

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier



RECUEIL DES RÉSUMÉS
Colloques 03

Sommaire

- [03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage](#) (n=18)
- [Index des auteurs](#)

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

AF-03-276

Reaction sintering of both algerian kaolin and natural phosphate

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-276

F. Chouia ¹, F. Sahnoune ¹, F. Bouzerara ², H. Belhouchet ³.

¹Département de physique, Faculté des Sciences, Université de M'sila - M'sila (Algérie), ²Laboratoire d'étude des matériaux, Université de Jijel - Jijel (Algérie), ³Laboratoire des Matériaux Non Métalliques, Institut d'optique et de mécanique de précision, Université Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algérie. - M'sila (Algérie).

Low-cost materials based on hydroxyapatite (HA), anorthite and mullite were prepared from the mixtures of algerian kaolin (DD2) and natural phosphate (NP). Three different compositions was studied with respect to phase development during firing. The mixtures powders sintered under normal conditions for 2h at temperatures between 1000 and 1400°C. The sintered samples were characterized by means of XRD, FT-IR and FEG-SEM. The results indicate that the primary mullitization occurred by the solid-state reaction (SSR) in the 80/20 sample (low-NP) at 1000°C, followed by the formation of anorthite from the dissolution of phosphate at higher temperatures (1300°C). The HA based ceramics were obtained by SSR of the 20/80 sample (high-NP). The anorthite-HA composites were formed at 1100°C in the 50/50 sample. These samples were stable at high temperatures up to 1300°C. In the present work it is shown that reaction sintering of kaolin/phosphate mixtures is a feasible route to obtain HA, anorthite and mullite materials for electronics industry, industrial heat exchangers and biomedical applications.

CM-03-418

Synthèse, structure et solubilité de la rhabdophane ($\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) en tant que précurseur de la monazite.

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-418

C. Gausse¹, A. Mesbah¹, S. Szenknect¹, N. Clavier¹, N. Dacheux¹, S. Neumeier², D. Bosbach².

¹ICSM - Bagnols Sur Cèze (France), ²FZJ - Juelich (Allemagne).

Les phosphates de terre rares de structure monazitique ($\text{Ln}^{\text{III}}\text{PO}_4$, Ln=La-Dy), ainsi que les solutions solides associées sont reportées comme étant l'une des principales ressources de terres rares et de thorium au sein de la géosphère [Clavier, 2011]. Ces phases peuvent incorporer des quantités significatives de radioéléments naturels comme le thorium ou l'uranium, tout en conservant un état cristallin malgré de fortes doses d'irradiation accumulées depuis leur formation. De ce fait, les céramiques de type monazite sont considérées comme des matrices de conditionnement potentielles des actinides (III,IV). La phase dite rhabdophane, de formule $\text{LnPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, utilisée en tant que précurseur à basse température lors de la synthèse de monazite, est également fréquemment observée en aval des processus de lixivation de plusieurs matrices phosphatées de conditionnement spécifique [Du Fou de Kerdaniel, 2007]. Dans ces conditions, elle permet un contrôle efficace des concentrations élémentaires en solution [Dacheux, 2013]. La rhabdophane peut être préparée suivant différentes méthodes, notamment par précipitation en milieu aqueux conduisant à l'obtention d'un matériau pur et homogène avant d'être convertie en monazite par calcination entre 500 et 900 °C.

Dans ce cadre, il est apparu nécessaire de connaître les caractéristiques structurales de telles phases ainsi que plusieurs des propriétés associées (solubilité, données thermodynamiques...). Ainsi, la structure cristallographique de la rhabdophane a tout d'abord été réexaminée à partir de données synchrotron sur poudre. Il apparaît que les phases de type rhabdophane cristallisent dans un système monoclinique de groupe d'espace C2, et non dans le système hexagonal reporté par Mooney [Mooney, 1948] puis repris depuis dans la littérature. Dans un second temps, les

constantes de solubilité des phases rhabdophane ont été déterminées à travers des expériences menées en conditions de sur-saturation (précipitation de la phase d'intérêt) ou de sous-saturation (dissolution de la phase). Finalement, ces expériences réalisées à différentes températures ont permis d'accéder aux grandeurs thermodynamiques associées à la dissolution et à la formation de ces phases.

