les nouveaux défis chimiques
 - Ressources des mines urbaines
 - Nouvelles réglementations
- Les idées nouvelles
- Conclusions et perspectives

L'extraction des métaux : pas si simple ?

Les mines ne contiennent jamais un seul métal

Mine de cuivre : avec Au, Ag, Mo

Monts métallifères : Ag, U, et presque tous les métaux, sauf Au

Mines de terres rares: souvent associées à U

Mines de nickel: avec Co, Fe, Cu et Cr

Les mines de métal à l'état natif sont rares ou épuisées (Cu)

Les formes chimiques des minerais sont très variées

Les objectifs du chimiste sont:

Un seul métal

Le plus pur possible

Rendement maximum



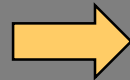
Années 1940: développement de l'extraction liquide-liquide

Pour construire la bombe à U, il fallait purifier le minerai d'U naturel

Pour construire la bombe au Pu, il fallait séparer U de Pu, alors que les propriétés chimiques de Pu étaient encore largement inconnues

Etape 1 : dissoudre le minerai dans l'eau: lixiviation

Acides possibles:



H_2O , Ni(II), Cu(II), Ln(III), Fe(III), Cr(VI), Pt(IV), SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- ...

Etape 2 : isoler UN SEUL ion métallique dans une autre phase: extraction

Solide ?

NON, précipitation rarement sélective

Gazeuse ?

NON, peu de composés métalliques volatils

Liquide ?

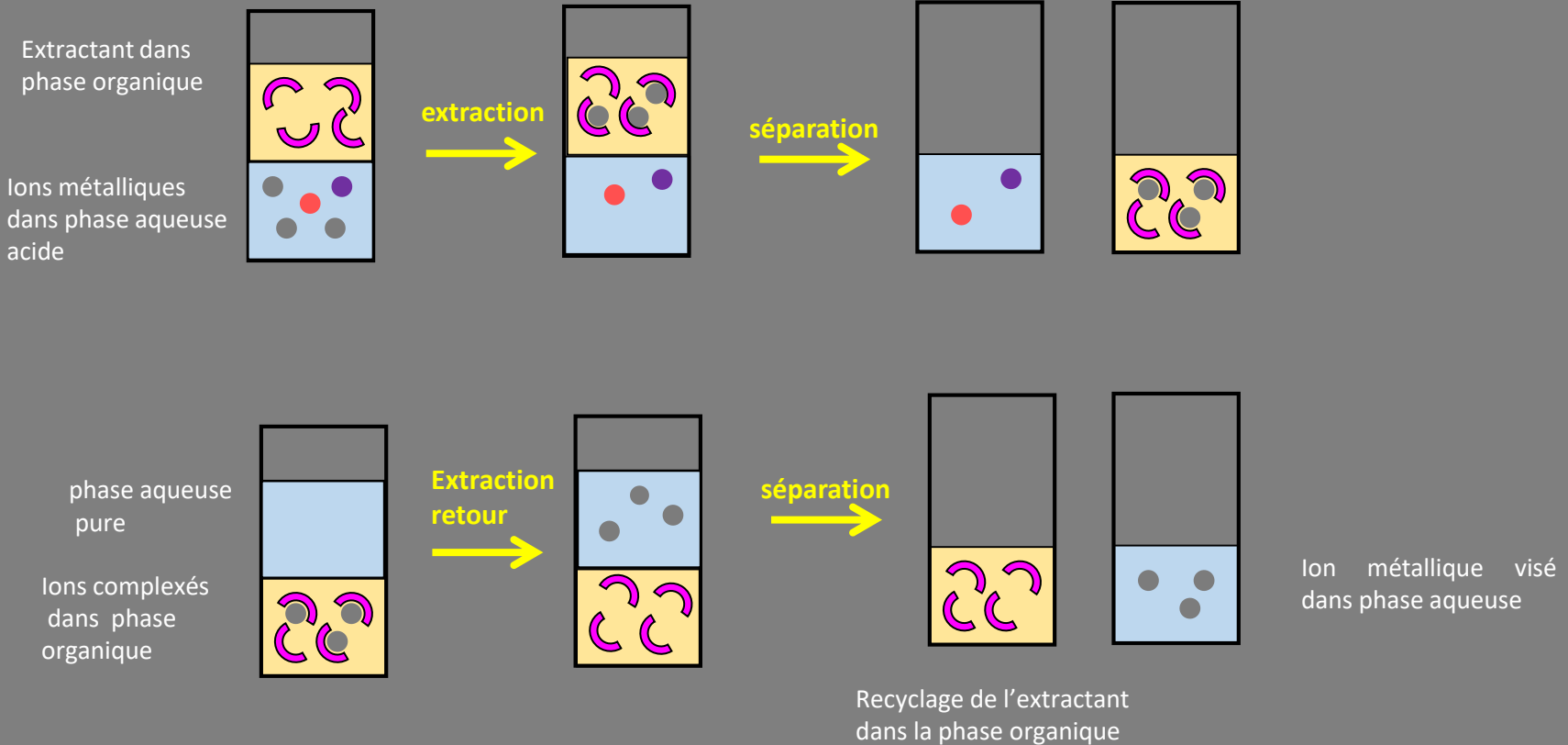
OUI ! (seule solution restante, par ailleurs...)

