

ADS DE CHIMIE

THÈME : LE RECYCLAGE DES DÉCHETS D'ÉQUIPEMENTS ÉLECTRIQUES ET ÉLECTRONIQUES (DEEE)

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Recyclage de Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE) », p. 1 à 15, Techniques de l'ingénieur, 10 juillet 2023.

Article n°2 : « Le recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques... », p 100 à 104, l'Actualité Chimique n°427-428, mars-avril 2018.

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « le recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Recyclage de Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE)

par **Micheline DRAYE**

*Professeure des Universités, Docteur en chimie de l'Université Claude Bernard Lyon 1
Laboratoire EDYTEM, UMR CNRS 5204, Université Savoie Mont Blanc, Le Bourget du Lac,
France*

et **Romain DUWALD**

*Chercheur, Docteur en chimie de l'Université de Rouen
CEA LITEN Laboratoire recyclage et valorisation des matériaux pour l'énergie, Grenoble,
France*

1. Le recyclage des DEEE	M 7 070	- 2
1.1 Contexte économique	—	2
1.2 Métal critique, métal stratégique ou métal rare ?	—	2
1.3 Gestion des DEEE, pourquoi ?	—	2
2. DEEE : nature et flux	—	3
2.1 Principaux appareillages	—	3
2.2 Sources de métaux	—	3
2.3 Mine urbaine : métaux dans les DEEE	—	4
2.3.1 Métaux précieux, métaux critiques	—	4
2.3.2 Métaux rares	—	5
3. Différentes voies et/ou technologies de recyclage	—	7
3.1 Procédés pyrométallurgiques	—	7
3.2 Procédé de fusion continue Noranda	—	8
3.3 Procédés hydrométallurgiques	—	8
3.4 Procédés électrométallurgiques	—	9
3.5 Voies innovantes de récupération des métaux	—	9
3.5.1 Extraction dans les liquides ioniques à température ambiante	—	9
3.5.2 Électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante	—	10
3.5.3 Recyclage des métaux précieux dans les DEEE	—	11
3.5.4 Biolixiviation	—	11
3.5.5 Biosorption	—	11
3.5.6 Bioprécipitation et bioélectrochimie	—	12
3.5.7 Évaporation	—	13
4. Devenir des fractions non métalliques	—	14
5. Conclusion et perspectives	—	14
6. Glossaire	—	15
Pour en savoir plus	Doc. M 7 070	

Les produits high-tech, écrans LCD, smartphones, piles rechargeables, diodes électroluminescentes, cellules solaires, cartes de circuits imprimés des lave-linges, etc., qui accompagnent notre quotidien, nécessitent des métaux parfois peu abondants dans la croûte terrestre et/ou dont la production est contrôlée par un nombre restreint de pays tels que la Chine, la République démocratique du Congo ou le Brésil. Pour tenter de limiter l'épuisement des ressources naturelles et faire face aux risques liés aux situations d'oligopole ou de quasi-monopole dont ces métaux font l'objet, l'Union européenne s'est tournée vers d'autres voies d'approvisionnement et en

particulier vers le recyclage de Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). Rares (In, Ga), critiques (métaux précieux) ou stratégiques (Ta), ils sont parfois plus abondants dans la mine urbaine que constituent ces déchets, que dans leur mine géologique.

Outre son intérêt économique, le recyclage des DEEE peut constituer une ressource intéressante, permettant de sécuriser les approvisionnements en métaux tout en préservant l'environnement pour lequel ils constituent une source de pollution. Procédés de métallurgie extractive déjà éprouvés ou procédés innovants, de nombreuses options sont disponibles pour le recyclage des DEEE. Néanmoins, leur performance à l'échelle industrielle est difficile à évaluer du fait de leur maturité encore incertaine dans ce contexte, et de la discrétion des entreprises qui, la plupart du temps, ne révèlent même pas les métaux qu'elles recyclent.

Après avoir donné quelques éléments de terminologie des métaux impliqués dans la lutte contre le changement climatique, cet article décrit leur provenance et leur importance dans notre quotidien. Ainsi, au regard de leur disponibilité dans l'environnement, de l'étendue des besoins que nous en avons et des enjeux à la fois géopolitiques, économiques et environnementaux qui en découlent, diverses voies de recyclage industrielles actuelles et en cours de développement des DEEE qui en contiennent y sont proposées.

1. Le recyclage des DEEE

1.1 Contexte économique

Les **équipements électriques et électroniques (EEE)** accompagnent et améliorent notre quotidien depuis plus de 70 ans. Alors qu'au milieu des années 1950, moins d'un ménage français sur dix possédait un lave-linge, en 2016, plus de 9 ménages sur dix en sont équipés [1] [2] [3] [4].

L'évolution la plus remarquable concerne néanmoins les **technologies de l'information et de la communication (TIC)**. En 2019, plus de 80 % des ménages possèdent un ordinateur contre seulement 35 % en 2000. Ces dernières années, les technologies liées au téléphone mobile ont connu une évolution fulgurante. En 2005, le nombre d'utilisateurs a dépassé 2 milliards dans le monde et il est présent dans tous les foyers en France [5].

Les équipements électriques et électroniques (EEE) sont des produits qui fonctionnent grâce à un **courant électrique** ou à un **champ électromagnétique** [6]. Et avec chaque produit équipé d'une pile, ou muni d'une prise électrique, que nous jetons aux ordures, nous gaspillons des ressources précieuses [7]. Les sociétés occidentales sont de plus en plus dépendantes de ces ressources qui leur permettent d'assurer l'avantage concurrentiel de leur industrie de haute technologie. En effet, bien que « mineurs » puisqu'ils ne sont pas échangés sur les marchés organisés comme le *London Metal Exchange* (LME) [8], les métaux qu'ils contiennent ont un rôle déterminant dans différentes filières de l'économie.

1.2 Métal critique, métal stratégique ou métal rare ?

Du point de vue de la terminologie, les médias sont souvent confus, pouvant qualifier le même métal de critique, de stratégique ou de rare. Toutefois, tandis qu'un **approvisionnement difficile**, aléatoire, pouvant nuire à l'industrie et à l'économie d'un pays, en un métal aux propriétés remarquables le rend **critique**, un métal

stratégique est **indispensable à la politique économique, énergétique et à la défense d'un État**. Ainsi, la notion de métaux critiques est une extension de la précédente.

La **rareté** d'un métal est, quant à elle, liée à son **abondance moyenne** ou à sa **disponibilité géologique**, bien que les médias l'associent à son utilisation faible, ou en faible quantité, dans le secteur industriel grand public [9]. Ainsi, l'In, le Co et le Sn sont des métaux rares en termes d'abondance moyenne dans la croûte terrestre.

En revanche, les **terres rares**, qui sont associées à des métaux pour certains aussi abondants que le Ni ou le Cu, ne sont **pas si rares**, mais leurs gisements, dont les teneurs seraient économiquement exploitables, sont éparpillés, assez peu nombreux et aucun n'en contient l'ensemble [10]. De plus, **leur extraction et leur séparation** requièrent des **procédés complexes et coûteux** [11] et leurs **conditions d'exploitation** sont **peu rentables et polluantes** [12]. Certaines terres rares sont néanmoins des métaux stratégiques pour l'industrie car elles sont utilisées dans la fabrication d'objets de haute technologie, et assurer leur disponibilité est devenue un enjeu sérieux.

Des **fiches de criticité** sont élaborées et mises à jour par le Bureau de Recherches Géologiques et Minières (BRGM) sous la conduite du Comité pour les Métaux Stratégiques (COMES). Le BRGM mène des travaux pour fournir des éléments permettant de déterminer l'exposition de la France aux risques qui pèsent sur les approvisionnements en chacune des substances investiguées, et la vulnérabilité de l'économie française. Pour un acteur économique, ou pour l'économie d'un pays, la criticité d'une substance minérale s'apprécie essentiellement selon deux axes qui sont les **risques d'approvisionnement** en cette substance minérale, et l'impact économique qu'aurait **une rupture totale de son approvisionnement** [13]. Dans cet article, les informations concernant la criticité des métaux décrits sont extraites de ces fiches.

1.3 Gestion des DEEE, pourquoi ?

Avec la **modernisation rapide** des équipements électriques et électroniques individuels plus de 40 millions de tonnes de déchets

électroniques (e-déchets) sont produits chaque année dans le monde [14] [15]. Ces déchets électroniques constituent ainsi la composante de déchets solides qui connaît **la croissance la plus rapide** actuellement [16] [17].

Pourtant, seulement **20 % de ces déchets sont recyclés** [18] ; la plupart sont mis à la décharge et constituent une source de pollution potentielle en métaux lourds, dont l'utilisation est généralisée dans l'industrie électronique. Ainsi, des déchets électroniques sont traités de manière très sommaire dans de nombreuses régions du monde, en particulier dans les pays à économie de marché émergentes tels que la Chine et l'Inde, ou des pays tels que le Ghana et le Nigéria. Cela produit des résidus et des émissions toxiques dans l'air, l'eau et les sols [19].

Ce sont environ 50 t de Hg mais aussi 71 kt de plastiques ignifuges bromés que l'on retrouve dans les flux de DEEE non documentés chaque année à l'échelle mondiale [20]. Outre des substances et des matériaux dangereux pour l'environnement, ces DEEE contiennent un grand nombre de métaux et de matières **potentiellement valorisables**, et pourraient en constituer une source d'approvisionnement durable. Les concentrations en certains métaux précieux sont, par exemple, plus élevées dans les déchets électroniques que dans leurs minerais [14]. De plus, leur récupération à partir des flux de déchets électroniques peut se faire à des coûts au moins comparables à ceux entraînés par l'exploitation de minerais [15] et est de surcroît importante pour répondre à une économie circulaire [19].

Alors que la première exploitation d'une mine souterraine daterait de plus de 40 000 ans [21], l'usage des métaux est apparu 9 000 ans avant notre ère avec l'utilisation de cuivre natif pour la fabrication de petits objets [22]. L'histoire de la métallurgie n'a débuté que 3 800 ans avant notre ère.

Néanmoins, le recyclage n'est pas une pratique contemporaine liée à des préoccupations économiques et écologiques des sociétés occidentales industrialisées. Le recyclage a été pratiqué à la fois durant notre passé proche, mais aussi aux temps historiques. Aussi, des preuves de recyclage de matériels lithiques par les chasseurs-cueilleurs nomades ont été mises en évidence par des archéologues et des ethnologues [23] [24]. Ce recyclage a été attribué à des objectifs pratiques : il permettait aux artisans de ne pas se déplacer loin du camp pour s'approvisionner.

Mais à chaque époque ses propres préoccupations. Et en ce qui concerne les DEEE, que ce soit d'un point de vue écologique, économique, ou de celui de la complexité de leur approvisionnement, qui pourrait être aggravée par la survenance d'une nouvelle pandémie [25], leur gestion peut concourir à sécuriser l'approvisionnement en métaux, qu'ils soient rares, critiques ou stratégiques, et ce, quel que soit le contexte. Il est donc impératif de redoubler d'efforts pour augmenter la collecte, la dépollution et le recyclage des DEEE [26].

À retenir

- Les EEE sont des produits qui fonctionnent grâce à un courant électrique ou à un champ électromagnétique.
- Un métal rare est un métal dont l'abondance moyenne ou la disponibilité (capacité à se concentrer en gisements) est faible dans la croûte terrestre.
- Un métal critique est un métal aux propriétés remarquables dont un approvisionnement difficile ou aléatoire peut nuire à l'industrie et à l'économie d'un pays.
- Un métal stratégique est indispensable à la politique économique, énergétique et à la défense d'un État. La notion de métaux critiques est une extension de la précédente.
- La gestion des DEEE peut concourir à l'approvisionnement en métaux, qu'ils soient rares, critiques ou stratégiques, et ce, quel que soit le contexte.

2. DEEE : nature et flux

2.1 Principaux appareillages

Les DEEE, ou e-déchets, sont composés des **déchets d'équipements électriques et électroniques** des ménages, mais aussi de biens qui ne sont pas adaptés à l'usage initialement prévu [27]. À ceux-ci viennent s'ajouter les DEEE à **usage strictement professionnel**. Ces EEE sont classés en différentes catégories en fonction de leur type et de leur utilité, telles que les technologies de l'information et les équipements de télécommunication, les petits et gros appareils électroménagers, les appareils grand public, les équipements d'éclairage et autres [28]. Ils peuvent être des téléviseurs, des téléphones, des radios, des ordinateurs, des imprimantes, des télécopieurs, des DVD, des CD mais aussi des machines à laver, des réfrigérateurs, des sèche-linges, des aspirateurs, etc. [27].

La figure 1 montre la répartition des e-déchets entre déchets électroniques et déchets électriques. La moitié des e-déchets proviennent d'appareils électriques et le reste d'appareils électroniques.

2.2 Sources de métaux

Alors que les réserves en minerais primaires d'éléments rares, critiques ou précieux s'épuisent progressivement, ceux-ci se retrouvent à des **concentrations relativement élevées** dans les déchets électroniques. Lorsqu'ils sont usagés, les cartes de circuits imprimés, les écrans à cristaux liquides, les tubes cathodiques, les lampes fluorescentes, les disques durs usagés, les diodes électroluminescentes, les cellules solaires et les piles font partie des DEEE dont la quantité croît plus rapidement de nos jours, et qui contiennent **de nombreux métaux potentiellement valorisables** [29] (figure 2).