Clavier N, Podor R, Dacheux N. Crystal chemistry of monazite structure. J. Eur. Ceram. Soc. 31 (2011) 941-976

Du Fou de Kerdaniel E, Clavier N, Dacheux N, Terra O, Podor R. Actinide solubility-controlling phases during the dissolution of phosphate ceramics. J. Nucl. Mater. 362 (2007) 451-458

Dacheux N, Clavier N, Podor R. Monazite as a promising long-term radioactive waste matrix: Benefits of high-structural flexibility and chemical durability. Am. Miner., 98 (2013) 833-847

Mooney R. C. L. Crystal Structures of a Series of rare earth phosphates. J. Chem. Phys. 16 (1948) 1003

AF-03-545

Polycarbobétaïnes et valorisation des métaux

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-545

J. Mouton ¹, M. Turmine ², H. Perrot ².

¹EPF-Ecole d'ingénieurs généraliste - Sceaux (France), ²Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8235, LISE et CNRS, UMR 8235, LISE - Paris (France).

Les travaux présentés ciblent l'étude de macromolécules à groupement bêtaïne (polycarbobétaïnes – PCBets) en tant qu'agent complexant des métaux afin de développer des procédés de traitement des déchets assurant la récupération de métaux sous forme d'un résidu valorisable. Ce projet se définit comme une passerelle entre l'industrie minière d'hier et celle de demain, puisant ses ressources non plus dans une sphère appauvrie, mais dans les déchets de sa société, intégrant ainsi une gestion circulaire des flux matière (métaux).

Les propriétés reconnues des PCBets sur lesquelles repose le projet sont : la complexation des métaux, la régénérabilité, la facilité d'obtention des PCBets sous différentes formes (hydrosolubles, gels, membranes) (Kudaibergenov *et al.*, 2006). Des PCBets, synthétisées selon le protocole de Noh *et al.* (2005) sont actuellement étudiées autour de ces propriétés de complexation (capacité, constante de complexation et sélectivité). La synthèse utilisée permet, à travers une réaction simple issue de la chimie verte, d'obtenir de nouveaux matériaux aux propriétés modulables selon le choix de fonctionnalisation du réactif initial (ester acétoacétique). Ainsi, il est possible de rendre les PCBets sélectives vis-à-vis de certains métaux en fonctionnalisant ce groupement de l'unité de répétition du polymère. Les résultats obtenus pour des PCBets hydrosolubles autour de la complexation du cuivre laissent percevoir de fortes capacités d'adsorption ($\sim 225 \pm 28 \text{ mg g}^{-1}$), comparables à celles obtenues pour des matériaux d'intérêt comme le chitosane par exemple. La sélectivité des PCBets étudiées a été démontrée pour le cuivre en présence de cobalt et de nickel, et ainsi confirme le potentiel d'application des PCBets pour le développement de procédés sélectifs de récupération des métaux. La régénérabilité des PCBets laisse envisager leur réutilisation au sein d'un procédé assurant ainsi le développement d'éco-procédés.

Kudaibergenov, S.E., Jaeger, W. & Laschewsky, A. (2006). Polymeric betaines: synthesis, characterization, and application. *Advances in polymer science*, 201, 157-224.

Noh, J.G., Sung, Y.J., Geckeler, K.E. & Kudaibergenov, S.E. (2005). Synthesis, characterization, and stimuli-sensitive properties of novel polycarbobetaines. *Polymer*, 46, 2183-2190.

CM-03-675

Recyclage du Pd par sorption sélective sur un polymère fonctionnel innovant

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-675

Q. Ricoux ¹, J.P. Mericq ¹, D. Bouyer ¹, V. Bocokic ², S. Van Zutphen ², C. Faur ¹.

¹IEM, UMR 5635 (CNRS-ENSCM -UM2), Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Magpie Polymers - St Pierre-Lès-Nemours (France).