Cette seconde phase est non miscible avec la phase aqueuse

Principes de l'extraction liquide/liquide

La phase d'extraction est un solvant organique non miscible avec l'eau

Les ions métalliques ne s'y dissolvent pas sauf si on ajoute un extractant (ligand, complexant)

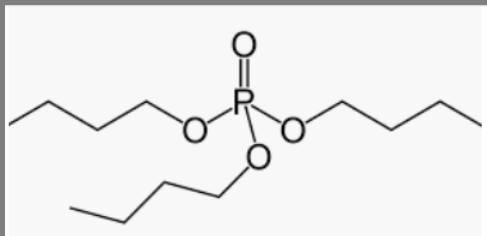


Quels solvants organiques, quels extractants ?

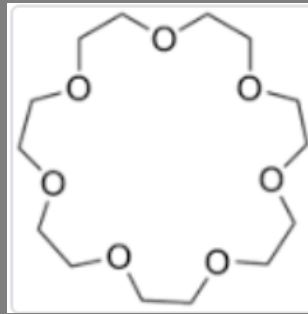
Peu de variabilité sur le solvant organique

chloroforme, hexane, benzène, dichlorométhane

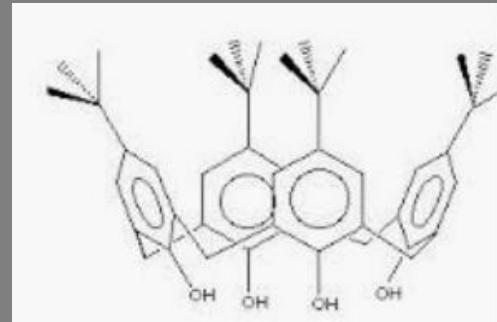
Imagination débordante sur les extractants



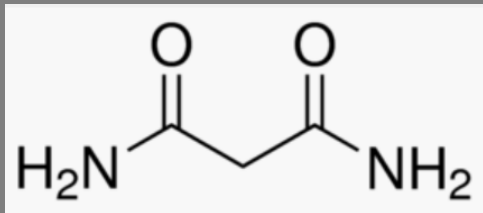
tributylphosphate



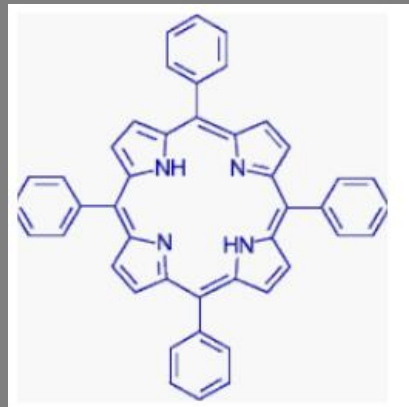
éther-couronne



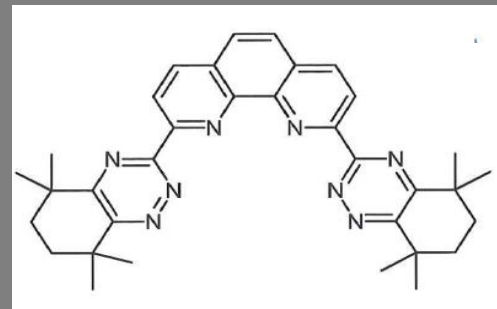
calixarène



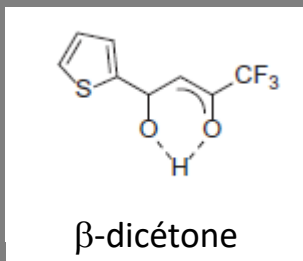
malonamide



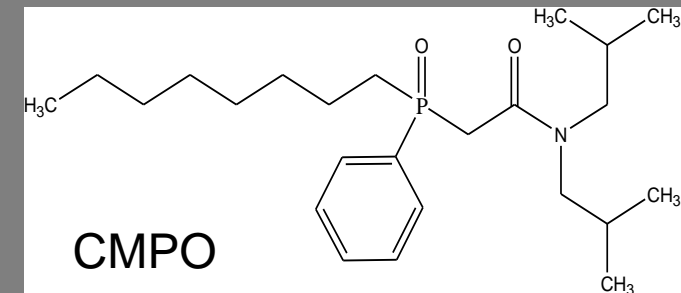
porphyrine



CyMe₄BTPPhen



β-dicétone



CMPO

Quantification de l'extraction liquide-liquide

Coefficient de distribution D: $D_M = [M]_{org}/[M]_{aq}$

- $D < 0,1$ extraction négligeable
- $0,1 < D < 1$ extraction faible
- $D > 1$ extraction significative
- D mesurable de 10^{-4} à 10^4