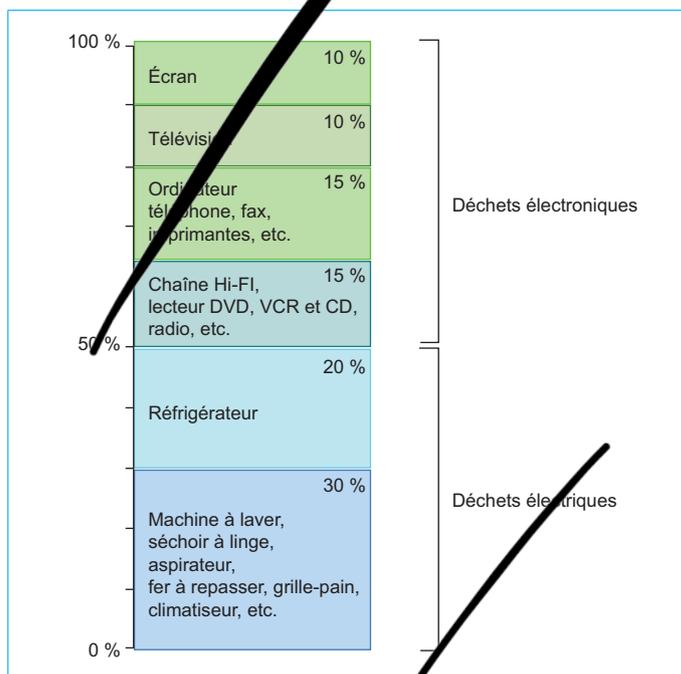


Figure 1 – Répartition des e-déchets

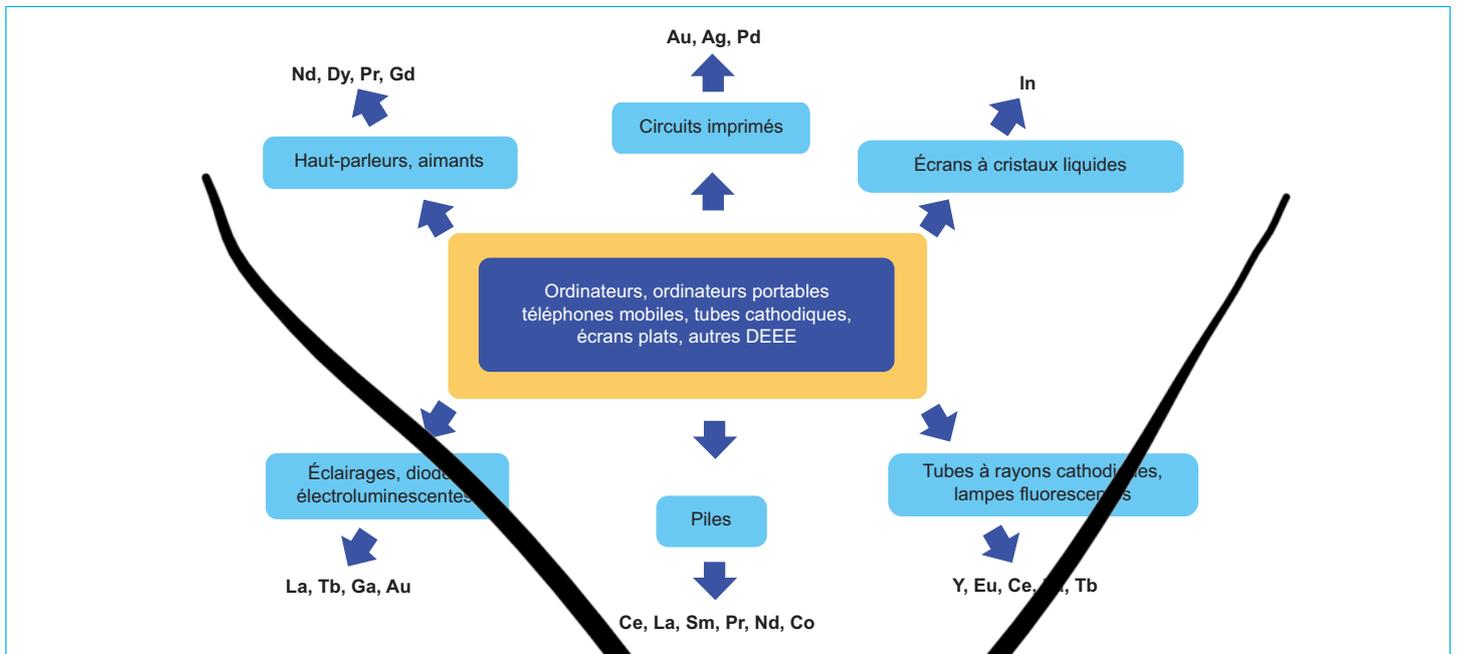


Figure 2 – Les différents types de DEEE et leurs principales matières premières critiques [29]

Par exemple, l'oxyde d'indium-étain (ITO), qui constitue la base des écrans à cristaux liquides contribue à la demande en In. Une batterie au lithium quant à elle contient typiquement 7 % en masse de cobalt et 7 % en masse de lithium [30]. Dans les assemblages des circuits imprimés, la concentration en métaux précieux, en particulier en Au, Ag, Pd et Pt, est beaucoup plus élevée que dans leurs ressources primaires respectives, ce qui fait de leurs déchets une source économiquement très attrayante pour le recyclage [27]. Mais ces assemblages de circuits imprimés contiennent aussi différents **éléments dangereux**, tels que des métaux lourds ou toxiques (Cr, Hg, Cd, etc.), des métaux rares (Ta, Ga, etc.) et des retardateurs de flamme (Br et Cl) qui sont particulièrement dangereux pour l'environnement, lorsqu'ils contaminent l'eau, l'air et les sols [31].

2.3 Mine urbaine : métaux dans les DEEE

L'**anthroposphère** est la sphère du système terrestre, ou de ses sous-systèmes, que les activités humaines modifient très significativement par l'utilisation et la transformation des ressources naturelles, ainsi que par le dépôt de déchets et l'émission. C'est la partie de l'environnement **fabricquée ou modifiée** par l'espèce humaine [32]. Il y a d'énormes quantités de matériel dans l'anthroposphère.

L'exploitation minière urbaine considère l'anthroposphère comme une **source potentielle d'approvisionnement** en matières premières, qu'il s'agisse de produits en cours d'utilisation, de déchets ou de matériaux enfouis [33]. Ces matières premières **extraites de la mine urbaine** sont qualifiées de **matières premières secondaires**. L'exploitation de la mine urbaine permet ainsi de renjecter des matières premières secondaires dans l'économie.

Bien que la mine urbaine soit mise en parallèle avec la mine naturelle, de nombreuses caractéristiques les différencient. En effet, la mine urbaine est largement disséminée sur tout le territoire et ne nécessite pas de prospection. De plus, la composition physico-chimique des matières à traiter est extrêmement variable ; elle peut être assez simple pour un déchet de coupe, et beaucoup

plus complexe pour un déchet post-consommation. Cela modifie et complexifie la minéralurgie des métaux à récupérer. Finalement, contrairement à la mine naturelle, la quantité ou la qualité des gisements de la mine urbaine est évolutive dans le temps [34] [35] [36].

2.3.1 Métaux précieux, métaux critiques

2.3.1.1 Or (Au)

D'une abondance moyenne de 0,004 ppm dans la croûte terrestre l'or (Au) a été l'un des premiers métaux à être extrait parce qu'il se présente généralement sous sa forme native, c'est-à-dire non combiné à d'autres éléments, parce qu'il est beau et impérissable. L'or est un **métal précieux** ; bien que rare, il est concentré par des processus géologiques pour former des gisements commerciaux de deux types principaux : filoniens, primaires ; et placers, secondaires.

La majeure partie de l'or produit entre dans la fabrication de bijoux. Cependant, ses propriétés physico-chimiques en ont fait un métal industriel essentiel dès la fin du XX^e siècle. L'or remplit des fonctions primordiales dans les ordinateurs, les équipements de communication, les industries électriques et électroniques en général, les engins spatiaux, les moteurs d'avions à réaction [37], pour les industries de haute technologie et certaines applications médicales [38].

Les concentrations en Au dans les circuits imprimés sont près de 100 fois supérieures à celles trouvées dans un minerai naturel [37], et des travaux ont montré qu'une tonne de déchets de téléphones mobiles en contenait jusqu'à 347 g [39] [40]. Entre 2021 et 2022, la demande en Au a augmenté de 18 %, même si elle a diminué de 7 % dans les applications technologiques à cause de la détérioration de la situation économique mondiale qui a entravé la demande en électronique du grand public [41].

2.3.1.2 Argent (Ag)

D'une abondance dans la croûte terrestre d'environ 0,07 ppm, l'argent (Ag) est l'un des **plus ductiles** des métaux [42]. C'est le métal de transition qui présente les **conductivités électrique et**

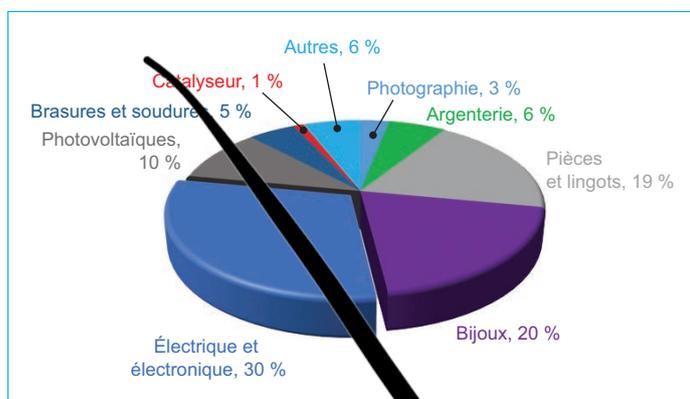


Figure 3 – Répartition par usages de la consommation mondiale d'argent en 2019 [43]

thermique les plus élevées de tous les métaux. Il se trouve dans la croûte terrestre à la fois **sous forme élémentaire** pure et libre, l'« Ag natif », mais aussi **sous forme d'alliage** avec l'or ou d'autres métaux, et dans certains minéraux tels que l'argentite et la chlorargyrite. 71 % de ce métal sont extraits en tant que sous-produit ou co-produit de l'extraction du cuivre au Chili, en Chine, aux États-Unis et au Pérou, de la production d'or en Indonésie, aux États-Unis, en Chine, en Russie et en Australie, ou de l'extraction du minerai de plomb-zinc au Pérou et en Chine [43].

Sa production minière mondiale en 2019 était de 29 000 t, le Pérou, le Mexique et la Chine en étant les principaux producteurs. Plus d'un tiers de l'Ag produit est utilisé à des fins décoratives, pour la fabrication de bijoux, d'argenterie ou de pièces de monnaie. Les deux tiers restants sont utilisés à des fins industrielles : 30 % pour les équipements électriques et électroniques, 3 % pour la photographie, 1 % pour la fabrication de catalyseurs et 5 % pour diverses applications dont le photovoltaïque [44] (figure 3).

L'importance de l'Ag pour des usages dans le secteur de l'électricité et de l'électronique est modérée par les faibles volumes actuellement utilisés. Même s'il n'y a pas de risque immédiat sur son approvisionnement, ses réserves mondiales représentent moins de 20 ans de consommation actuelle à l'échelle mondiale. La criticité de l'argent en 2021 est néanmoins plus faible qu'en 2017, du fait de la résorption du déficit commercial français et de la baisse de sa consommation mondiale. L'Ag reste néanmoins un métal à surveiller [43].

2.3.1.3 Platinoïdes (Pt, Pd, Rh)

Leurs abondances dans la couche continentale supérieure sont estimées à 0,022 ppb en Ir, 0,030 ppb en Ru, 0,018 ppb en Rh, 0,599 ppb en Pt et 0,526 ppb en Pd, avec le tellure (Te) et le rhénium (Re), les platinoïdes sont ainsi parmi les métaux les plus rares [45]. L'Afrique du Sud, le Zimbabwe, la Russie, les États-Unis, le Canada et la Chine en sont les principaux producteurs. Les métaux du groupe du Pt sont presque toujours associés entre eux en proportions relatives variables ; ils sont extraits soit en tant que sous-produits, ou co-produits, de l'extraction d'autres métaux, soit à l'état natif [46]. La figure 4 montre la répartition des usages mondiaux des principaux platinoïdes.

D'une manière générale, les platinoïdes sont **partiellement substituables** entre eux ce qui permettrait d'économiser les moins abondants. Mais cette substitution s'accompagne d'une perte d'efficacité ou de coûts élevés [52].

L'Ir est principalement utilisé en électronique, notamment pour la fabrication des écrans d'appareils numériques. Avec le développement de la technologie 5G, il devrait avoir un rôle encore plus important à jouer du fait de la prolifération des appareils numériques tels que les téléphones, tablettes, écrans, etc. Il intervient

aussi dans la fabrication d'électrolyseurs pour l'élaboration de piles à combustible, pour la production de soufre et de chlore par électrolyse, et est combiné au Pt dans un alliage résistant à la corrosion.

- Le Ru est, quant à lui, essentiellement utilisé en électronique :
- pour la fabrication de disques durs, de contacteurs et de puces résistives ;
 - pour la fabrication de chlore et de soude par électrolyse ;
 - comme catalyseur pour l'industrie chimique ;
 - pour la fabrication d'alliages et de superalliages pour l'aéronautique.

Particulièrement appréciés dans l'industrie automobile, le Rh, le Pd et le Pt entrent dans la composition des convertisseurs catalytiques qui en sont la principale utilisation. Le Pt est également très prisé par les joailliers [15] [50].

L'Ir, le Ru, le Rh, le Pt et le Pd sont tous **des métaux critiques**. Le Pt et le Pd présentent une forte criticité, qui exige des actions conservatoires de l'état français et un suivi de l'évolution de leurs indicateurs de criticité. Le Rh et le Ru présentent également une forte criticité, mais qui ne nécessite qu'une veille active (observation continue des marchés, alertes, étude des scénarios de parade). L'Ir ne présente qu'une criticité moyenne, qui nécessite néanmoins une veille spécialisée (rédaction d'un rapport mis à jour annuellement) [53].

2.3.2 Métaux rares

2.3.2.1 Gallium (Ga)

D'une abondance estimée à 19 ppm [54] dans l'écorce terrestre, le gallium est néanmoins très dispersé et donc difficile à extraire. Il ne forme pas de minerai naturel économiquement exploitable à l'heure actuelle, mais est un sous-produit de la production de l'Al principalement. La Chine en est le principal producteur avec une capacité de production de 86 % de métal primaire en 2013.

Le Ga n'a suscité un réel intérêt qu'en 1970 lorsqu'ont été découvertes les propriétés semi-conductrices de ses composés avec certains éléments du groupe V. Métal critique et stratégique, le Ga est maintenant indispensable aux technologies de pointe telles que l'aérospatiale, la chimie, la médecine, la défense, l'optoélectronique, les télécommunications et le nucléaire, en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques [55]. Avec l'accélération du développement économique et de l'innovation technologique, le Ga devient de plus en plus un ingrédient incontournable pour le développement de technologies émergentes sur lesquelles la société moderne s'appuie, telles que la communication sans fil à haut débit, l'éclairage économique en énergie, les véhicules électriques, l'énergie solaire photovoltaïque, et l'énergie éolienne (figure 5) [56] [57] [58].

Son utilisation pour certaines de ces technologies innovantes associées aux énergies renouvelables lui vaut aussi la qualification de métal vert. La consommation en Ga a donc considérablement augmenté ces dernières années. Pousée par la demande mondiale, la production primaire de gallium a augmenté bien plus rapidement que celle de la plupart des métaux industriels, à un rythme de 7 % par an en moyenne au cours des dernières décennies [59].

2.3.2.2 Indium (In)

Les faibles teneurs en In dans la croûte continentale supérieure et la croûte océanique, d'environ 0,056 ppm et 0,077 ppm respectivement, en font un métal rare. L'indium se trouve principalement dans les minerais de sulfure de zinc et de cuivre et dans les minerais d'étain. Il est produit presque exclusivement en tant que sous-produit de l'extraction et du traitement du zinc [61]. La Chine en est le premier fournisseur avec la production de 40 % de l'In raffiné primaire mondiale en 2018 [62].