La diminution des ressources naturelles en métaux du groupe platine (PGM) combinée à leur demande croissante dans de nombreux secteurs industriels conduit au développement des filières de recyclage. Les méthodes d'extraction des PGM au sein de ces filières font fréquemment intervenir une étape de lixiviation des métaux, suivie d'une séparation de la phase continue via précipitation, extraction liquide-liquide ou échange ionique. Ces procédés étant généralement peu sélectifs, onéreux, et/ou ne permettant pas une extraction totale, le développement de nouvelles méthodes pour l'extraction sélective et la concentration des PGM revêt aujourd'hui une importance capitale pour les industriels du secteur. Cette étude s'intéresse donc à l'extraction du palladium (Pd) à partir de lixiviats synthétiques de pots catalytiques chargés en métaux (Ni, Cu, Cr, Al, Fe) par sorption sélective sur un nouveau matériau polymère fonctionnel en poudre à base de groupements aminophosphines (MP-101, Magpie-Polymers).

Les résultats ont montré que le MP-101 possède une capacité de sorption en Pd de 5 mmol/g (HCl 1 M), soit environ deux fois plus que les résines échangeuses d'ions généralement commercialisées. Cette capacité de sorption reste élevée quelle que soit l'acidité des solutions (Q(Pd) supérieur à 3.5 mmol/g à 4 M HCl). De plus, en présence de Ni, Cu, Cr, Al et Fe, le polymère sorbe préférentiellement le Pd (cf. figure). L'optimisation des conditions opératoires (ratio Pd/MP-101) permet de parvenir à d'excellentes capacité de sorption et sélectivité (respectivement 2,8 mmol/g et 98 %).

Le Pd peut ensuite être récupéré grâce à une étape de floculation-décantation suivie d'une ignition du polymère à 1200°C.

CM-03-705

CYTER : une nouvelle technologie pour le recyclage de terres rares

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-705

E. Shilova ¹, V. Huc ², P. Viel ³.

¹Université Paris-Sud 11 - Orsay (France), ²UMR 8182 - Orsay (France),

³Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) - Saclay (France).

Les terres rares sont aujourd'hui indispensables aux technologies de pointe. De façon dommageable pour l'Europe, la Chine contrôle quasi totalement leur production. Il est indispensable pour abaisser rapidement les tensions de ce marché d'envisager des sources alternatives pour ces métaux stratégiques. Nous proposons un procédé innovant pour leur recyclage à partir des déchets industriels. Il s'agit de substituer à la technologie liquide-liquide habituelle de l'extraction de ces métaux une technologie solide-liquide de bien plus grande simplicité. Notre procédé CYTER représente un saut technologique important :

1. Elle anticipe les futures normes européennes zéro rejet liquide : extraction directe et simple de l'élément d'intérêt par un procédé solide-liquide sans générer d'effluents secondaires. Il s'agit de capter directement les éléments d'intérêt sur des surfaces absorbantes. Les molécules extractantes sont greffées sur des matériaux de grandes surfaces spécifiques peu coûteux (feutres de carbone industriels).
2. Matériaux recyclables – « croissance verte ». Un autre avantage majeur est la régénération de ces absorbants après captation par la simple application d'un potentiel électrique positif. Ceci permettrait d'expulser les ions métalliques de la surface sans perte d'efficacité ultérieure de ces derniers.
3. Sélectivité. Ce procédé permettrait d'envisager dans une seule étape l'extraction de lanthanides ainsi que leur séparation. Aucun autre procédé ne permet à l'heure actuelle d'atteindre cet objectif. La technologie CYTER s'appuie sur l'utilisation de molécules extractantes performantes et très sélectives de la famille des calixarènes. Une séparation simultanée d'éléments cibles par fonctionnement en multiétage est envisageable (Fig.1).

CM-03-722

MATERIAUX COMPOSITES OU ALLIAGES SPECIAUX EN AERONAUTIQUE? ETUDE COMPARATIVE DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DE LEUR FIN DE VIE

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-722

C. Balet ¹, S. Garnier ¹, L. Jacquemin ¹, C. Azzaro-Pantel ².

¹ALTRAN research - Blagnac (France), ²Laboratoire de Génie Chimique, ENSIACET - Toulouse (France).

Pour des raisons d'allègement des avions, qui permettent des économies non négligeables de carburant, les matériaux composites sont peu à peu venus remplacer une partie des alliages métalliques, induisant une augmentation de leur utilisation dans le secteur aéronautique (+10% avec la série A320 et jusqu'à +50% pour l'A350 et le B787). Cependant les récents progrès faits sur les nouveaux alliages métalliques permettent d'obtenir des propriétés très intéressantes pour des densités de plus en plus faibles et ces nouveaux alliages redeviennent donc concurrentiels.