Pourcentage d'extraction: $E = 100 \times [M]_{org}/[M]_{init}$

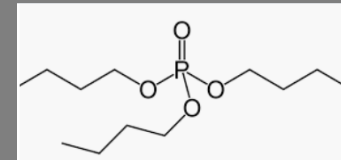
- E et D sont reliés
- E écrase un peu les efficacités extrêmes

Facteur de séparation: $S = D_{M1}/D_{M2}$

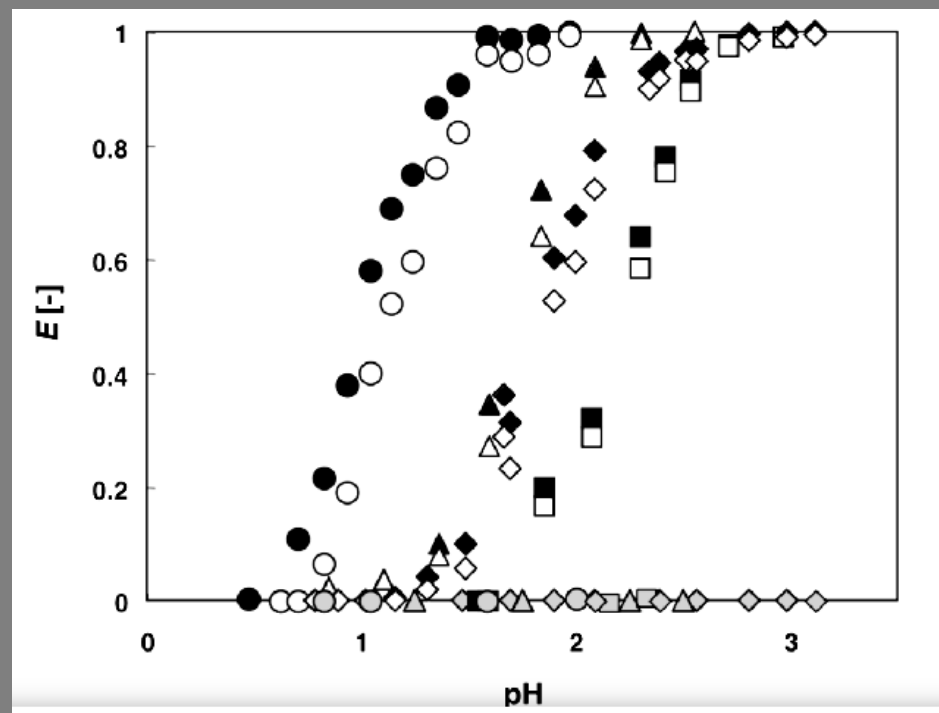
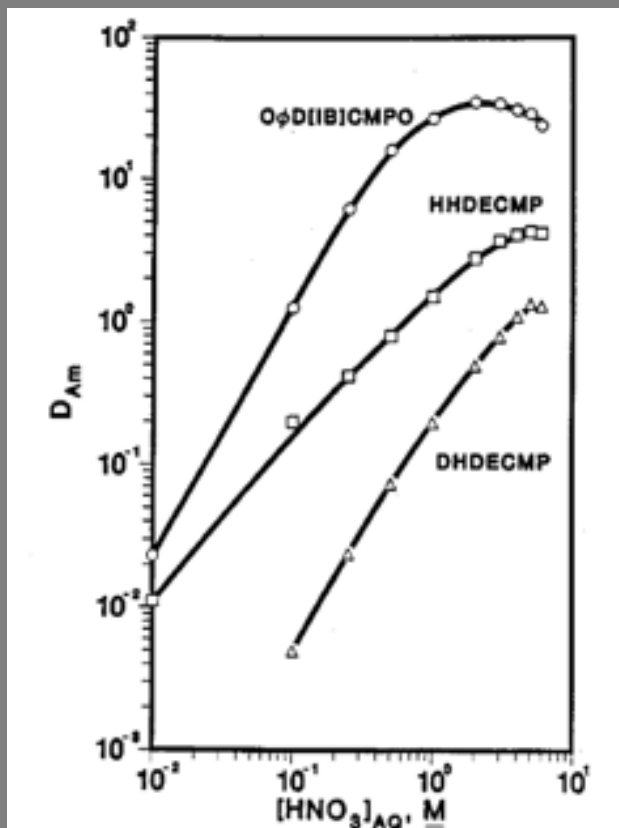
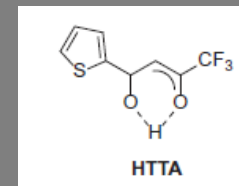
- $S \approx 1,2$ pour certaines terres rares
- $S > 1000$ dans certains cas
- S entre 10 et 100 suffit usuellement

Mécanismes les plus fréquents

Avec un extractant neutre



Avec un extractant acide faible



Et après ?

- **Précipitation: hydroxyde et sels divers**
 - Potentiellement tous les métaux
 - Passage en four avec gaz: oxydes
- **Électrodéposition: état métallique**
 - Ni, Zn, Co...
- **Pureté(s)**
 - Selon les besoins, pas de soufre ou de phosphore, mélanges de métaux possibles ou inacceptables...