Bien que récemment découvert, il est déjà intégré dans de nombreuses industries telles que celles des énergies renouvelables, de

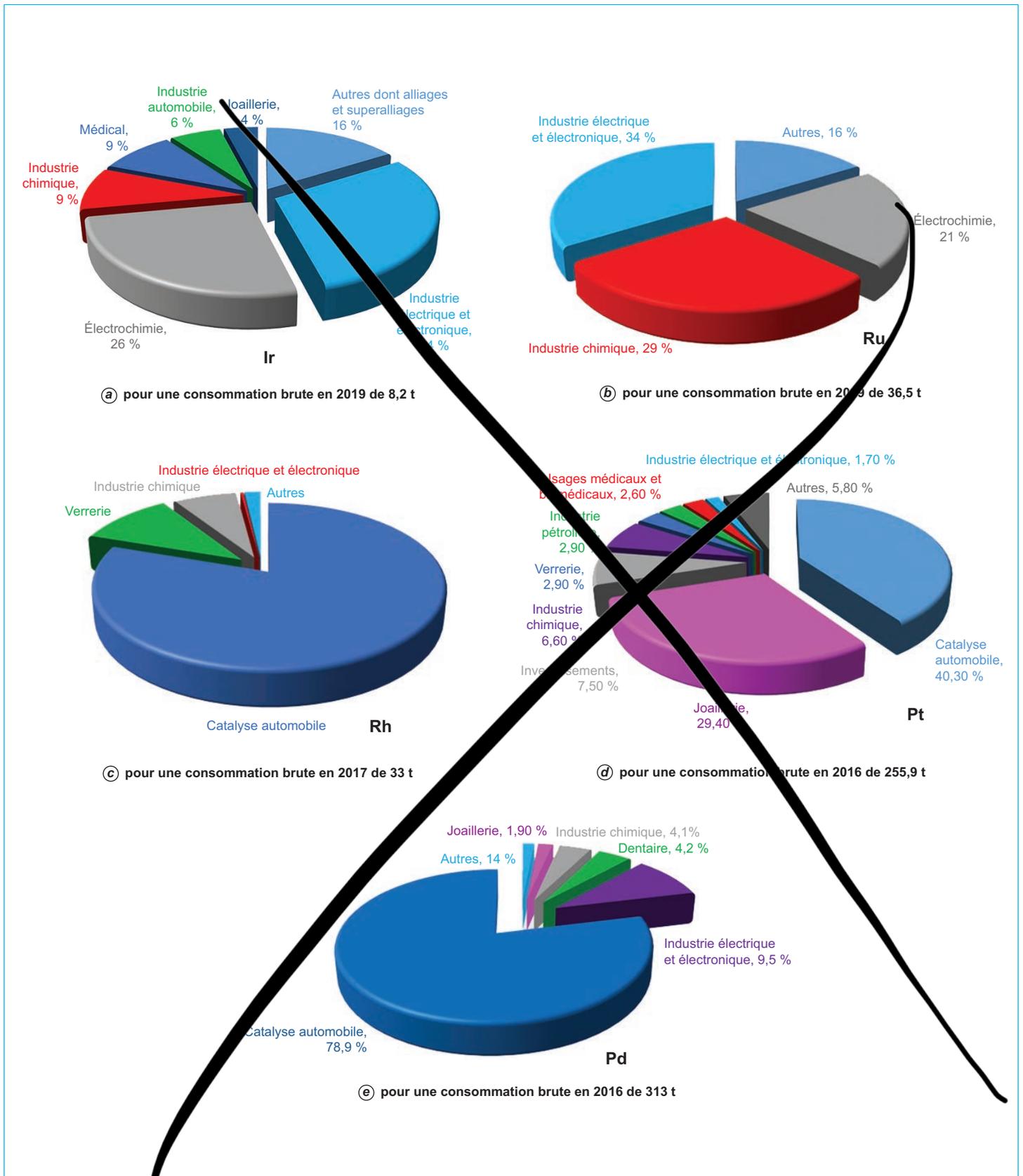


Figure 4 – Répartition des usages mondiaux des principaux platinoïdes [47] [48] [49] [50] [51]

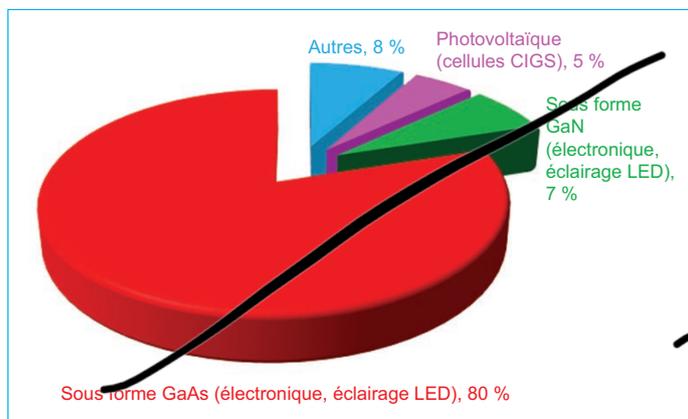


Figure 5 – Répartition des usages du Ga en 2013 pour une consommation totale de 250 à 300 t [60]

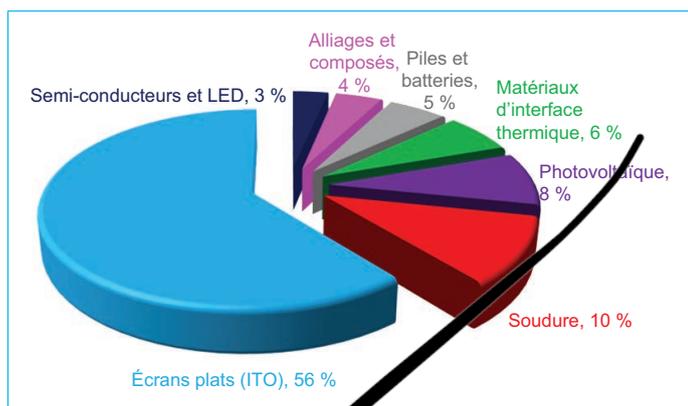


Figure 6 – Répartition des usages de l'In primaire en 2012 [64]

l'automobile, de l'aérospatiale et de l'électronique grand public [44]. La demande en Indium a connu une croissance exponentielle depuis les années 1970, en particulier à cause de son utilisation sous forme d'oxyde d'indium-étain (ITO) pour le revêtement de tous types d'écrans plats. Cette utilisation domine désormais le marché et représente près des trois quarts de la consommation totale d'In (74 %) [61].

Les 25 % restants sont utilisés, par exemple, pour les soudures sans plomb, dans les batteries, les lampes sodium basse pression (SOX), les roulements, des applications dentaires, les barres de commande des réacteurs nucléaires, les inhibiteurs de corrosion, les semi-conducteurs pour les diodes laser, le verre de certains bâtiments et les pare-brise, les alliages à bas point de fusion ou comme composant de systèmes de protection cathodique [29].

L'indium est un métal rare et critique selon la Commission européenne [63]. Compte tenu des besoins en In pour la fabrication d'écrans LCD/LED et du développement du photovoltaïque, il est prévu que sa demande, d'environ 920 t en 2021, continue à augmenter dans le futur. La figure 6 propose une répartition des usages de l'In.

2.3.2.3 Tantale (Ta)

D'une abondance de 0,96 ppm dans la croûte terrestre supérieure [65], le Ta est un métal de transition rare que l'on trouve presque toujours associé au niobium (Nb) dans la nature, du fait de leurs propriétés physiques et chimiques très similaires [66]. Et ce sont ses propriétés physico-chimiques qui ont fait du Ta l'élément de choix pour une multitude d'applications hautement

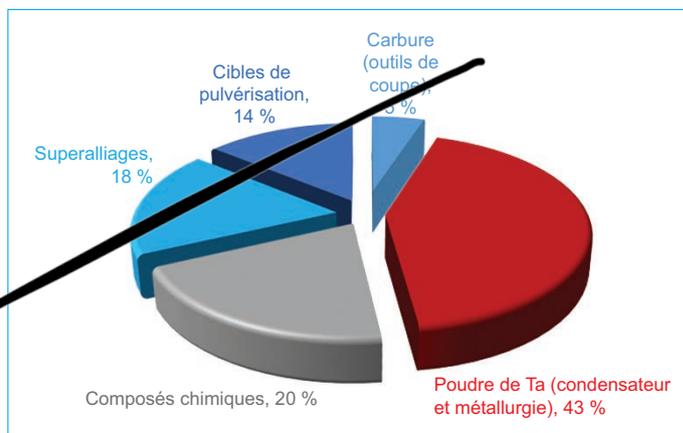


Figure 7 – Graphique circulaire indiquant la consommation mondiale de tantale par usage pour une consommation totale d'environ 2 000 t [69]

spécialisées dans diverses industries, telles que celles de l'automobile, de l'aérospatiale, de la défense, de l'électronique, du médical, de la métallurgie, des télécommunications et du traitement chimique, et pour la fabrication de lentilles et d'outils de coupe (figure 7) [67] [68]. La moitié du Ta est consommée par l'industrie électronique.

La République Démocratique du Congo et le Rwanda sont les principaux producteurs miniers de Ta. Le Ta est donc un métal stratégique du fait de l'instabilité politique de ces deux pays et de son utilisation dans les superalliages et dans les condensateurs, dont la demande va fortement croître avec, par exemple, le développement des nouveaux dispositifs 5G ou des véhicules électriques [37]. Le Ta est également qualifié de métal de conflit, puisque l'essentiel de son commerce provient de zones de conflit ou à haut risque [70].

À retenir

- La moitié des déchets électroniques proviennent d'appareils électriques et le reste d'appareils électroniques.
- L'anthroposphère est la partie de l'environnement fabriquée ou modifiée par l'espèce humaine.
- L'exploitation minière urbaine considère l'anthroposphère comme une source potentielle d'approvisionnement en matières premières qualifiées au lieu de matières secondaires.
- Des éléments rares, critiques ou précieux se retrouvent à des concentrations relativement élevées dans les déchets électroniques.
- Dans les assemblages des circuits imprimés la concentration en métaux précieux est beaucoup plus élevée que dans leurs ressources primaires respectives.

3. Différentes voies et/ou technologies de recyclage

3.1 Procédés pyrométallurgiques

Les **procédés métallurgiques** ont été optimisés du point de vue des technologies employées et de la gestion des déchets polluants induits par cette voie de recyclage [71]. Le recyclage de

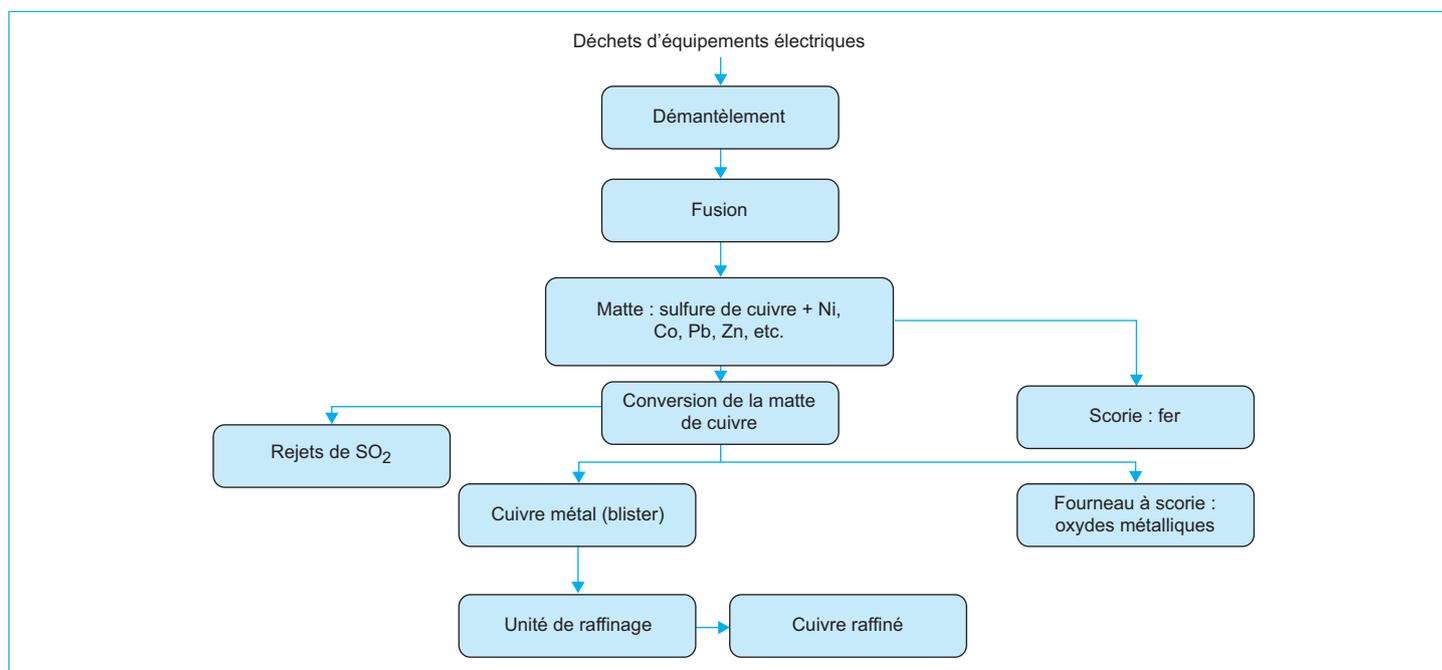


Figure 8 – Schéma de procédé de recyclage du cuivre par voie pyrométallurgique [72]

métaux par pyrométallurgie nécessite une succession d'étapes. Dans un premier temps, les DEEE passent une étape de **prétraitement** et de **démantèlement mécanique** (figure 8). Une étape de **broyage** permet ensuite de réduire la taille des déchets à traiter, favorisant l'accès aux matériaux à valoriser par le procédé de recyclage.

Les fractions majoritairement métalliques sont séparées de l'ensemble puis **fondues** dans des fours. La **fusion du cuivre** est réalisée en présence de sulfures, ce qui permet de rassembler le cuivre et les autres métaux chalcophiles (Ni, Co, Pb, Zn, etc.). Le cuivre est alors obtenu sous forme de matte. Vient ensuite une étape dite de conversion, qui permet de convertir la matte en cuivre métallique (cuivre blister). Le soufre résiduel est oxydé en SO_2 et extrait du convertisseur, et les métaux plus oxydables que le cuivre sont évacués sous forme de scorie. Le cuivre en blister est ensuite coulé sous forme d'anodes dans un four à anodes avec un degré de pureté de l'ordre de 99 %.

Les **procédés pyrométallurgiques** présentent certaines limitations. D'abord, l'ensemble des fractions non métalliques sont détruites lors de la pyrolyse, et ne peuvent pas être recyclées. Cette combustion peut également entraîner la production de gaz potentiellement dangereux. De plus, le coût d'investissement nécessaire à l'installation d'un tel procédé est très important à cause de la taille des fours. Enfin, les métaux issus des procédés pyrométallurgiques n'atteignent pas des niveaux de pureté très élevés : une étape d'hydrométallurgie supplémentaire est nécessaire [73].

3.2 Procédé de fusion continue Noranda

La fonderie Horne se situe au Canada dans la ville de Noranda. Elle est considérée comme le plus important producteur mondial de cuivre, avec 104 000 t de matériaux recyclés annuellement [74] (figure 9). Une première étape de « smelting » dans un four chauffé à 1 200 °C permet de fondre le matériau initial. Le mélange contient à ce stade environ 70 % de cuivre. La seconde étape, dans le convertisseur Noranda, permet d'atteindre un cuivre d'une pureté de 98 %.

Ce produit de fusion, la scorie, est ensuite concassé en fines particules puis envoyé dans des cellules de flottation permettant la séparation physique du cuivre et de ses impuretés. Les rejets d'oxydes de soufre générés lors du procédé sont valorisés par la production d'acide sulfurique.