Dans un contexte où l'environnement devient un critère de décision de plus en plus important, les impacts environnementaux évités par l'utilisation de matériaux composites sur le cycle de vie complet de l'avion ont été étudiés, démontrant un intérêt pour l'utilisation de CFRP (Carbon Fiber Reinforced Composite). Cependant, ces résultats sont-ils toujours valables avec des alliages plus performants et moins denses ? L'étude des phases de fin de vie des matériaux reste par ailleurs à affiner, en particulier pour les procédés de recyclage des matériaux composites qui sont moins matures que ceux des alliages métalliques. Cette étude se focalise donc sur la phase de fin de vie de ces matériaux.

Une première étude a déjà été menée afin d'évaluer les impacts environnementaux des filières de recyclage du CFRP. Les résultats présentés ici viennent compléter l'évaluation par le développement d'une ACV comparative avec les procédés de recyclage de ces nouveaux alliages.

La première partie traite de l'évaluation des impacts environnementaux des procédés de recyclage pour différents alliages identifiés: traitements pyrométallurgiques et hydrométallurgiques. Dans la seconde partie, m-topsis, outil d'aide à la décision appliqué dans d'autres études de ce type, est utilisé afin de prendre en compte la nature multicritère des résultats d'ACV et d'aider dans la détermination des procédés les plus intéressants pour l'environnement. Une analyse comparative sur un périmètre élargi (comprenant la phase d'utilisation et la fin de vie) permettra dans un dernier temps de comparer les impacts environnementaux d'une pièce en alliage et de son équivalent en composites afin d'estimer les performances environnementales de ces matériaux.

CM-03-841

Recyclage et valorisation des aimants permanents Nd-Fe-B contenus dans les déchets des équipements électriques et électroniques : procédés existants et nouvelles pistes.

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-841

N. Maât, V. Nachbaur, J. Juraszek, R. Lardé, J. Malick, J.M. Le Breton.

Groupe de Physique des Matériaux, UMR 6634 CNRS, Université et INSA de Rouen - 76800 Saint Etienne Du Rouvray (France).

Les terres rares sont un groupe d'éléments chimiques aujourd'hui utilisées dans un très grand nombre d'applications et d'innovations technologiques. Elles sont classées, depuis juillet 2010, comme matériaux stratégiques pour l'Union Européenne, et leur approvisionnement est devenu un enjeu capital pour le développement et l'industrie.

L'exploitation des « mines urbaines », en l'occurrence des déchets électriques et électroniques, s'est donc imposée comme un choix privilégié, motivé par la consommation conséquente de ces éléments par les pays industrialisés.

Dans ce contexte, les recherches actuelles visent à valoriser les alliages métalliques magnétiques à base de terres rares contenus dans les déchets électroniques et électriques, et ainsi permettre leur réintégration dans le circuit industriel.

Pour cela, il est nécessaire de développer des procédés permettant la régénération des aimants de type Nd-Fe-B contenus dans les disques durs d'ordinateur. Les procédés envisagés doivent permettre, à partir d'aimants Nd-Fe-B usagés, de synthétiser de nouveaux aimants aux propriétés magnétiques suffisantes pour les applications.

Nous présentons ici une revue des différents procédés actuellement utilisés, et nous proposons de nouvelles pistes pour le retraitement des aimants usagés. Une attention particulière est portée aux moyens qui doivent être mis en place pour limiter l'oxydation de ces matériaux, par nature très sensibles à la corrosion en raison de la présence de terres rares, au cours des différentes étapes du processus.

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ANR-13-ECOT-0006-06
"EXTRADE".

CM-03-874

Relation structure/luminescence dans les oxydes de Bismuth

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-874

J. Olchowka ¹, M. Colmont ¹, C. Wickleder ², O. Mentré ¹.

¹UCCS - Villeneuve D'ascq (France), ²Inorganische Chemie - Siegen (Allemagne).