Bilan de l'extraction liquide-liquide traditionnelle

Avantages

- très efficace
- tous métaux
- peu couteuse
- recherche dynamique

Inconvénients

- solvants organiques polluants, inflammables, volatils, CMR, perturbateurs endocriniens etc.
- Idem pour beaucoup d'extractants
- Beaucoup de déchets liquides générés

Exemples

- Zn, Ni, Ln, U...



GLENCORE

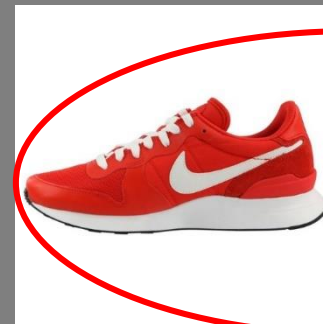


Plan

- L'extraction liquide-liquide traditionnelle
 - Quels types de problèmes chimiques ?
 - Quelle méthode, quels résultats ?
 - Quels désavantages ?
- **Le monde change : les nouveaux défis chimiques**
 - Ressources des mines urbaines
 - Nouvelles réglementations
- Les idées nouvelles
- Conclusions et perspectives

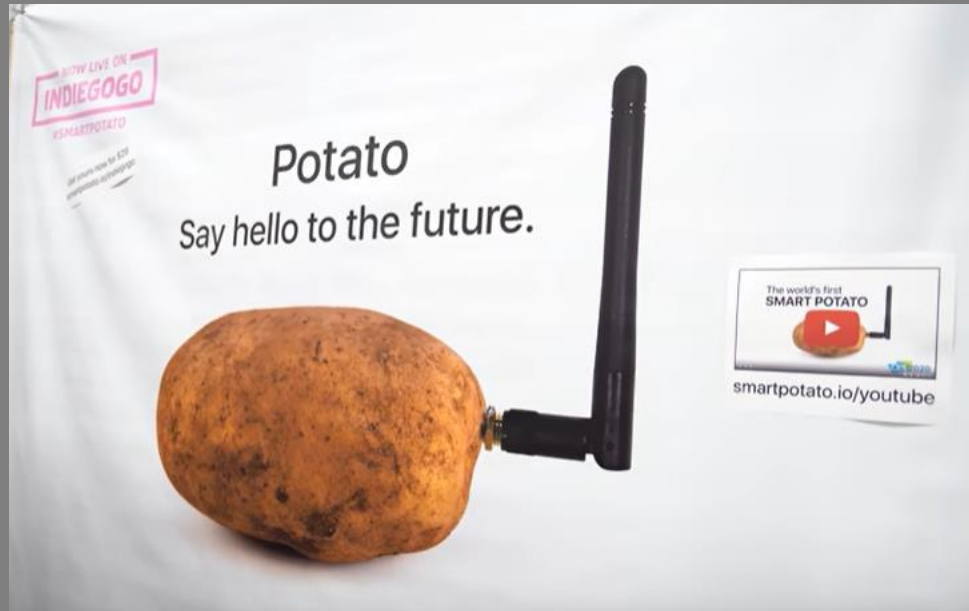
Notre quotidien est rempli d'objets technologiques contenant des métaux

Certains de ces objets étant particulièrement inutiles



Internet des Objets

« Mieux » que la chaussette connectée ?



<https://www.youtube.com/watch?v=NiOUBsqxnJs&feature=youtu.be&fbclid=IwAR0-P3-ijTtxtlIYYbmdwI08nR-cF3aJTbi6MK2nWVkAwKdF4SDRr83H6G4>

Les métaux de nos objets

Pots catalytiques et contacts électriques: or, argent, platine, palladium, rhodium, iridium

Aimants permanents: néodyme, dysprosium, samarium, cobalt, gadolinium, terbium, vanadium, zirconium, titane, molybdène...

Batteries: lanthane, cérium, praséodyme, nickel, cobalt, manganèse, aluminium, cuivre, lithium...

Piles à combustible: platine, cobalt

1	H																		18	He
2	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne		
3	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
6	Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
7	Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo		
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			

Beaucoup de métaux dans beaucoup d'objets!

7 MILLIARDS DE SMARTPHONES VENDUS DANS LE MONDE DEPUIS 2007

(en millions)



Source: Gartner, International Data Corporation et Greenpeace

7,5 milliards d'humains en 2015

En France

Ventes : 835 M de DEEE en 2017, correspondant à 1.88 Mt de DEEE

Collecte: 0.69 Mt de déchets ménagers, + 0.06 Mt de DEEE professionnel

Dans le monde

En 2009, 50 Mt d'ordinateurs jetés (UE: 6 Mt; USA: 21 Mt)

Les mines urbaines sont une ressource de métaux

Les quantités sont notables mais très variables

Les compositions sont très différentes des minerais

Réglementation REACH

Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals

REACH est un règlement européen (règlement n°1907/2006) entré en vigueur en 2007 pour sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne.