3.3 Procédés hydrométallurgiques

Les **procédés hydrométallurgiques** reposent sur la **lixiviation**, en milieu acide ou basique aqueux, de différents métaux contenus dans les déchets d'équipements électroniques, et notamment les métaux précieux tels que l'or, l'argent ou le palladium. Les acides les plus classiques dans ce type de procédé sont l'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

Park et Fray ont proposé une voie de récupération des métaux précieux provenant de déchets électroniques [75]. Les déchets sont d'abord broyés, et les métaux ferreux et l'aluminium sont éliminés par tri électrostatique. Le résidu est ensuite lixivié dans l'acide tétrafluoroborique. Cette étape permet de séparer la fraction métallique de la fraction non métallique. Le cuivre est lixivié par du sulfate d'ammonium, puis éliminé du mélange par extraction électrolytique. Le résidu est alors lixivié par de l'eau régale (HNO_3/HCl), ce qui permet de séparer l'argent, qui n'est que très peu soluble dans ce milieu, et qui est récupéré à hauteur de 98 % lors de cette étape. Le palladium et l'or sont ensuite précipités et récupérés à hauteur de 93 % et 97 % respectivement (figure 10).

La lixiviation étant peu, voire pas du tout, sélective des différents métaux présents dans le matériau entrant, une purification du ou des métaux d'intérêt est nécessaire. Plusieurs voies de purification sont classiquement rencontrées :

- cémentation ;
- cristallisation ;
- adsorption ;
- précipitation ;
- séparation électrolytique.

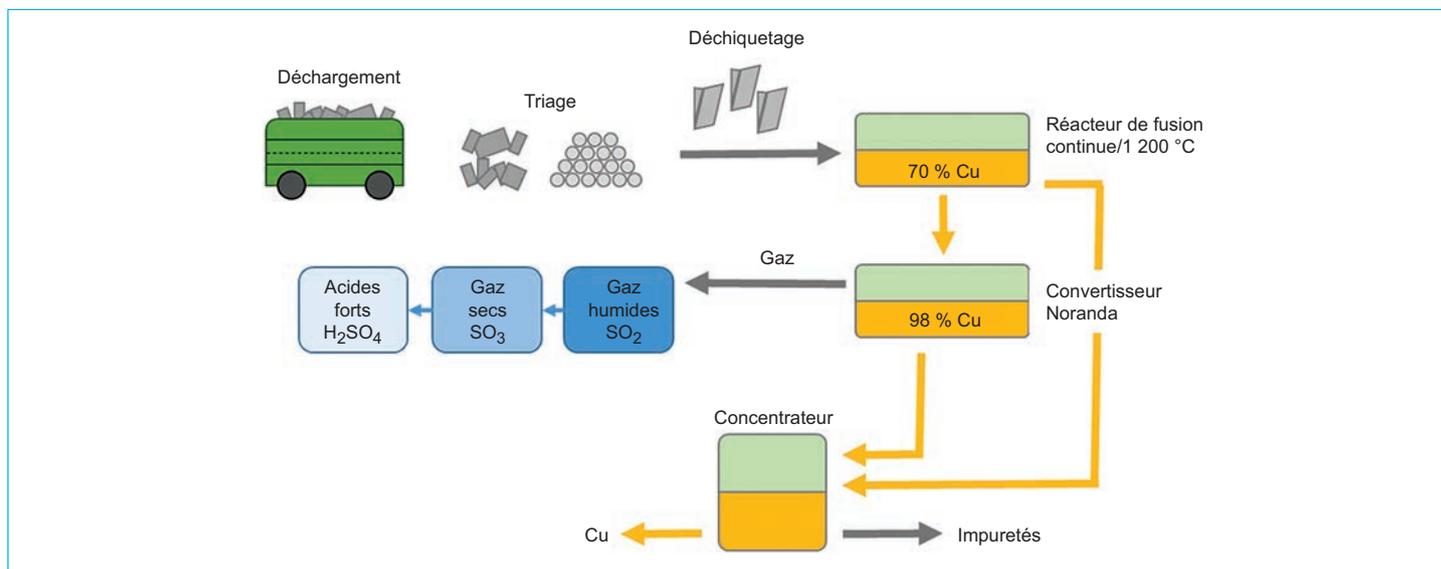


Figure 9 – Le procédé Noranda [74]

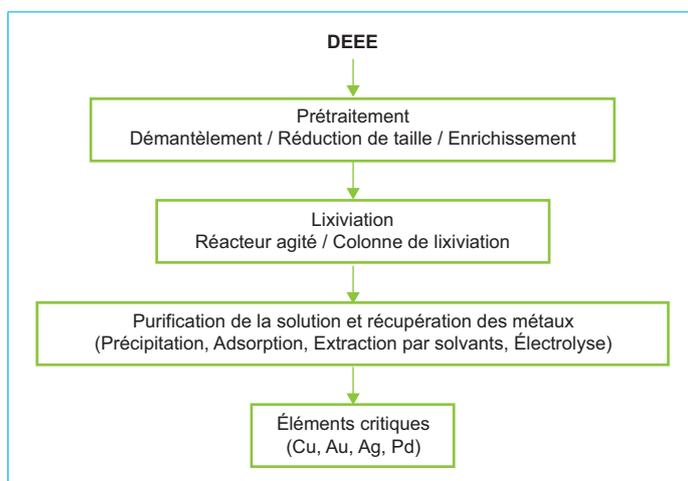


Figure 10 – Schéma de procédé de recyclage des DEEE par voie hydrométallurgique [74]

Les procédés hydrométallurgiques présentent diverses limitations :

- les voies hydrométallurgiques sont longues par rapport aux voies pyrométallurgiques ; la durée de traitement a indéniablement un impact économique sur le recyclage des métaux ;
- le broyage mécanique des déchets, nécessaire avant l'étape de lixiviation, cause la perte d'une fraction des métaux précieux pouvant atteindre jusqu'à 20 % ;
- les acides utilisés dans les procédés de lixiviation sont généralement toxiques et dangereux, et nécessitent un retraitement à l'issue de la récupération des métaux d'intérêt ;
- le nombre d'étapes successives réduit le rendement global de récupération des métaux précieux.

3.4 Procédés électrométallurgiques

Si les DEEE sont broyés, et si la fraction métallique et la fraction non métallique sont séparées par traitement mécanique, on peut ensuite traiter les métaux par un **procédé électrométallurgique**.

Cette méthode permet de séparer les métaux du mélange avec une consommation énergétique bien inférieure à celle requise dans les procédés pyrométallurgiques.

Les métaux sont lixiviés, soit dans l'eau régale (utile au laboratoire mais difficilement industrialisable), soit dans l'acide sulfurique (industrialisable mais lixiviation plus lente). Veit *et al.* ont utilisé une cathode de cuivre et une anode de platine pour l'électroextraction de métaux issus de la lixiviation de circuits imprimés [76]. Les principaux métaux contenus dans les circuits imprimés utilisés dans cette étude sont le cuivre, le plomb et l'étain. Le cuivre a été raffiné par le procédé électrométallurgique pour être récupéré avec une pureté supérieure à 98 %.

3.5 Voies innovantes de récupération des métaux

3.5.1 Extraction dans les liquides ioniques à température ambiante

La **dissolution de métaux** dans des **milieux organiques** offre une autre méthode, lorsque la lixiviation en solution aqueuse est inefficace [77] [78]. Les liquides ioniques sont des solvants totalement ioniques dont la température de fusion est arbitrairement fixée au-dessous de 100°C, mais dont la plupart des systèmes fréquemment utilisés sont liquides à température ambiante. Ces solvants offrent de nombreux avantages de par leurs propriétés physico-chimiques, telles que :

- une grande stabilité chimique ;
- une large fenêtre de stabilité électrochimique ;
- une faible volatilité ;
- une faible inflammabilité.

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques peuvent être modulées en fonction de la nature de leurs cations organiques et de leurs anions organiques ou inorganiques. Les liquides ioniques sont de bons solvants pour la dissolution oxydante des métaux, directement en tant qu'agent oxydant [79], ou en tant que solvant en présence d'un agent oxydant [80] [81] [82].

Les trihalogénures de liquide ionique sont préparés par mélange équimolaire d'un halogénure de liquide ionique et d'un halogène. On dit dans ce cas que le liquide ionique est le solvant et le trihalogénure l'oxydant. Le cation utilisé peut être de nature phosphonium

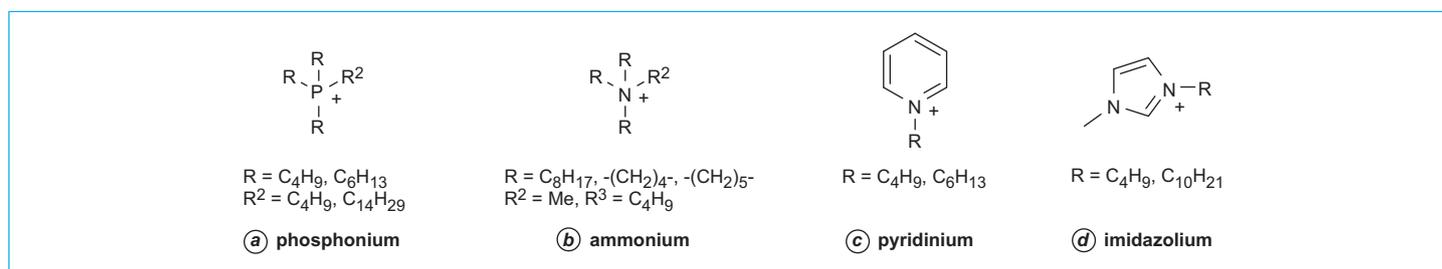


Figure 11 – Structure de quelques liquides ioniques à température ambiante

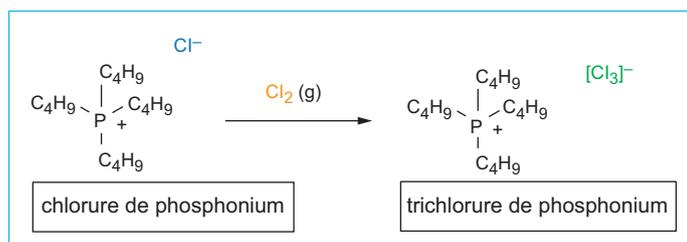


Figure 12 – Préparation du trichlorure de phosphonium

(figure 11a), ammonium (figure 11b), pyridinium (figure 11c) ou encore imidazolium (figure 11d). Le trihalogénure le plus fréquemment utilisé est le trichlorure [Cl₃]⁻, puisque la stabilité en solvant organique de cet anion est supérieure à celle des halogénures [Br₃]⁻ et [I₃]⁻. Le trichlorure de phosphonium est préparé par bullage de dichlore gazeux dans une solution de chlorure de phosphonium (figure 12).

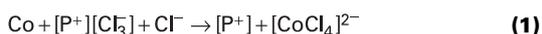
Les essais de dissolution de onze métaux (Cu, In, Zn, Ga, Sb, Au, Pt, Ge, Ta, Sm et Dy) et de deux alliages métalliques (GaAs et InAs) ont été réalisés par Li *et al.* [83]. La lixiviation est réalisée à température ambiante pour une durée dépendant du métal à dissoudre. Le cuivre et le fer se dissolvent en 1 h à 25 °C. Les essais sur des poudres de Sb, Ge, In et Zn ont nécessité respectivement 3, 8, 20 et 28 h dans un trichlorure de phosphonium. L'au et le Ga peuvent également être lixiviés mais en des temps de réaction plus longs, de 30 et 46 h respectivement.

Les deux alliages, GaAs et InAs, ont été dissous en 12 et 15 h respectivement. Le Pt et le Ta n'ont pas pu être lixiviés dans ces milieux, même après 35 h de réaction.

L'utilisation de liquides ioniques contenant un trihalogénure permet donc la dissolution oxydante de nombreux métaux, et la purification des mélanges de métaux pour en extraire des métaux de grande valeur tels que l'au et le Pt. Comme la dissolution oxydante n'est pas un procédé sélectif, une purification des ions en solution est nécessaire. Plusieurs méthodes sont envisageables :

- la **cémentation** : précipitation d'un métal à partir de sa forme ionique en solution par utilisation d'un autre métal dont le potentiel d'oxydoréduction est inférieur à celui du métal à précipiter ;
- la **crystallisation** : méthode fondée sur la variation de solubilité d'un sel en solution en fonction de la température ;
- la **précipitation** : par ajout d'un réactif entraînant la précipitation des sels sous la forme d'un sel insoluble dans le milieu (hydroxydes, nitrates, etc.) ;
- l'**adsorption** : en utilisant une surface poreuse possédant une affinité pour les ions en solution (résines échangeuses d'ions par exemple).

Binnemans *et al.* ont rapporté la dissolution oxydante d'aimants samarium-cobalt (Sm-Co) [83] suivant les réactions :



Ces aimants contiennent, outre le Sm et le Co, du Fe et du Cu. La dissolution des métaux dans le liquide ionique a lieu en deux étapes. Les métaux sont d'abord oxydés en leurs sels de chlorures correspondant par oxydation par le [Cl₃]⁻. La complexation des quatre sels anioniques formés par le cation organique permet la solubilisation complète des métaux.

D'autres agents oxydants que les trihalogénures sont associés aux liquides ioniques dans la bibliographie. Le système hydrogénosulfate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][HSO₄] a été très étudié, car il offre une bonne capacité à la solubilisation de métaux du fait de son acidité. Combiné au Fe₂(SO₄)₃ en tant qu'agent oxydant et à la thiourée en tant qu'agent complexant, de très bons résultats de solubilisation oxydante de métaux tels que l'au et l'Ag ont été obtenus [80]. Il est notable que le liquide ionique peut être substitué par de l'acide sulfurique pur, mais dans ce cas les rendements de dissolution de l'argent sont moindres. Cette différence de réactivité s'explique par la formation d'une couche de passivation en surface de l'argent en solution aqueuse, bloquant le processus de lixiviation [80].

Bentley *et al.* ont rapporté l'oxydation de l'or par les ions iodures dans le liquide ionique bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de 1-ethyl-3-méthylimidazolium (EMIM)[N(Tf)₂] [84]. L'or en solution se trouve à l'état d'oxydation +1 et est formé selon la réaction :



On peut lixivier le platine en utilisant des liquides ioniques dont l'anion est exclusivement un chlorure [85]. Il est nécessaire de chauffer le milieu à 80 °C pour atteindre la dissolution oxydante du métal.

3.5.2 Électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante

La récupération d'oxydes de métaux lixiviés peut-être officieusement par un **procédé d'électrodéposition**. La fenêtre électrochimique des **liquides ioniques** leur permet de réduire des oxydes de terres rares métalliques dont le potentiel électrochimique, inférieur à celui de l'eau, ne permet pas leur réduction en milieu aqueux sans la production concomitante d'H₂ en grande quantité [86]. Les liquides ioniques sont d'excellents milieux pour l'électrodéposition des métaux, puisqu'ils contiennent des donneurs d'électrons, qui complexent les métaux et favorisent leur dépôt [87].

La principale contrainte pour l'électrodéposition de métaux dans les liquides ioniques est causée par la **viscosité importante** du milieu [88]. Pour pallier cette difficulté, on peut diluer les liquides ioniques visqueux avec d'autres liquides moins visqueux (liquides ioniques, solvants organiques). Une **élévation de la température** permet aussi de réduire la viscosité des liquides ioniques très visqueux à température ambiante [89].