La plupart des matériaux luminescents utilisés en industrie sont à base de lanthanides. Ces derniers sont à l'origine de la luminescence du matériau. Le contexte politique et économique fait que leur prix est très élevé car la Chine possède le quasi-monopole sur ses exportations. De plus, le développement de matériaux luminescents du futur (LED) est un sujet d'actualité de par leur faible consommation en énergie. L'utilisation d'ions de type ns^2 tels que Bi^{3+} ou Pb^{2+} peut être une sérieuse alternative car ils sont capables de produire une émission lumineuse intense grâce aux transitions électroniques $s^2 \leftrightarrow sp$ de leur couche externe. Les systèmes $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-X}_2\text{O}_5\text{-MOx}$ ($\text{X} = \text{P, V, As}$) ($\text{M} =$ différents métaux)[1] ont été étudiés et plus particulièrement les composés de type BiM_2XO_6 , qui peuvent être décrits comme des rubans doubles oxo-centrés (deux tétraèdres $\text{O}(\text{Bi,M})_4$ reliés par les arrêtes) séparés par des groupements XO_4 . La substitution des cations « M^{2+} ou X^{5+} » offre une excellente possibilité d'étudier l'influence de la 2^{nde} sphère de coordination du bismuth, ce qui en fait un système idéal pour mettre en évidence la relation structure/luminescence du composé. Il a été établi que les positions des bandes d'excitation et d'émission dépendent fortement de paramètres physiques liés au matériau [2] (covalence des liaisons, site du bismuth...). L'influence de ces paramètres a été déterminée par des calculs DFT et des méthodes non empiriques (Pacha [3]). Les résultats des séries BiM_2PO_6 et BiMg_2XO_6 sont très prometteurs (fig 1). L'objectif de ce travail est d'identifier les paramètres clés qui régissent la luminescence afin de designer les composés idéaux pour des applications dans les LED.

[1] E. L. Ketatni, B. Mernari, F. Abraham, O. Mentré, *JSSC*, 153, 48-54 (2000)

[2] A.A. Setlur, A.M. Srivastava, *Opt. Mater.* 29, 410 (2006)

[3] M. Henry, *CHEMPHYSICHEM*, 3, 561-569 (2002)

AF-03-953

Synthèse et application d'un nouvel adsorbant pour la récupération des métaux lourds

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-953

C. Bertagnolli, T. Vincent, E. Guibal.

Centre des Matériaux des Mines d'Alès (C2MA/MPA/BCI), Ecole des mines d'Alès - Alès (France).

La récupération ou l'élimination d'ions métalliques des effluents industriels représente un challenge important tant en terme d'impact environnemental que de gestion de ressources non renouvelables dans le cadre d'une démarche de développement durable. Nombre d'industries continuent de générer des eaux usées contenant des ions métalliques tels que Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cr(III) ou Cr(VI) ou Pb(II). Outre les procédés conventionnels de précipitation, de séparation par membrane, d'extraction liquide/liquide ou les procédés biologiques (qui souvent se heurtent à des contraintes environnementales, techniques ou économiques), les techniques d'adsorption représentent une alternative particulièrement pertinente pour le traitement d'effluents faiblement concentrés.

Un nouvel adsorbant a été élaboré par modification chimique de la polyéthylèneimine (PEI) par greffage de composés sulfurés. La réaction du sulfure de carbone sur la PEI, dans des conditions contrôlées, permet de synthétiser un adsorbant particulièrement efficace pour la fixation du cuivre et du nickel. Ce matériau a été caractérisé par l'étude de l'effet du pH, des cinétiques de fixation et des isothermes d'adsorption (modélisées par l'équation de Langmuir). L'adsorbant présente de bonnes performances d'adsorption à pH neutre tant pour le nickel que pour le cuivre. En milieu acide le nickel n'est pas adsorbé permettant ainsi d'envisager une séparation sélective des deux métaux. Les limitations diffusionnelles conduisent à utiliser des matériaux finement divisés afin d'augmenter les surfaces d'échanges et la densité volumique des sites réactifs. Cela entraîne toutefois des contraintes de séparation solide/liquide critiques pour une application en colonne à lit fixé ou à large échelle.