De nombreux solvants et extractants seront bannis:

- benzène, chloroforme, dichlorométhane ...
- molécules non CHON

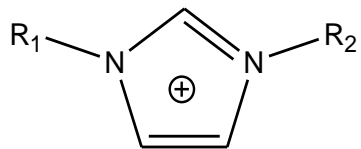
**Il faut réinventer la méthode
d'extraction liquide-liquide**

Plan

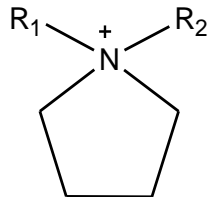
- L'extraction liquide-liquide traditionnelle
 - Quels types de problèmes chimiques ?
 - Quelle méthode, quels résultats ?
 - Quels désavantages ?
- Le monde change : les nouveaux défis chimiques
 - Ressources des mines urbaines
 - Nouvelles réglementations
- **Les idées nouvelles**
- Conclusions et perspectives

Le boom des Liquides Ioniques

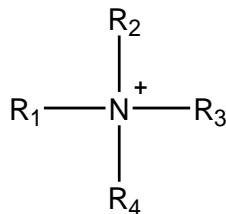
Les LI sont des sels avec T fusion inférieure à 100°C



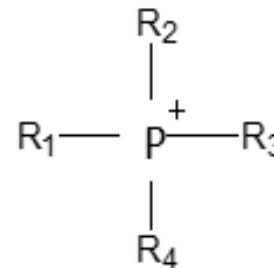
1,3-dialkyl-imidazolium



dialkylpyrrolidinium



ammonium quaternaire

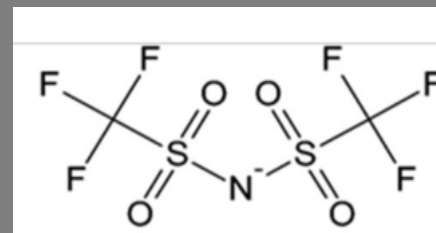


phosphonium

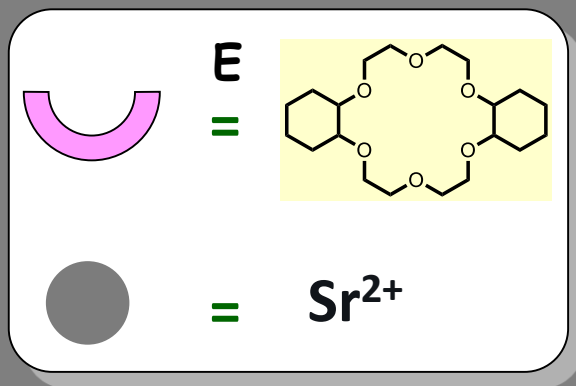
BF_4^- , PF_6^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $[\text{CF}_3\text{SO}_2\text{NCH}_3\text{SO}_2]^-$, $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$

Les LI ont été promus sur les aspects suivants:

- non volatils
- non inflammables
- peu/non toxiques
- très versatiles



Dès 1999, un grand espoir...



Les LI sont
très efficaces
pour l'extraction
des métaux

solvant	D, sans E	D, avec E
$C_4C_1C_1imPF_6$	0,67	4,2
$C_4C_1imPF_6$	0,89	24
$C_2C_1C_1imTf_2N$	0,81	4500
$C_2C_1imTf_2N$	0,64	11000
$C_3C_1C_1imTf_2N$	0,47	1800
$C_3C_1imTf_2N$	0,35	5400
$C_6H_5CH_3$	0	0,76
$CHCl_3$	0	0,77

En 2012:
Les LI sont capables d'extraire les métaux
SANS extractant
très efficacement et sélectivement

... Suivi d'une grosse déception (puis d'un rebond)

Les LI sont :
très chers,
souvent toxiques,
visqueux.

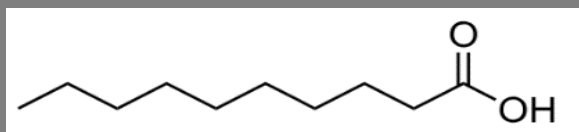
leur impact environnemental est important,
leur mécanisme d'extraction induit des pertes

Leur recyclage est possible,
il existe des LI peu/pas toxiques et pas chers
boudés -à tort- par les chercheurs
(syndrome de Monsieur Jourdain)

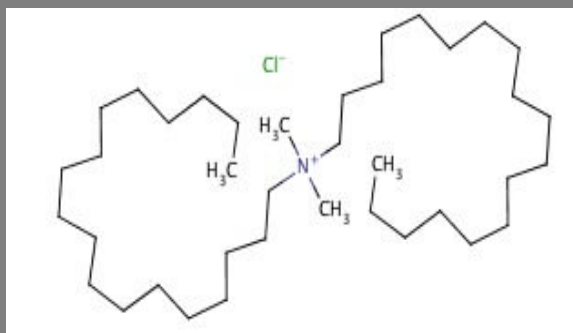
Depuis 2016: solvants eutectiques « profonds » (DES)