Certains diluants peuvent également jouer un rôle dans la conductivité ou dans la dissolution oxydante des métaux [90]. De manière générale, la stabilité électrochimique d'un liquide ionique diminue lorsque le nombre d'insaturations augmente dans la structure du cation organique. Les doubles liaisons interviennent

Tableau 1 – Technologies de recyclage associées à la récupération des métaux précieux dans les DEEE [91]

Technologie de recyclage industrielle	Métaux visés	Avantages de la technologie	Inconvénients de la technologie	Impacts environnementaux
Pyrométallurgie	Au, Ag, Pd	Efficacité du procédé Technologie mature	Coût d'investissement élevé	Émission de dioxines
Lixiviation acide	Au, Ag, Pd	Grande efficacité du procédé Technologie mature Faible coût d'investissement	Haute toxicité	Émission de NO _x , Cl ₂ , HCN, rejets d'eau polluée
Lixiviation chlorée	Au, Ag, Pd	Technologie mature Faible coût d'investissement Faible toxicité	–	Émission de Cl ₂ , rejets d'eau polluée

dans les réactions faradiques, causant la dégradation du sel. Inversement, la présence de chaînes aliphatiques dans le sel permettra d'augmenter la fenêtre de stabilité électrochimique du liquide ionique.

3.5.3 Recyclage des métaux précieux dans les DEEE

Les métaux précieux contenus dans les DEEE sont surtout contenus dans les cartes électroniques. Les méthodes industrielles les plus rencontrées sont la **pyrométallurgie** et l'**hydrométallurgie** (tableau 1) [91]. Aucune technologie n'est idéale et chacune présente des avantages et des inconvénients. Pour la récupération des métaux précieux, la séquence « broyage – hydrométallurgie » est la plus avantageuse.

Les métaux précieux dans les **cartes électroniques** sont principalement l'Au, le Pd et l'Ag. La composition des cartes électroniques en ces métaux dépend de leur application. Ainsi on peut différencier **trois types de cartes** :

- les cartes riches, contenant plus de 400 ppm d'Au, trouvées dans les smartphones, les tablettes ou les caméscopes ;
- les cartes intermédiaires, contenant 100 à 400 ppm d'Au, trouvées dans les téléviseurs à cristaux liquides, les ordinateurs ou les lecteurs DVD ;
- les cartes pauvres, contenant moins de 100 ppm d'Au, trouvées dans les réfrigérateurs, les calculatrices et les imprimantes.

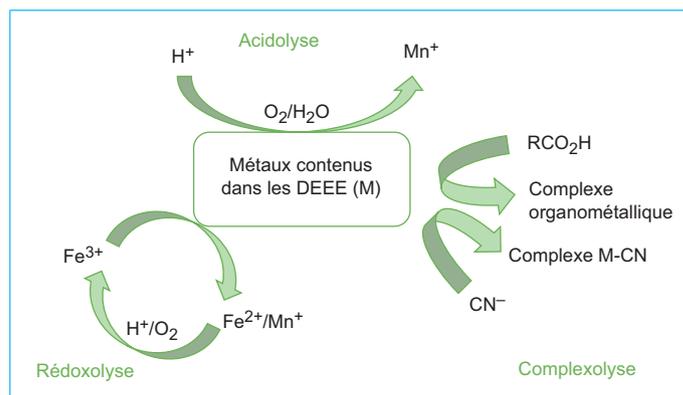
Le type de carte utilisé justifie de la récupération ou non des métaux précieux par un industriel, en fonction de la durée d'amortissement de la technologie. Ainsi, sur 10 ans, le recyclage de cartes riches produirait un bénéfice moyen de 63 millions d'euros, tandis que le recyclage de cartes pauvres entraînerait un déficit moyen de 3 millions d'euros [92].

3.5.4 Biolixiviation

La **voie biométallurgique** visant au recyclage des DEEE fait depuis plusieurs années l'objet d'un intérêt croissant [93]. Trois types de microorganismes permettent la biolixiviation de métaux provenant des DEEE :

- les procaryotes chémolithotrophiques ;
- les bactéries hétérotrophiques ;
- les champignons ou *fungi*.

Parmi ces derniers, *Aspergillus niger*, champignon producteur d'acide, est actif dans une large gamme de pH, permettant ainsi d'extraire les métaux plus rapidement que les bactéries [94] [95] [96]. L'activité métabolique de *A. niger* entraîne la production


Figure 13 – Différents mécanismes de biolixiviation [93]

d'acides organiques tels que l'acide citrique, l'acide oxalique, l'acide malique et l'acide gluconique [97] [98] [99] [100].

D'après Brandl *et al.* [101], il existe trois mécanismes fondamentaux pour expliquer la biolixiviation (figure 13) :

- l'**acidolyse** : elle permet le passage en solution des métaux par hydrolyse par les acides biologiques, produits par des microorganismes en présence d'oxygène et d'eau ;
- la **rédoxolyse** : elle permet l'oxydation des métaux par le Fe³⁺, lui-même obtenu par oxydation du Fe²⁺ ; cette réaction peut être catalysée par l'*Acidithiobacillus ferrooxidans* [102] ;
- la **complexolyse** : les métabolites secondaires produits par les microorganismes chélatent les ions métalliques pour former des complexes hydrosolubles.

3.5.5 Biosorption

La **biosorption** est un procédé physico-chimique et métabolique regroupant l'**absorption**, l'**adsorption**, l'**échange d'ions**, le **microprecipitation** et les mécanismes de **complexation de surface** sur des matériaux d'origine biologique [103] [104] [105] [106]. L'efficacité du procédé de biosorption est dépendant de la surface cellulaire du biosorbant [107] [108]. Les fonctions chimiques mises en jeu dans les procédés de biosorption sont nombreuses : fonctions carboxyle, imidazole, sulfhydryle, amino, phosphate, thio-éther, phénol, carbonyle, amide et hydroxyle. Les capacités de sorption des biomatériaux peuvent être améliorées par leur fonctionnalisation.

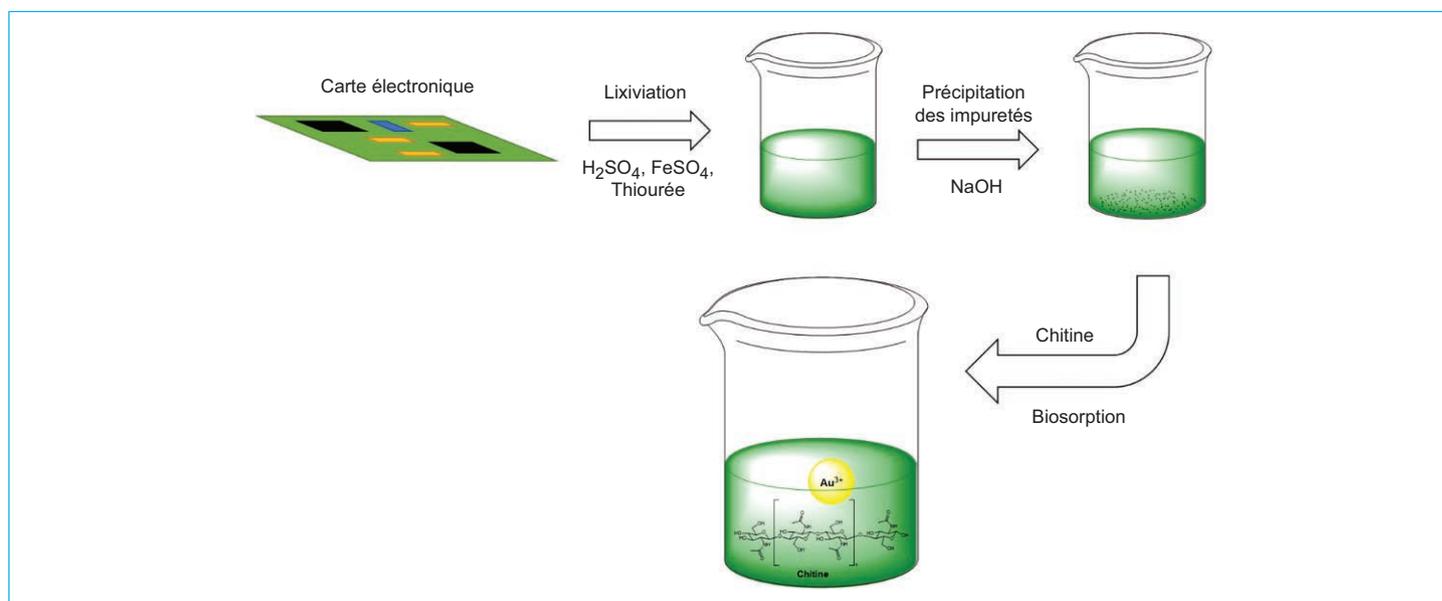


Figure 14 – Mécanisme de biosorption de l'or sur la chitine [110]

La biosorption présente plusieurs avantages :

- absorption sélective des éléments, y compris à faible concentration ;
- procédé économe en énergie ;
- conditions douces (pH, température) ;
- récupération facile des éléments ;
- régénération possible des biosorbants.

Malgré un développement croissant de cette technologie depuis les années 1990, il n'existe aujourd'hui aucun procédé de biosorption industriel, notamment à cause du manque de données concernant la sélectivité des complexes entre le biosorbant et le métal, et de la nécessité de solubiliser les métaux à partir d'une matrice solide.

Bhat *et al.* ont proposé une voie de récupération de l'Au et de l'Ag des DEEE par une suite de procédés **hydrométallurgique** et **biométallurgique** [109]. En utilisant des racines d'*Eichhornia* et des déchets de poudre de thé, ils ont biosorbé un lixiviat de carte électronique contenant du cyanure d'argent. Le cyanure d'argent concentré peut alors être réutilisé en galvanoplastie.

Dans le cas de l'or, le groupe de Côrtes a utilisé la **chitine** en tant que biosorbant [110] (figure 14). Des cartes électroniques sont lixiviées dans une solution d'acide sulfurique en présence de sulfate ferreux et de thio-urée. L'ajout d'une solution de NaOH permet de précipiter les impuretés. L'Or est ensuite biosorbé sur la chitine, avec un rendement pouvant atteindre jusqu'à 80 % en 4 h.

La principale difficulté rencontrée dans le procédé de biosorption est la désorption sélective des différentes espèces dans le cas d'un mélange. En effet, les métaux adsorbés sur le biosorbant sont libérés par lavage acide (classiquement HCl aqueux). Ce traitement permet la libération en solution des métaux adsorbés, mais n'est pas sélectif. Il est donc nécessaire de rendre le biosorbant spécifique du métal ciblé, par exemple en le fonctionnalisant au préalable avec des fonctions chimiques permettant une reconnaissance spécifique de certains ions métalliques.

Les biosorbants classiquement rencontrés dans le recyclage des DEEE sont listés dans tableau 2. Certains cations métalliques tels que le La^{3+} ou le Ce^{3+} peuvent être biosorbés sur des matériaux biologiques, sans modification préalable, tels que l'écorce de pamplemousse ou encore des écailles de poissons [111].

Tableau 2 – Biosorbants connus pour les métaux provenant de DEEE [111]

Cation	Biosorbant	Capacité de sorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)
Ag^+	Résine de chitosane modifié	414
	<i>Bacillus cereus</i>	92
	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	136
Au^{3+}	Chitosane modifié	670
	Carbone de cosse de riz	1 497
Pd^{2+}	<i>Racomitrium lanuginosum</i>	37
La^{3+}	Écailles de poisson	250
Ce^{3+}	Écorce de pamplemousse	159
	Carapace de crevettes	1 000

3.5.6 Bioprécipitation et bioélectrochimie

Les systèmes **bioélectrochimiques** permettent de combiner le **métabolisme des systèmes microbiens** et l'**électrochimie**. Des microorganismes situés sur les électrodes peuvent collecter des électrons à partir de fluides contenant de la matière organique. Les électrons ainsi récupérés peuvent réduire les ions métalliques en solution à la cathode. Les métaux y sont réduits sans apport d'énergie supplémentaire si le potentiel généré à la bioanode est inférieure au potentiel redox de la demi-réaction à la cathode.

De nombreux métaux (Cu, Ni, Cd, Zn, Ag, Au, Co, Se) ont ainsi pu être récoltés grâce à des systèmes bioélectrochimiques [112]. La plupart de ces recherches ont été réalisées à partir de solutions modèles préparées artificiellement. Néanmoins, des travaux de Peiravi *et al.* [113] et de Pozo *et al.* [114] rapportent une voie de retraitement de déchets de mine. Le système est fondé sur deux cellules différentes, une cellule électrochimique microbienne et une cellule électrochimique classique (figure 15). Une unité de précipitation permet de récupérer les métaux contenus dans la boue de minerais sous forme d'hydroxydes métalliques $\text{M}(\text{OH})_2$. Les

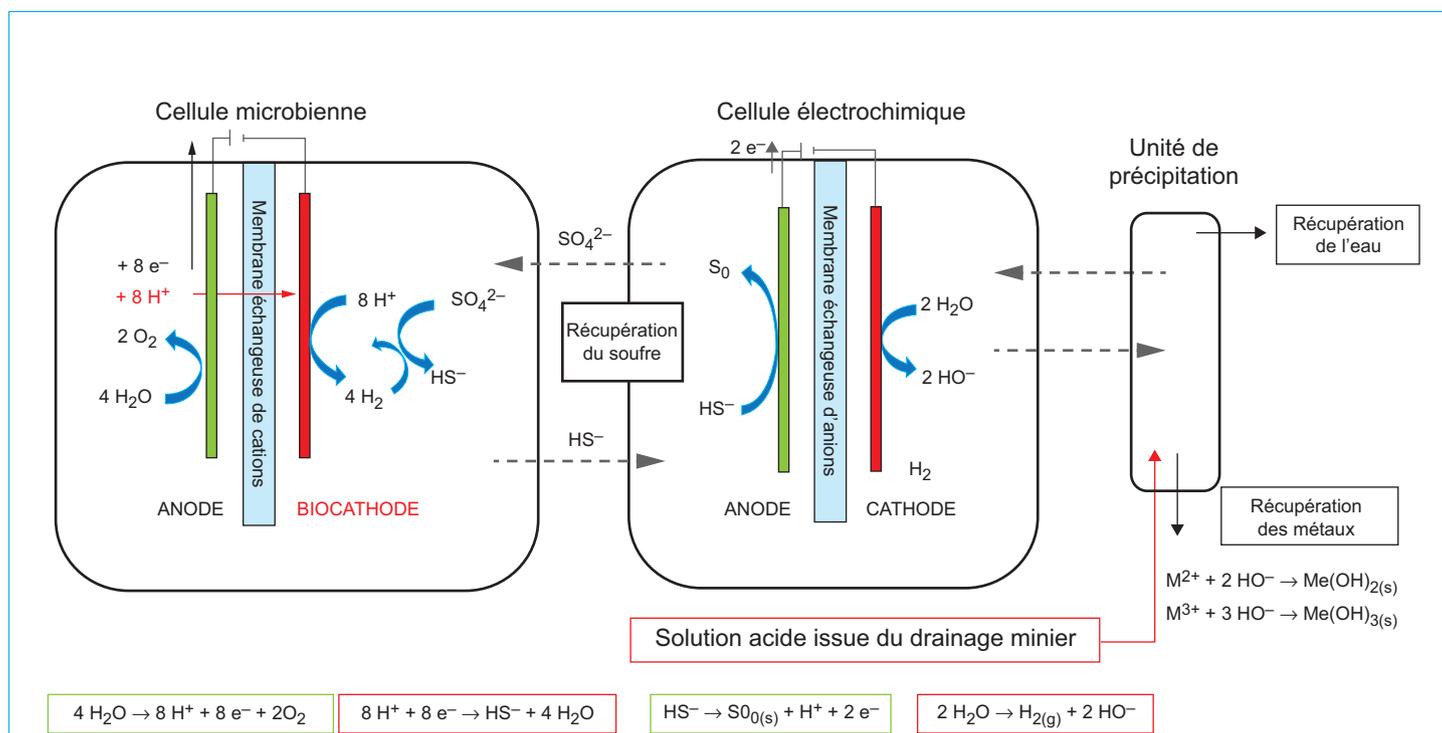


Figure 15 – Système bioélectrochimique de récupération de métaux issus de lixiviat de minerais [113]

hydroxydes métalliques sont obtenus grâce à l'augmentation du pH causée par la production d'hydrogène à la cathode lors de la réaction de réduction de l'eau. Les sulfates présents à la cathode migrent vers le compartiment anodique à travers une membrane échangeuse d'anions, et sont ainsi éliminés de la boue de minéral. Les bactéries présentes à l'anode permettent la réduction des sulfates en sulfures par biocatalyse.