L'encapsulation de ces matériaux adsorbants finement divisés dans une matrice biopolymère poreuse (alginate, chitosane ...) permet de faciliter leur mise en oeuvre. Le challenge consiste alors à gérer l'encapsulation en assurant simultanément un bon confinement des particules adsorbantes et de bonnes performances de transfert. Ce matériau composite peut être utilisé à la fois en réacteur parfaitement agité et en colonne à lit fixé.

Remerciements

Au financement du Seventh Framework Programme (FP7/2007-2013) de l'Union européenne, géré par REA-Research Executive Agency (convention de subvention n° 619101).

CM-03-1063

Recyclage de matériaux en milieux fluides supercritiques

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1063

C. Aymonier, A. Serani, C. Slostowski.

ICMCB-CNRS - Pessac (France).

Dans le domaine des procédés respectueux de l'environnement, un des défis majeurs à relever est le recyclage des matériaux. Les matériaux composites à fibres de carbone (CFRP) sont une cible au regard de la croissance exponentielle de leur utilisation et de leur production. On peut ajouter également le fait que environ 50% de la masse des futurs avions produits sera en composites CFRP.

Les voies principales d'élimination des CFRP (en fin de vie ou issus de déchets de production) sont actuellement au nombre de trois : l'enfouissement, l'incinération et le broyage. Mais les fibres de carbone, longues et de haute qualité, sont des matières premières de grande valeur. Ainsi, la question de leur récupération et de leur recyclage est pertinente d'un point de vue industriel et environnemental. Cette question est d'autant plus importante qu'il existe aujourd'hui des méthodes pour recycler les composites à fibres de carbone. Parmi ces procédés innovants les procédés supercritiques ont été étudiés au vu de leur capacité à recycler les CFRP. En effet, la solvolysse supercritique de la résine est efficace puisque sa dépolymérisation est complète et elle présente l'avantage remarquable de ne pas endommager les fibres de carbone.

Dans cette communication, nous expliquerons pourquoi et comment les fluides supercritiques sont efficaces pour le recyclage des CFRP à travers plusieurs exemples. Nous introduirons d'autres applications dans le domaine du recyclage des matériaux pour cette technologie ainsi que les perspectives de développement industriel de cette technologie.

CM-03-1383

Recyclage et purification ultime du tantale par bombardement électronique

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1383

J.P. Bellot ¹, J. Martens ¹, J. Jourdan ¹, H. Schaff ², A. Jardy ¹.

¹IJL - Nancy (France), ²Aubert&Duval - Paris (France).

Parmi les métaux réfractaires, le tantale est considéré comme un matériau stratégique et critique du fait de l'accroissement très sensible de la consommation mondiale (téléphonie mobile, et plus généralement électronique embarquée) et d'une exploitation minière concentrée sur un faible nombre de régions géographiques, dont certaines jugées peu sûres. Parmi les solutions pour sécuriser un approvisionnement vital pour l'économie européenne, le recyclage en particulier doit être amplifié.

L'usage du tantale requiert le plus souvent une très haute pureté, et la filière de recyclage nécessite par conséquent une étape de purification ultime. Le procédé de refusion par bombardement électronique (BE) apporte la puissance énergétique pour fondre ce métal à haut point de fusion (3020°C) et le protège de toute pollution grâce à l'emploi de creusets en cuivre refroidis par eau. Enfin, l'élaboration sous vide secondaire permet d'éliminer certaines impuretés par distillation. C'est ce dernier point qui est examiné à l'Institut Jean Lamour qui dispose d'une installation de laboratoire dotée d'une puissance de 100 kW (Figure 1).

Des copeaux de tantale ont été volontairement pollués par des quantités connues de différents éléments, puis compactés et assemblés pour réaliser une fusion Drip Melting au four BE. La fusion s'est effectuée sous une puissance électrique nominale de 44.8 kW, pour une durée totale de moins de 15 minutes. Le lingot (Figure 2) a été ensuite coupé de sa base pour ne garder que la partie obtenue durant la fusion continue, soit une masse de 3,59 kg. Après la fusion, des prélèvements ont été analysés afin de quantifier l'efficacité du procédé pour purifier le tantale. Les résultats mettent en évidence une réduction importante des éléments métalliques à faible pression de vapeur (Fe, Ni, Cr, Al, Cu), une bonne purification du titane et une réduction moins sensible des éléments à plus haut point de fusion comme Mo ou Nb.