Grosses discussions sur leur définition

Mélange d'un donneur et d'un accepteur de liaison H



acide décanoïque



chlorure de diméthyl-dioctadécyl-ammonium

Certains de ces mélanges de solides (à $T \approx$ ambiante) sont liquides et non miscibles avec les phases aqueuses

Les DES sont peu chers et peuvent être biosourcés

Les résultats d'extraction sont peu convaincants pour le moment

Ce n'est pas parce qu'ils sont biosourcés qu'ils sont non toxiques

Les biphasiques aqueux: une bonne idée remise au gout du jour

Mélanges ternaires :
eau, sel inorganique, polymère
eau, polymère 1, polymère 2

Na_2SO_4 , CaCl_2 , K_3PO_4 ...
polyéthylène glycol, dextrane

Connus depuis les années 1950
pour l'extraction (pas très sélective)
des molécules biologiques

Pas acides, pas basiques, pas
de solvants organiques,
fonctionnement à l'ambiante

En 2016: Les ternaires eau/acide/LI
permettent de lixivier
et d'extraire sélectivement
en une seule étape

démonstration

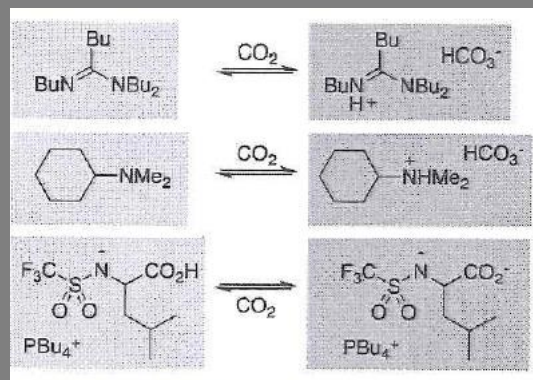
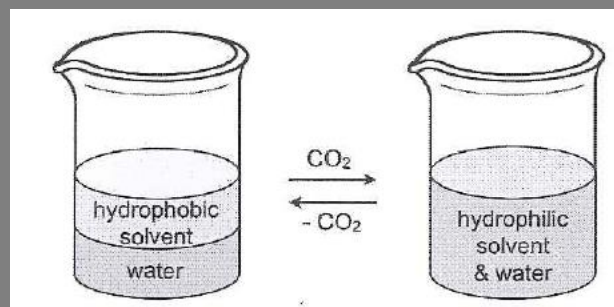
Rogers et al., JACS, 125(2003)6632; Sep. Sci. Technol. 43(2013)37; Gras et al., Angewandte Chem. 57(2018)1563. Deux brevets (2016 et 2019)

Les solvants « clic-clac »

Ce sont des solvants organiques non miscibles avec l'eau

Si on bulle du CO_2 , ils deviennent solubles dans l'eau

Si on bulle N_2 ou si on chauffe, on élimine CO_2 , ils sont non miscibles avec l'eau

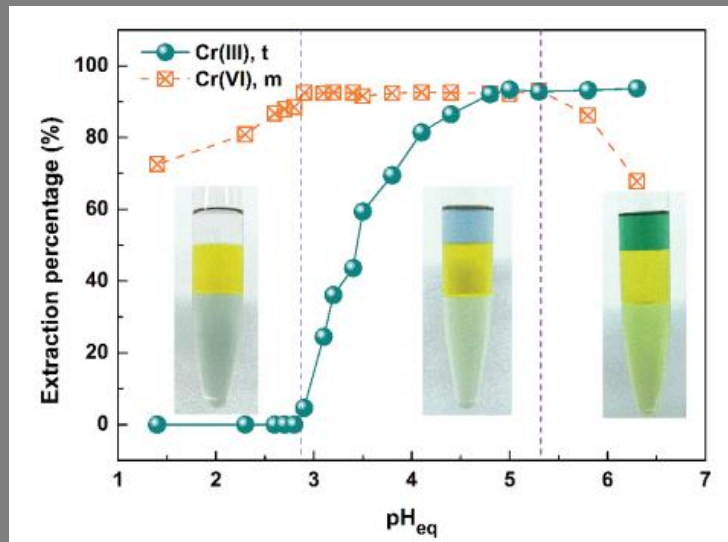


Jessop et al., Green Chem. 13(2011)619; Youcef et al., J. Cleaner Prod, 197(2018)379;
Samori et al., Green Chem. 19(2017)1714