3.5.7 Évaporation

En 2021, Tour *et al.* ont montré qu'il était possible de séparer des métaux de leur substrat par simple évaporation [115]. En effet, la différence de pression de vapeur entre un substrat tel que le carbone, la céramique ou le verre, et les métaux qu'il contient permet de les en séparer *via* un procédé de chauffage ultra-rapide par effet Joule sous vide. Ainsi, à l'aide d'une impulsion de courant, inférieure à la seconde, un échantillon est porté à une ultra-haute température d'environ 3 400 K, ce qui permet la séparation par évaporation des métaux qu'il contient. Ce procédé a été utilisé pour la séparation de métaux précieux contenus dans le circuit imprimé d'un déchet électronique représentatif, un ordinateur mis au rebut.

Le circuit imprimé contenant les métaux est broyé en une fine poudre et mélangé à du noir de carbone qui sert d'additif conducteur. Le mélange est chauffé et les métaux évaporés par chauffage ultra-rapide par effet Joule à ultra-haute température (> à 3 000 K) ; les vapeurs métalliques obtenues sont alors transportées sous vide et recueillies par condensation (figure 16). La température atteinte est suffisamment élevée pour permettre la volatilisation de la plupart des composants non carbonés. D'après les relations pression de vapeur-température, les métaux précieux ont une pression de vapeur plus élevée que le carbone qui ne se sublime pas avant environ 3 900 K. Ainsi, les métaux sont évaporés et les principaux composants contenant du carbone, tels les plastiques, sont carbonisés.

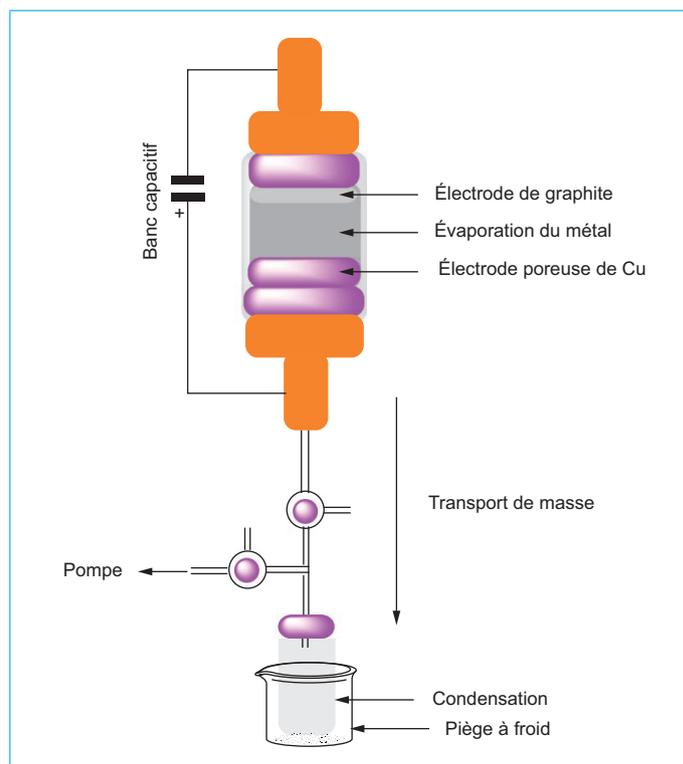


Figure 16 – Schéma du dispositif de chauffage ultra-rapide par effet Joule et du dispositif de séparation par évaporation. L'appareillage est composé de trois parties, dont le dispositif de chauffage ultra-rapide par effet Joule pour l'évaporation des métaux, le système de vide pour le transport de masse, et le piège à froid pour la condensation des volatils [115]

L'utilisation d'additifs halogénés a permis d'atteindre des rendements de récupération supérieurs à 80 % pour le Rh, le Pd et l'Ag, et supérieur à 60 % pour l'Au, qui sont des métaux abondants dans les déchets électroniques. Ce procédé permet également de récupérer des métaux lourds particulièrement toxiques tels que le Hg, l'As, le Pb et le Cr, minimisant ainsi l'impact sanitaire et environnemental du processus de recyclage.

À retenir

- Un démantèlement des appareils électriques et électronique est la première étape de tout procédé de recyclage.
- La pyrométallurgie permet d'éliminer les fractions non métalliques des DEEE, permettant un accès aux métaux d'intérêt.
- L'hydrométallurgie permet le passage en solution des sels métalliques. Les métaux peuvent ensuite être purifiés selon différentes méthodes (céméntation, cristallisation, précipitation, adsorption).
- Des voies innovantes permettent la lixiviation et l'adsorption des métaux à partir de matériaux biologiques.

4. Devenir des fractions non métalliques

La nature des matériaux employés pour la fabrication de cartes électroniques dépend de leur utilisation. Deux compositions couramment rencontrées sont de la **fibre de verre renforcée à la résine époxy** , et du **papier cellulosique renforcé à la résine phénolique** .

Le groupe de Xu décrit la préparation d'une plaque à partir des résidus non métalliques provenant de circuits imprimés [116]. D'abord, les cartes électroniques sont broyées, puis la fraction cuivrée contenue est séparée par tri électrostatique. Les fractions non métalliques sont réduites à une granulométrie inférieure à 0,3 mm. La poudre obtenue est broyée pendant 15 minutes puis mélangée avec divers agents texturants tels que du polystyrène et du perbenzoate de tert-butyle permettant d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau. La pâte obtenue est alors mélangée à de la fibre de verre et du CaCO₃. L'ensemble est mis en forme de plaques de 4 mm d'épaisseur par pressage à chaud à 150 °C, sous une pression de 6 MPa. La résistance mécanique et chimique des plaques de matériau non métallique recyclées permet leur

réemploi dans du mobilier urbain (bancs, clôtures, plaques d'égout, etc.) [117] (figure 17).

À retenir

- La nature des matériaux employés pour la fabrication de cartes électroniques dépend de leur utilisation.
- Deux compositions couramment rencontrées sont la fibre de verre renforcée à la résine époxy, et le papier cellulosique renforcé à la résine phénolique.
- Les matériaux non métalliques sont essentiellement séparés des minéraux par différence de granulométrie.

5. Conclusion et perspectives

Le développement des énergies renouvelables, de la mobilité durable et des biens de consommation tels que les produits de haute technologie et du numérique, lié à l'augmentation démographique, s'accompagne d'une croissance importante des besoins en ressources minérales et en métaux. Dans le contexte des transitions énergétique et numérique actuelles, certains métaux essentiels vont devenir d'autant plus critiques. Face aux problèmes liés à la disponibilité des matières premières, à l'instabilité géopolitique de certains de leurs pays producteurs, ou à leurs positions oligopolistiques, le recyclage des métaux contenus dans les déchets électriques et électroniques peut apporter certaines solutions.

De nombreux procédés sont disponibles, dont certains mis en pratique pour l'exploitation de cette mine urbaine. En effet, le recyclage est déjà pratiqué pour des métaux tels que le Pt, le Rh, le Ru et le Pd, essentiellement à partir des pots catalytiques, le Ga et l'In, à partir de chutes de fabrication, ou le Ta et l'Ag. Il permet de les réinjecter dans le cycle. Le recyclage reste néanmoins marginal pour d'autres métaux tels que l'Ir. Les acteurs industriels majeurs dans le recyclage des métaux provenant de DEEE et leurs procédés sont listés dans le tableau 3.

L'identification de procédés de recyclage performants, peu énergivores, respectueux de l'espèce humaine et de l'environnement, et économiquement rentables font l'objet de nombreux travaux. Néanmoins, la performance des procédés mis en œuvre à l'échelle industrielle est difficile à évaluer du fait de la discrétion des entreprises qui, souvent, ne révèlent même pas les métaux qu'elles recyclent. Aussi, l'exploitation de la mine urbaine reste un énorme défi à relever.

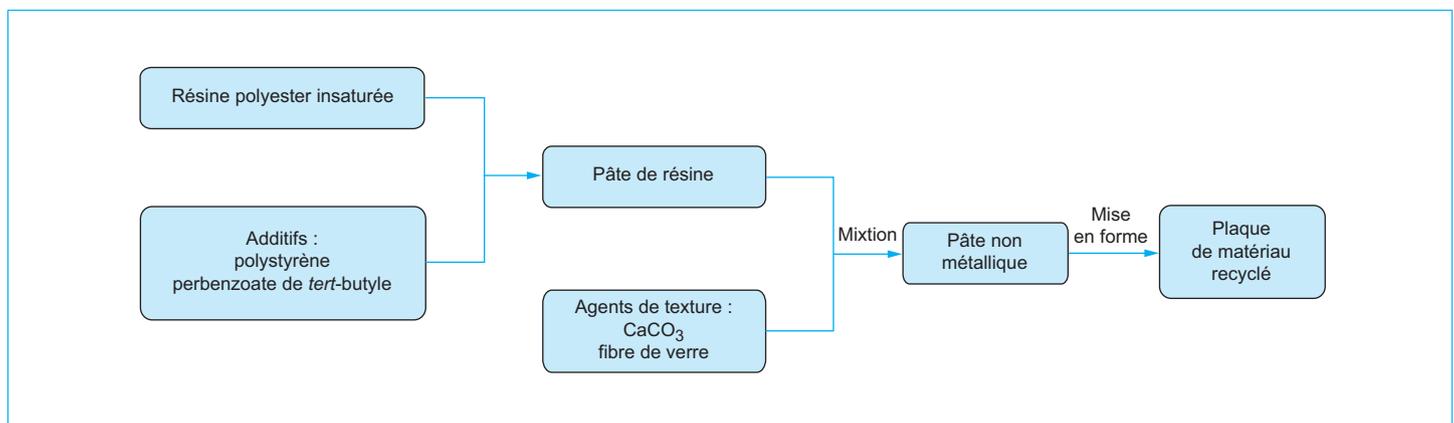


Figure 17 – Schéma de procédé de recyclage de matériaux non métalliques des DEEE [116]

Tableau 3 – Bilan des procédés de recyclage des métaux provenant de DEEE à échelle industrielle

Entreprise	Pays	Procédé	Métaux recyclés	Sous-produits
Glencore	Canada	Fusion continue (Noranda)	Ag, Au, Pd, Pt (volumes non communiqués)	H ₂ SO ₄ , Cu, Ni, Se, Te
Boliden	Finlande	Fonderie Kaldor	Ag (524 t · an ⁻¹), Au (14 t · an ⁻¹) Pt, Rh, Pd (volumes non communiqués)	H ₂ SO ₄ , As, Bi, Cu, In, Ir, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Zn
Umicore	Belgique	Procédé Harris	Ag (2 400 t · an ⁻¹), Au (100 t · an ⁻¹), Pd (25 t · an ⁻¹), Pt (25 t · an ⁻¹), Rh (5 t · an ⁻¹)	As, Bi, Cu, In, Ir, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ru
Aurubis	Allemagne	Pyrométallurgie (procédé de recyclage Kayser)	Ag, Au (volumes non communiqués)	FeSiO ₂ , NiSO ₄ , Cu, Pb, Sn, Zn
Kowa	Japon	Procédé Rose	Ag, Au (volumes non communiqués)	Bi, Cu, Ni, Pb, Sb, Sn, Te

6. Glossaire

Chitine ; Chitin

Substance organique (polysaccharide) azotée qui constitue le principal élément des téguments des insectes, des crustacés ainsi que de certains champignons et lichens.

Électrométallurgie ; Electrometallurgy

Utilisation des propriétés thermiques et électrolytiques de l'électricité pour la production et l'affinage des produits métallurgiques.

Lixiviation ; Leaching

Traitement d'une substance, d'un mélange, par un liquide pour en extraire les constituants solubles.

Métaux précieux ; Precious metals

Les métaux précieux sont l'or, l'argent et les métaux du groupe du platine (platine, palladium, iridium, rhodium, osmium et ruthénium).

Minéralurgie ; Mineralurgy

Séparation des différents minéraux contenus dans un minerai extrait en carrière ou en mine, afin de concentrer ceux valorisables. Le minerai subit ainsi différents procédés de traitement impliquant des techniques physiques et physico-chimiques.

Oligopole ; Oligopole

Forme de marché dans lequel un très petit nombre d'entreprises ont le monopole de l'offre d'une marchandise ou d'un service et sont ainsi soustraites au régime de libre concurrence.

Le recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques...

On n'arrête pas le progrès !

Résumé Les produits high-tech qui font notre quotidien nécessitent des métaux parfois rares dont la production est contrôlée par un nombre restreint de pays (Chine, Russie, République démocratique du Congo et Brésil principalement). Les risques liés aux situations d'oligopole ou de quasi-monopole dont ces métaux stratégiques font l'objet ont poussé l'Union européenne à chercher d'autres voies d'approvisionnement, la première étant le recyclage d'équipements électroniques et électriques usagés. Parmi ces métaux, l'indium et le lanthane présentent de nombreuses applications high-tech. L'indium est un métal rare associé à l'exploitation des minerais de zinc et d'étain, largement dominée par la Chine. Le lanthane, comme l'ensemble des terres rares, n'existe pas individuellement dans des gisements, mais est lui aussi associé à d'autres métaux. Le recyclage de l'indium et du lanthane contenus dans les équipements en fin de vie semble donc la seule alternative pour remédier aux risques de pénurie. Au-delà des aspects économique et stratégique, le recyclage de ces métaux peut constituer une alternative intéressante permettant de diminuer l'exploitation à grande échelle des gisements de minerais les contenant et ainsi de préserver l'environnement. Cet article présente un procédé d'électrodéposition du lanthane et d'extraction-électrodéposition de l'indium dans des liquides ioniques faiblement hygroscopiques.

Mots-clés Chimie durable, métaux stratégiques et critiques, liquides ioniques, électrodéposition, récupération métallique, hydrométallurgie.