En parallèle une étude théorique thermodynamique et cinétique sur la séparation d'impuretés métalliques par distillation sous vide a été menée. Elle démontre que

l'élimination du soluté dans le tantale n'est possible que si le facteur de séparation $s > 1$, et que sa vitesse croît à la puissance $(s-1)$. Des expériences dans un creuset Batch au four BE sont menées pour confronter les vitesses d'évaporation mesurées aux cinétiques calculées, et en déduire les coefficients d'activité des solutés à très haute température.

CM-03-1443

Récupération du platine contenu dans les piles à combustible basse température : Utilisation des résines échangeuses d'ions pour les solutions faiblement concentrées en platine

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1443

D. Vincent, R. Laucournet, E. Billy.

CEA - Grenoble (France).

Les projections de développement du marché des piles à combustible base température réalisées par IPHE prévoient un développement de masse qui émergerait dès 2015 pour se généraliser à partir de 2020. Sur l'ensemble des composants d'une PEMFC, le coût du platine est un facteur clé car à lui seul il représente 25% du coût global. Pour viabiliser cette technologie vers le secteur industriel, la récupération du platine contenu dans la couche catalytique des piles à combustible est nécessaire. A ce jour il existe des procédés industriels permettant la récupération des métaux nobles contenus dans des systèmes catalytiques, mais ils reposent sur la pyrometallurgie, ce qui limite la récupération des autres composants de l'AME et induit la production de gaz toxiques complexes à traiter comme l'HF, lié à la combustion de la membrane. Le procédé mis en œuvre est constitué d'une étape de lixiviation à partir d'un mélange HCl/HNO₃, suivie par la précipitation d'un sel de platine (NH₄)₂PtCl₆. Ces deux étapes permettent de récupérer 80% du platine contenu dans le catalyseur d'une PEMFC tout en limitant l'impact environnemental et permettant d'élargir le nombre de composants récupérable. Pour améliorer ce rendement de récupération les solutions résiduelles faiblement chargées en platine (< à 2g/l) ont été traitées par une résine échangeuse d'ions, la Dowex 1X4. L'influence du contre ions (fig 1) ainsi que l'évolution de la cinétique de sorption et désorption ont été évaluée afin d'optimiser la concentration en platine et permettre une étape de précipitation. L'utilisation de résine échangeuse d'ion pour concentrer en platine les solutions résiduelles permet d'améliorer le rendement du procédé, le faisant passer de 80 à 90%. Cependant compte tenu du coût des résines

et des opérations à mettre en œuvre il sera nécessaire de valider la pertinence économique de cette étape.

AF-03-1448

Extraction des Terres Rares contenues dans les aimants permanents des Déchets des équipements électriques et électroniques

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-1448

A. Seron ¹, P. Wavrer ¹, M. Save ¹, J.M. Le Breton ², A. Bizouar ³, M. Delain ⁴, O. François ⁵, R. Hennion ⁵, F. Von Der Weid ⁶, N.E. Menad ¹.

¹BRGM - Orléans (France), ²GPM Université et INSA de Rouen - Rouen (France), ³ecosystèmes - Paris (France), ⁴SR France - Mines (France), ⁵Galloo - Alluin (lille) (France), ⁶Selfrag AG - Biberenzelgli (Suisse).

L'utilisation croissante des terres rares (TR) dans des technologies récentes ont conduit à une augmentation rapide de leur demande. Le développement continu de « technologies vertes » particulièrement friandes de ces éléments, contribue largement à cette demande croissante et qui sera durable dans le temps. Dans ce contexte, l'Europe dans sa stratégie « Matières premières », met le recyclage au centre de ses préoccupations pour assurer une partie de la sécurisation de ses approvisionnements en TR.