Conclusions et perspectives

• Sur les aspects de chimie

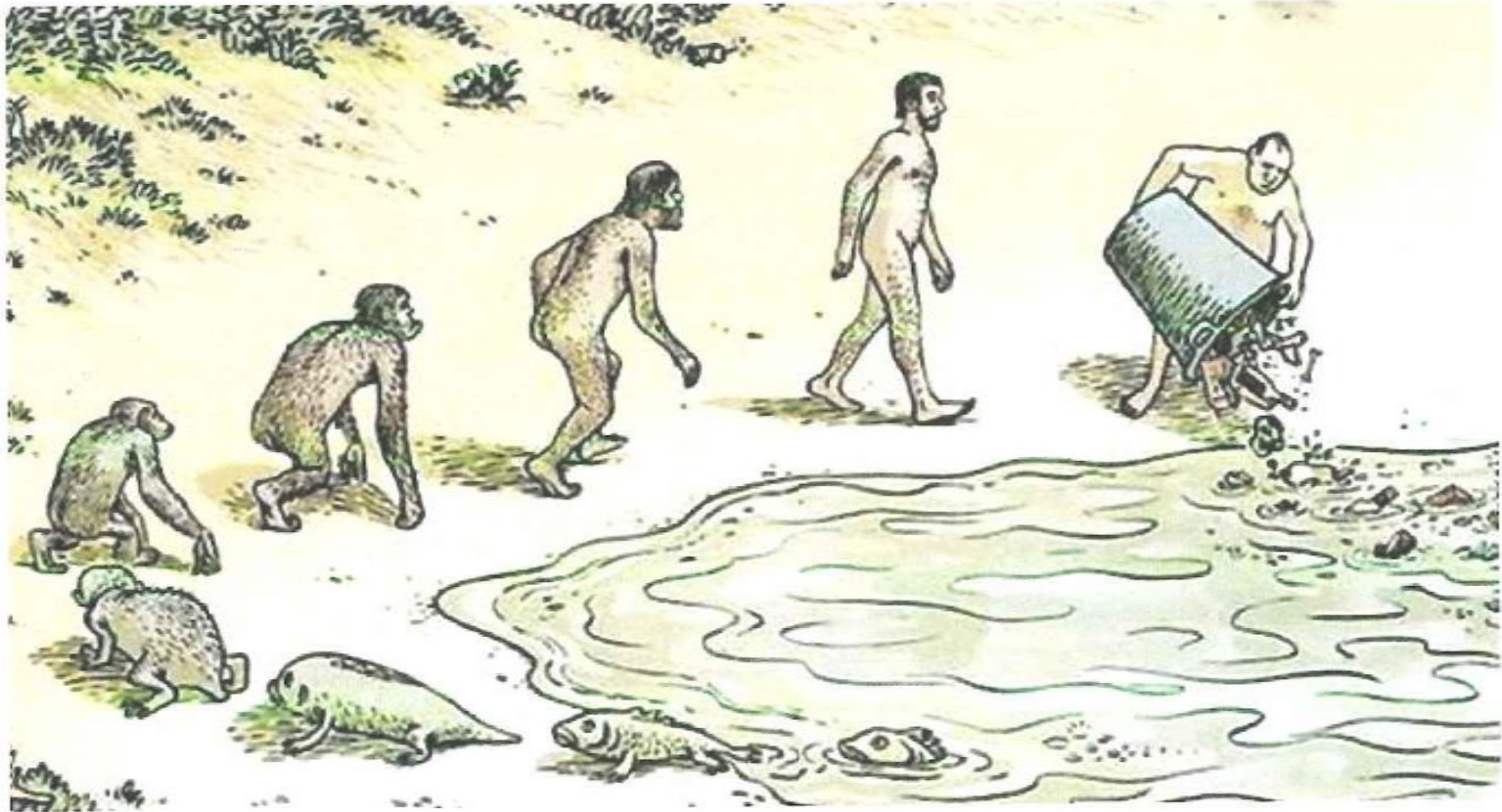
- Beaucoup d'avancées sur les solvants
- Essais de réduction du nombre d'étapes
- Premiers résultats probants de lixiviation par des DES
- Analyse de cycle de vie indispensable



• Sur le recyclage en général

- Recycler, c'est bien, mais le plus tard possible !
- La législation est indispensable
- L'usage raisonné est l'affaire de toutes et tous

Merci pour votre attention !



Les listes de métaux stratégiques

Les listes varient légèrement entre USA et UE. La liste UE est remise à jour au moins tous les 3 ans, sur la base des consommations des années précédentes. En 2011, il y avait 14 matériaux critiques, 20 en 2014 et il y en a 27 en 2017.

Importance économique/risque de pénurie d'approvisionnement

Liste UE 2017 (13 sept. 2017)

Antimoine, béryllium, bismuth, borates, charbon, **cobalt**, fluorure de calcium, **gallium**, **germanium**, graphite naturel, **hafnium**, **indium**, magnésium, **niobium**, oxyde de baryum, **platinoïdes**, roches phosphatées, silicium métal, **terres rares**, caoutchouc naturel, phosphore, **scandium**, **tantale**, **tungstène**, **vanadium**

Le charbon est en sursis dans la liste

1951 – fondation de la Communauté européenne du charbon et de l'acier (CECA)



De l'usage au rebut

Livraisons mondiales de smartphones de 2010 à 2018
(millions d'unités)



Raison principale:
le prix !

Source IDC - via ZDNet.fr/chiffres-cles

On **jette** parce que c'est:

- Hors d'usage
- Trop vieux (ne remplit plus la fonction)
- J'en veux un nouveau !

Comportement intermédiaire: **la thésaurisation**, parce que :

- Ca peut toujours servir !
- Je ne sais pas effacer les données de la mémoire
- Y a tous les sms de mon amoureux, je ne peux pas les jeter !