Abstract **Recycling waste from electrical and electronic equipment...: we do not stop progress!** High-tech products which make our day-to-day life require rare metals whose production is controlled by a limited number of countries, mainly China, Russia, the Democratic Republic of Congo and Brazil. The specific supply risks linked to the oligopoly or quasi-monopoly situations of these strategic metals have prompted the European Union to look for alternative supply routes, the first being the recycling of used electronic and electrical equipment. Among these, indium and lanthanum are elements that have many high-tech applications. Indium is a rare metal associated with the mining of zinc and tin, largely dominated by China. Lanthanum, like all rare earths, does not exist individually in deposits, but is also associated with other metals. The recycling of indium and lanthanum contained in end-of-life equipment therefore appears to be the only alternative to addressing the risks of scarcity. And beyond the economic and strategic aspects, the recycling of these metals can be an interesting alternative to reduce the large-scale exploitation of mineral deposits containing them and thus to preserve the environment. This article presents a process for lanthanum electroplating and indium extraction and electrodeposition in weakly hygroscopic ionic liquids.

Keywords Sustainable chemistry, strategic and critical metals, ionic liquids, electroplating, metal recovery, hydrometallurgy.

Traitement et recyclage des déchets high-tech : une urgence

Avec chaque produit équipé d'une pile ou muni d'une prise électrique que nous jetons aux ordures – ordinateurs, téléviseurs, smartphones, baladeurs MP3, pour n'en citer que quelques-uns –, nous gaspillons des ressources extrêmement précieuses [1]. En effet, ces déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) contiennent de nombreux métaux dont les sociétés occidentales sont de plus en plus dépendantes pour assurer l'avantage concurrentiel de leur industrie de haute technologie. Ces métaux dits « critiques », bien que « mineurs » car ils ne sont pas échangés sur les marchés organisés tels que le « London Metal Exchange » (LME) [2], sont pourtant indispensables aux différentes filières de l'économie. Leur criticité est évaluée selon deux principaux critères : leur importance pour l'économie et leur risque de rupture d'approvisionnement.

Parmi ces métaux mineurs, l'indium, qui est utilisé chaque année dans plus d'un milliard de produits électroniques tels que les écrans plats et les smartphones, a vu son prix plus que

sextupler en 2014 sur le marché mondial pour devenir plus élevé que celui de l'argent. Bien que les réserves mondiales d'indium soient critiques (moins de 200 ppb dans la croûte terrestre), ce métal rare n'est recyclé que dans quelques usines de production en Belgique [3], au Japon [4] et en Corée du Sud [5]. Le Japon est d'ailleurs pionnier en la matière puisque ce pays couvre près de la moitié de ses besoins en indium grâce au recyclage des chutes de production. Le recyclage de l'indium contenu dans les DEEE reste par contre relativement marginal dans le monde.

Le lanthane, qui appartient au groupe des terres rares, n'a de rare que le nom de son groupe. En effet, il est présent en quantité abondante un peu partout dans la croûte terrestre mais de façon très disparate. Utilisé comme catalyseur dans l'industrie pétrolière [6] et automobile, pour la fabrication de verres, de céramiques et de lampes à basse consommation, d'alliages à la fois légers et résistants pour l'aéronautique, et essentiel à la fabrication des batteries des véhicules hybrides HEV (Toyota Prius) [7], le lanthane est lui aussi un métal stratégique. La flambée des prix des terres rares en 2011 et le quasi-monopole chinois ont conduit certains pays à relancer l'exploration

minière et d'autres à rechercher des solutions de recyclage [8]. Ce n'est toutefois pas seulement un problème de pénurie qui rend indispensable un recyclage des matières premières de valeur. Les montagnes de déchets électroniques qui croissent à une allure vertigineuse dans le monde entier contribuent également pour une part importante à la pollution de l'environnement. L'Agence européenne pour l'environnement a calculé que la quantité de DEEE – entre 20 et 50 millions de tonnes chaque année – augmente trois fois plus vite que celle de tous les types de déchets ménagers. Un traitement inapproprié des DEEE peut engendrer d'innombrables problèmes d'environnement et de santé, causés entre autres par les métaux lourds libérés.

Les liquides ioniques à température ambiante pour le recyclage de métaux

La conception de procédés de traitement technologiquement sûrs et respectueux de l'environnement est une phase essentielle du développement de procédés industriels propres pour la réhabilitation de sites pollués par des déchets technologiques. Parmi les procédés de récupération de métaux, les méthodes séparatives par extraction liquide-liquide sont depuis longtemps considérées comme des méthodes de choix [9-10]. L'extraction liquide-liquide emploie cependant des solvants organiques toxiques, inflammables et volatils (COV), et donc incompatibles avec les grands principes de la chimie durable [11].

Dans ce contexte, les liquides ioniques (RTIL) ont fait l'objet d'un grand intérêt ces dernières années pour leur utilisation comme solvants alternatifs aux solvants organiques classiques lors de réactions de catalyse industrielles [12], comme solvants d'extraction [13] ou encore comme électrolytes pour l'électrochimie [14]. En effet, en plus de leur faible volatilité et de leur quasi non-inflammabilité [15], ils ont une forte aptitude à solvater à la fois des composés organiques et inorganiques [16-17] et représentent donc une alternative intéressante aux solvants organiques et en particulier pour l'extraction liquide-liquide. Toutefois, lors de leur utilisation pour l'extraction d'ions métalliques, la récupération consécutive des métaux extraits apparaît comme une difficulté potentielle. L'électrodéposition *in situ* des métaux cibles dans le liquide ionique est une solution potentielle pour résoudre ce problème et permet de récupérer des métaux de grande pureté grâce au caractère sélectif du procédé d'électrolyse [18]. Les liquides ioniques sont en effet des solvants prometteurs pour l'électrodéposition. Constitués uniquement d'ions, ils sont de bons conducteurs et peuvent être utilisés tels quels en tant qu'électrolytes, sans ajout de sel support, contrairement aux solvants moléculaires classiques. Certains d'entre eux possèdent un très large domaine d'électroactivité [19], supérieur à celui de l'eau ou des solvants organiques. Ils permettent également de s'affranchir des inconvénients associés à la réduction des ions H^+ , inévitables dans les solvants

protiques [17]. Enfin, contrairement à leurs prédécesseurs, les liquides ioniques de deuxième génération caractérisés par une association cation/anion organiques sont stables vis-à-vis de l'eau et de l'air et sont liquides dans une large gamme de température [20], permettant ainsi un confort de manipulation similaire à celui rencontré avec les solvants classiques.

Électrodéposition du lanthane dans un liquide ionique

Bien que l'on soupçonne les Égyptiens de l'avoir utilisée il y a plus de 3 000 ans pour décorer leurs objets d'art de cuivre rouge, la pratique du dépôt de métal ne s'est élargie aux métaux non décoratifs tels que le nickel, le laiton, l'étain et le zinc qu'au cours des années 1850, grâce à l'évolution des connaissances en électrochimie. Le dépôt de métal a été une pratique courante dans l'industrie sans que la technique n'évolue pendant une centaine d'années, et c'est avec l'avènement de l'industrie électronique au milieu du XX^e siècle que de grands changements ont eu lieu dans son matériel et sa chimie. L'électrodéposition, ou galvanoplastie, est utilisée de nos jours dans l'industrie essentiellement pour le traitement anticorrosion de voitures, de bâtiments et d'appareils électroménagers, et dans le domaine de l'électronique pour la fabrication des circuits imprimés. L'utilisation de cette technique pour la récupération de métaux par voie hydrométallurgique est très peu développée, si ce n'est dans le traitement des bains de galvanoplastie pour la récupération de métaux précieux ou hautement toxiques [21]. Elle présente pourtant de nombreux avantages : sélectivité, récupération de métaux de haute pureté, utilisation d'un réactif « vert », accès à des métaux dont le potentiel d'oxydo-réduction est largement négatif, etc. Cette technique est essentiellement basée sur des méthodes de réduction d'espèces métalliques dissoutes dans l'eau. Malheureusement, les électrolytes aqueux ne conviennent pas pour la récupération de nombreux métaux contenus dans les DEEE, comme les terres rares, en raison de la faible stabilité électrochimique de l'eau. En effet, sa réduction en hydrogène moléculaire intervient avant celle des ions métalliques, empêchant l'électrodépôt du métal (*tableau I*).

Ainsi, l'électrodéposition des terres rares est classiquement réalisée dans des solvants organiques [23] ou des sels fondus à haute température [24] qui présentent néanmoins des inconvénients majeurs. En effet, les solvants organiques sont volatils et inflammables alors que les sels fondus sont hautement corrosifs et l'électrodéposition doit être réalisée à haute température. En outre, ces deux milieux sont hygroscopiques et nécessitent de travailler en atmosphère inerte. Les liquides ioniques ne présentent pas tous ces inconvénients et leur grande stabilité électrochimique donne accès à l'électrodéposition d'un nombre important d'éléments inaccessibles en milieu aqueux dans des conditions plus respectueuses de l'homme et de l'environnement.

Tableau I - Potentiels normaux des couples RE^{III}/RE^0 (RE : terres rares, d'après [22]).

Potentiels normaux (V/ENH) des couples RE^{III}/RE^0								
Sc^{3+}/Sc - 2,077	Y^{3+}/Y - 2,372	La^{3+}/La - 2,379	Ce^{3+}/Ce - 2,336	Pr^{3+}/Pr - 2,353	Nd^{3+}/Nd - 2,323	Pm^{3+}/Pm - 2,3	Sm^{3+}/Sm - 2,304	Eu^{3+}/Eu - 1,991
Gd^{3+}/Gd - 2,279	Tb^{3+}/Tb - 2,28	Dy^{3+}/Dy - 2,295	Ho^{3+}/Ho - 2,33	Er^{3+}/Er - 2,331	Tm^{3+}/Tm - 2,323	Yb^{3+}/Yb - 2,319	Lu^{3+}/Lu - 2,319	H^+/H_2 0

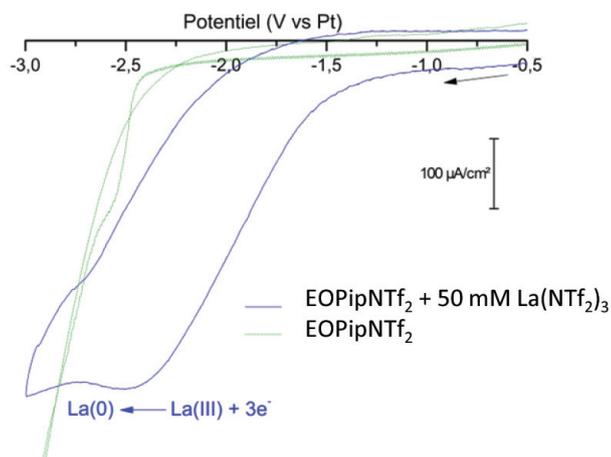


Figure 1 - Voltampérométrie cyclique d'une solution de $\text{La}(\text{NTf}_2)_3$ dans EOPipNTf_2 (d'après [25]).

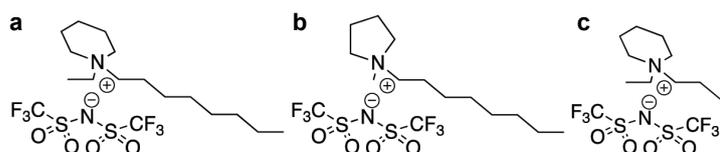


Figure 2 - Liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de (a) 1-éthyl-1-octyl-pipéridinium (EOPipNTf_2), (b) 1-méthyl-1-octyl-pyrrolidinium (MOPyrroNTf_2), et (c) 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipNTf_2).

Ainsi, des travaux de la littérature décrivent l'électrodéposition du lanthane contenu dans un liquide ionique ; la figure 1 présente un voltampérométrie caractéristique du système $\text{La}^{\text{III}}/\text{La}^0$ dans le liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-éthyl-1-octyl-pipéridinium (EOPipNTf_2) (figure 2a) contenant le sel $\text{La}(\text{NTf}_2)_3$. La vague observée entre -1,4 V et -2,4 V/Pt correspond à la réduction du La^{III} en La^0 , qui a lieu avant la dégradation cathodique du solvant liquide ionique [25]. Le solvant est ainsi recyclable à l'issue de l'électrodépôt du métal, limitant le coût d'un éventuel procédé et son impact environnemental.

Le caractère faiblement hygroscopique de certains liquides ioniques permet même de déposer électrochimiquement les terres rares en atmosphère ambiante [26]. C'est ainsi que le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-méthyl-1-octyl-pyrrolidinium (MOPyrroNTf_2) (figure 2b) a été synthétisé et caractérisé en termes de conductivité, de viscosité, de stabilité électrochimique et d'hygroscopie avant et après exposition à l'air ambiant (tableau II).

Des dépôts de La^0 , dont la présence est attestée par analyse EDX⁽¹⁾, ont alors pu être obtenus pour la première fois à l'air ambiant et à 25 °C sur une électrode de platine dans le liquide ionique MOPyrroINTf_2 (figure 3). Lorsque le dépôt gris de La^0 obtenu est sorti du mélange réactionnel, il réagit avec l'oxygène de l'air pour se recouvrir d'un film blanc d'oxyde de lanthane. Par microscopie électronique à balayage il est possible de constater que les dépôts sont couvrants et composés de cristallites de quelques centaines de nanomètres.

Tableau II - Propriétés physico-chimiques de MOPyrroNTf_2 (d'après [26]) et BEPipNTf_2 (d'après [29]).

RTIL	Fenêtre électrochimique, V	Limite cathodique, V/Ag/AgCl	Conductivité à 25 °C, mS/cm	Viscosité à 25 °C, mPa s	Hygroscopie, [H ₂ O] ppm	
					t = 0	t = 4 h
MOPyrroINTf₂	4,8	-2,5	0,87	130	1 170	1 340
BEPipNTf₂	4,9	-2,4	0,82	290	1 180	2 130

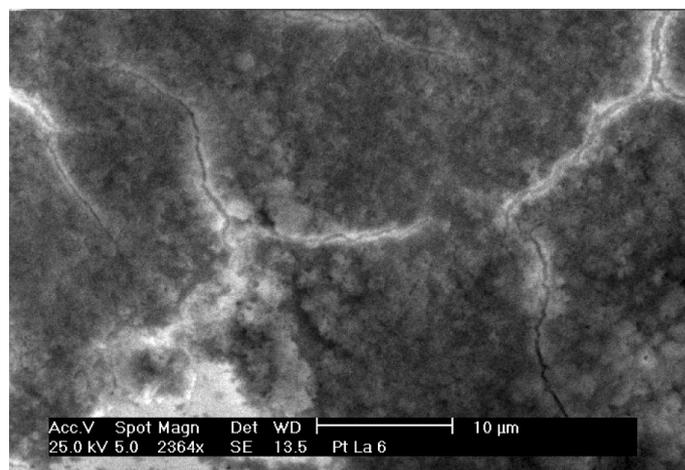


Figure 3 - Image d'un dépôt de La^0 obtenue par microscopie électronique à balayage. Dépôt réalisé en atmosphère ambiante dans MOPyrroINTf_2 .

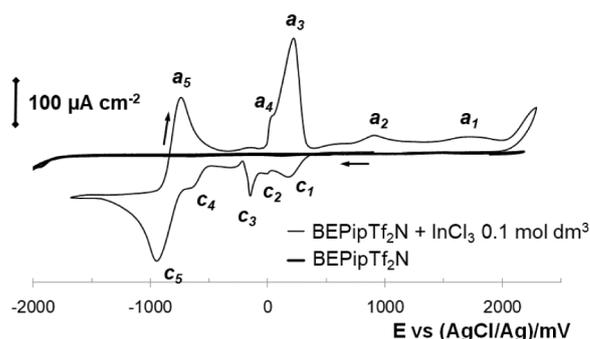


Figure 4 - Voltampérométrie cyclique d'une solution sur platine (d'après [29]).