Ces objets mis au rebut deviennent des DEEE:
Déchets d'**E**quipments **E**lectriques et **E**lectroniques

Le recyclage ne date pas d'hier !



Enlèvement de la cloche de Martincourt-sur-Meuse par les Allemands.

7 août 1917.

MAIS :

Il y a de plus en plus de métaux différents dans un même objet

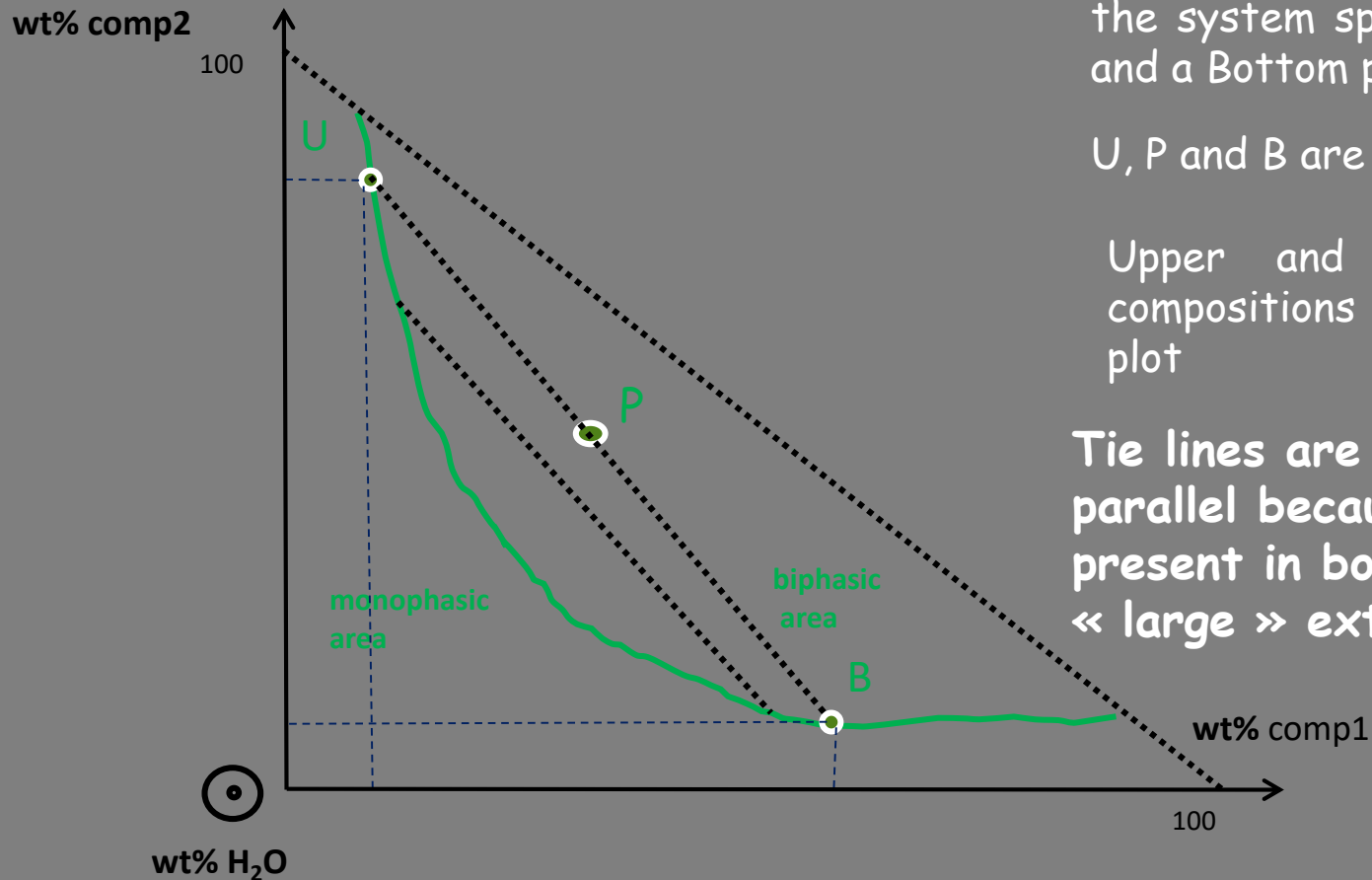
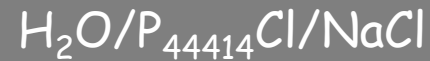
Il y a beaucoup d'autres matériaux : céramiques, verre, plastiques...

Les associations de métaux ne sont pas celles présentes dans les mines

Phase diagrams for ABS

Composition of ABS is conveniently expressed in wt% of the two compounds that are not water. The binodal curve defines the two domains.

Simplest cases : IL and salt share a common ion: 2D diagram is enough



P is under a biphasic state, so the system splits into an Upper and a Bottom phase

U, P and B are aligned: tie line

Upper and Bottom phase compositions are read on the plot

Tie lines are more or less parallel because water is present in both phase to a « large » extend