Les liquides ioniques sont donc des solvants prometteurs pour la récupération des terres rares contenues dans les DEEE. La mise en solution des terres rares dans les liquides ioniques pourrait être réalisée soit par (électro)lixiviation directe [27] dans le liquide ionique, soit par extraction liquide-liquide après lixiviation chimique du déchet en milieu aqueux [28]. En effet, le caractère hydrophobe de certains liquides ioniques en fait des solvants potentiels pour l'extraction liquide/liquide et cette propriété a été mise à profit pour la récupération de l'indium contenu dans les DEEE.

Procédé de récupération de l'indium par extraction-électrodéposition *in situ* dans un liquide ionique

En effet, l'ion indium possède un potentiel de réduction qui, bien que moins négatif que celui des cations terres rares (-0,34 V/ENH), est également inférieur au potentiel de réduction du proton. Si le dépôt d'indium est possible en milieu aqueux, il s'accompagne ainsi d'un dégagement d'hydrogène qui conduit à des dépôts faiblement adhérents et pulvérulents avec un faible rendement faradique. Les liquides ioniques à température ambiante sont des solvants de choix dans ces conditions difficiles, qui permettent de s'affranchir de cette réaction secondaire. La figure 4 représente le

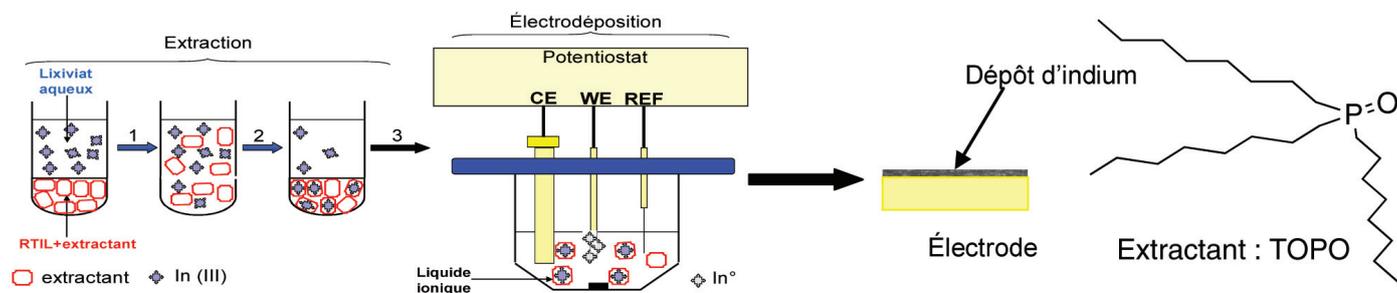


Figure 5 - Procédé de récupération de l'indium contenu dans un lixiviat synthétique de DEEE.

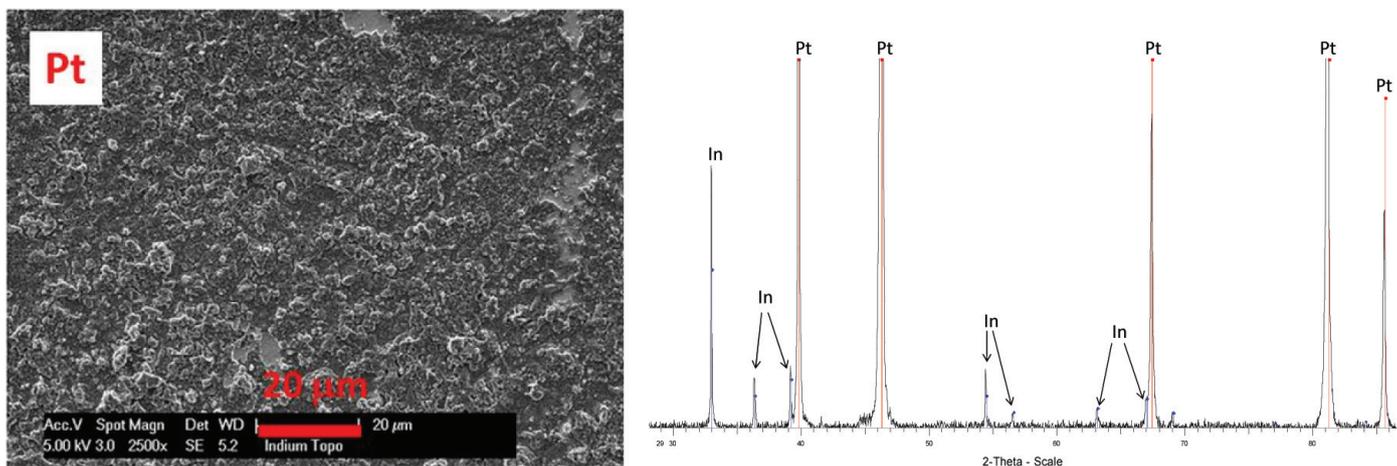


Figure 6 - Image MEB du dépôt métallique sur platine et diagramme DRX du dépôt métallique obtenu (d'après [29]).

voltampérogramme du liquide ionique bis(trifluorométhylsulfonyle)imide de 1-butyl-1-éthylpipéridinium (BEPipNTf₂) (figure 2c) contenant le sel InCl₃, enregistré en atmosphère inerte.

Le comportement électrochimique de In(III) dans le milieu liquide ionique est complexe, similaire à celui obtenu par S. Zein El Abedin *et coll.* [30]. Une étude approfondie a permis de montrer que tous les signaux de réduction enregistrés, c₁ à c₅, correspondent à la réduction de In(III) en In(0). Le liquide ionique BEPipNTf₂ étant faiblement hygroscopique (tableau II), l'électrodéposition de l'indium peut être réalisée en atmosphère ambiante. Ceci a permis d'envisager un procédé en deux étapes pour sa récupération à partir de lixiviats aqueux de DEEE (figure 5) [29].

L'indium en phase aqueuse est extrait par un extractant, le TOPO (oxyde de trioctylphosphine), dissous dans BEPipNTf₂, liquide ionique hydrophobe. Après agitation et séparation des deux phases, la phase liquide ionique contenant l'indium est récupérée et l'indium est déposé électrochimiquement *in situ* à partir du liquide ionique. Le résultat de l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a permis de révéler la présence d'un dépôt d'indium métallique sur une électrode de platine (figure 6). Ce dépôt peut ensuite être séparé de l'électrode de platine, qui est réutilisée pour une nouvelle électrolyse.

Les résultats obtenus sont intéressants et ouvrent de nouvelles perspectives pour la récupération de l'indium contenu dans les DEEE. En effet, les filières industrielles de récupération de ce métal à partir des DEEE sont peu développées et n'existent que dans quelques pays comme le Japon, la Corée du Sud et la Chine. Les procédés de récupération de l'indium utilisés sont énergivores (pyrométallurgique) et peu respectueux de l'environnement (génération d'une grande quantité d'effluents lors des étapes d'hydrométallurgie). Le recyclage de l'indium

par extraction liquide-liquide suivie de son électrodéposition *in situ* dans le liquide ionique apparaît comme un procédé prometteur ; il permet en effet de récupérer l'indium après extraction en s'affranchissant de l'étape de dés extraction souvent difficile dans les liquides ioniques et génératrice d'un volume d'effluents complémentaires non négligeable en termes de protection de l'environnement.

Dans le prolongement de ces travaux, des chercheurs de l'Université Savoie Mont Blanc, de l'Université de Lorraine, de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule et de la société Terra Nova Développement ont développé un procédé (SILEXE [31]) pour le recyclage du tantale contenu dans les cartes électroniques par extraction-électrodéposition dans les liquides ioniques. Une installation pilote est en cours de réalisation [32] ; recyclage des DEEE... on n'arrête pas le progrès !

(1) EDX pour « energy dispersive X-ray spectrometry » : spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie.

[1] Collins T., Hagmann M., Gaspillage des ressources : les déchets électroniques trop souvent incinérés au lieu d'être recyclés. Une initiative de l'ONU en faveur de l'amélioration du recyclage des déchets électroniques, EMPA, 2007.

[2] Barreaux B., Hossie G., Lutfalla S., Approvisionnements en métaux critiques. Un enjeu pour la compétitivité des industries française et européenne, Document de travail N° 2013-04, Commissariat général à la stratégie et à la prospective, juillet 2013.

[3] Buchert M., Schüler D., Blecher D., Critical Metals for Future Sustainable Technology and their Recycling Potential, United Nations Environment Programme, 2009, www.unep.fr/shared/publications/pdf/DTIx1202xPA-Critical Metals and their Recycling Potential.pdf (consulté le 11/09/17).

[4] Hocquard C., Guyonnet D., Recyclage des métaux rares : contexte et besoins, Environnement et Technique, 2010, 293, p. 23.

[5] George M.W., Indium, United States Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, 2017, p. 80, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/indium/indiumcom05.pdf> (consulté le 11/09/17).

[6] Rumbu R., Introduction à la métallurgie extractive des terres rares, 3^e éd., ZRA-Publishing, 2016, p. 173.

- [7] Htezel P., Bataille D., *Étude de faisabilité de la saisine sur « les enjeux stratégiques des terres rares »*, Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, **2014**, p. 21.
- [8] Fay P., La « bulle » des terres rares n'en finit plus de se dégonfler, *Les Échos*, 27 déc. **2012**, p. 20.
- [9] *Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction*, C. Hanson (ed.), Pergamon Press, **1971**.
- [10] Draye M., Le Buzit G., Lemaire M., Leclere B., Doutreluingne P., Foss J., Guy A., A recovery process of strontium from acidic nuclear waste streams, *Sep. Sci. Technol.*, **1997**, 32, p. 1725.
- [11] Anastas P.T., Warner J.C., *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **1998**, p. 30.
- [12] Ellis B., Hubert F., Wasserscheid P., *Ionic liquid catalyst for alkylation*, Brevet WO 2000041809A1, **1998**.
- [13] Turgis R., Arrachart G., Dubois V., Dourdain S., Virieux D., Michel S., Legeai S., Lejeune M., Draye M., Pellet-Rostaing S., Performances and mechanistic investigations of a triphosphine trioxide/ionic liquid system for rare earth extraction, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, p. 1259.
- [14] Szymczak J., Legeai S., Diliberto S., Migot S., Stein N., Boulanger C., Chatel G., Draye M., Template-free electrodeposition of tellurium nanostructures in a room-temperature ionic liquid., *Electrochem. Commun.*, **2012**, 24, p. 57.
- [15] Smiglak M. et al., Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?, *Chem. Commun.*, **2006**, p. 2554.
- [16] Ishiguro S.-I., Umebayashi Y., Kanzaki R., Fujii K., Structure, solvation, and acid-base property in ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, **2010**, 82, p. 1927.
- [17] Ohno H., *Electrodeposition from Ionic Liquids*, F. Endres, A.P. Abbott, D.R. MacFarlane (eds), Wiley-VCH, **2008**, p. 47-82.
- [18] Lobaccaro P. et al., Electrodeposition of high-purity indium thin films and its application to indium phosphide solar cells, *J. Electrochem. Soc.*, **2014**, 161, p. D794.
- [19] Hayyan M., Mjalli F., Ali Hashim M., AlNashef I., Xue Mei T., Investigating the electrochemical windows of ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.*, **2013**, 19, p. 106.
- [20] Cravotto G., Boffa L., Lévêque J.-M., Estager J., Draye M., Bonrath W., A speedy one-pot synthesis of second-generation ionic liquids under ultrasound and/or microwave irradiation, *Aust. J. Chem.*, **2007**, 60, p. 946.
- [21] www.siebec.com/ELECTRUM-Recuperateur-de-metaux.html (consulté le 15/09/2017).
- [22] *Handbook of Chemistry and Physics*, Chap. Analytical Chemistry, Section 8-22, CRC Press, **2010**.
- [23] An M.Z., Wang J.L., Sun D.Z., Electrodeposition of La-Ni alloy films in a nonaqueous system, *J. Appl. Electrochem.*, **2001**, 31, p. 891.
- [24] Matsuura H., Numata H., Fujita R., Akatsuka H., Reprocessing of spent hydrogen absorbing alloys by using electrochemical techniques in molten salts, *J. Phys. Chem. Sol.*, **2005**, p. 439.
- [25] Szymczak J., *Contribution à l'électrodéposition en milieu liquide ionique de tellurure de bismuth en vue de son dopage*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, **2013**.
- [26] Legeai S., Diliberto S., Stein N., Boulanger C., Estager J., Papaiconomou N., Draye M., Room-temperature ionic liquid for lanthanum electrodeposition, *Electrochem. Comm.*, **2008**, 10, p. 166.
- [27] Davris P., Balomenos E., Panias D., Paspaliaris I., Hydrometallurgy, selective leaching of rare earth elements from bauxite residue (red mud) using a functionalized hydrophobic ionic liquid, *Hydrometallurgy*, **2016**, 164, p. 125.
- [28] Turgis R., Arrachart G., Dubois V., Dourdain S., Virieux D., Michel S., Legeai S., Lejeune M., Draye M., Pellet-Rostaing S., Performances and mechanistic investigations of a triphosphine trioxide/ionic liquid system for rare earth extraction, *Dalton Trans.*, **2016**, 3, p. 1259.
- [29] Traoré Y., *Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante*, Thèse de doctorat, Université de Savoie, **2012**.
- [30] Abedin S.Z.E., Saad A.Y., Farag H.K., Borisenko N., Liu Q.X., Endres F., Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures, *Electrochim. Acta*, **2007**, 52, p. 2746.
- [31] *Strategic metal recycling in Ionic Liquids by EXtraction and Electrodeposition process*, SILEXE, ANR CD21 Edition **2013**.
- [32] Un procédé efficace pour recycler le tantale, *Le Guide de la R&D*, **2016**, p.55, www.innovationreview.eu.

Micheline DRAYE*,
 professeur à l'Université Savoie Mont Blanc, LCME, Chambéry.
Sophie LEGEAI,
 maître de conférences, IJL, Université de Lorraine, Metz.
Youssef TRAORÉ,
 ingénieur chargé de la recherche et du développement,
 Morphosis, Le Havre.
Jonathan SZYMCZAK,
 ingénieur électrochimiste Supercapacités Innovation, Bolloré
 Blue Solutions.
 Youssef TRAORÉ a soutenu sa thèse à l'Université Savoie
 Mont Blanc et Jonathan SZYMCZAK à l'Université de Lorraine.

* micheline.draye@univ-smb.fr

45
Sc
21

Culture
sciencesChimie



1794

ENS



MINISTÈRE
DE L'ÉDUCATION
NATIONALE DE
L'ENSEIGNEMENT
SUPÉRIEUR ET DE
LA RECHERCHE



Mis à disposition
**CAPES et
AGRÉGATION**
aux épreuves orales

Site de ressources en **Chimie** pour les enseignants

Thèmes en lien avec les
**PROGRAMMES
D'ENSEIGNEMENT**
Contenu validé par des
CHERCHEURS

● **Articles, Vidéos, Diaporamas**
AGENDA, ACTUALITÉS
 ● événements, conférences, parutions
 scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																													
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																													
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																													
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																													
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																													
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astaté	86 222 Rn Radon																													
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																		
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																		

(H Bépa, chimie PCSI)