Le recyclage des TR, à l'échelle industrielle, demeure assez peu développé alors qu'il présente de nombreux avantages par rapport à l'exploitation des ressources primaires : l'Europe constitue une des plus importantes régions de consommation de TR au travers de ses industries à haute valeur ajoutée. Elle a en outre accumulé pendant des dizaines d'années des biens de consommation qui, arrivés en fin de vie, constituent des ressources secondaires d'où pourraient être extraites des TR ; la dépendance européenne et française vis-à-vis des ressources provenant de pays étrangers peut être réduite au travers du recyclage des déchets post-consommation ; la production de ressources métalliques par exploitation des ressources secondaires est moins consommatrice d'énergie. Ainsi, afin d'accroître l'efficacité de l'utilisation des TR et de diminuer la dépendance européenne vis-à-vis de ces éléments stratégiques, un effort de recherche et développement doit être réalisé dans tous les

domaines de leur cycle de vie qu'il s'agisse de l'exploitation des minerais ou de celle des équipements en fin de vie tels que ceux qui constituent la cible du projet EXTRADE, à savoir les Déchets des Équipements Electriques et Electroniques (D3E).

Dans ce contexte, EXTRADE ambitionne de développer de nouvelles filières de valorisation des aimants permanents à terres rares (APTR) présents dans les D3E. Ce projet propose d'aborder le recyclage des APTR en considérant la filière dans son ensemble en partant du gisement de D3E, en développant des opérations unitaires de traitements des D3E destinées à récupérer le contenu en APTR massifs, et en mettant au point des traitements thermiques, physiques et physico-chimiques destinés à produire de nouveaux aimants et/ou des fractions enrichies en alliages de TR compatibles avec une valorisation dans les circuits hydro-métallurgiques de production de TR.

CM-03-1497

Synthèse d'un polymère fonctionnalisé pour la mise en œuvre dans un procédé d'extraction de lanthanides par sorption-complexation

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CM-03-1497

D. Gomes Rodrigues ¹, S. Monge ¹, D. Bouyer ², S. Pellet-Rostaing ³, N. Dacheux ⁴, C. Faur ².

¹Institut Charles Gerhardt Montpellier UMR5253 CNRS-UM2-ENSCM-UM1 – Equipe Ingénierie et Architecture Macromoléculaires - Montpellier (France),

²Institut Européen des Membranes UMR 5635 CNRS-ENSCM-UM2 – Département Génie des Procédés Membranaires - Montpellier (France), ³Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM – Laboratoire du Tri-ionique par des Système Moléculaire auto-assemblés - Bagnols Sur Cèze (France), ⁴Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 CEA-CNRS-UM2-ENSCM – Laboratoire des Interfaces des Matériaux en Evolution - Bagnols Sur Cèze (France).

Les lanthanides sont des métaux nobles indispensables aux développements technologiques actuels. Leur approvisionnement est aujourd'hui menacé du fait du quasi-monopole de la Chine sur les gisements de terres rares (TR). Les procédés hydrométallurgiques utilisés tels que l'extraction liquide/liquide étagée ou la séparation solide/liquide, requièrent, à l'échelle industrielle, l'utilisation de volumes de solvants (phases organiques et aqueuses) ou de quantités de matériaux qui peuvent s'avérer très importants, générant ainsi d'importantes quantités de déchets liquides et solides, parfois problématiques d'un point de vue environnemental et sanitaire.

Dans ce contexte, ce travail a pour objectif de développer un procédé permettant de concentrer, de séparer puis de récupérer sélectivement des ions métalliques de type terres rares en vue de leur valorisation. Le procédé met en œuvre un polymère organique porteur de fonctions chélatantes permettant la complexation des TR

issues d'un minéral (extraction). Une fonction de type carbamoyl-phosphonate a été choisie du fait de ses capacités à complexer les lanthanides [1]. Un monomère à base acrylamide a été synthétisé d'une part pour sa résistance en milieu acide (pH ~ 1,5 induit par la solubilisation des minéraux) [2], et d'autre part car il porte la fonction complexante visée. Il a ensuite été polymérisé par voie radicalaire conventionnelle. Après avoir été caractérisé, le matériau obtenu a été utilisé pour la sorption de nitrate de lanthanides.

L'utilisation des différentes techniques de caractérisation telles que la spectroscopie infrarouge, Raman, la résonance magnétique nucléaire du phosphore et de l'azote ainsi que les dosages des cations ont permis de caractériser des mécanismes de sorption par complexation.

[1] a J. Petrova, S. Momchilova, N. G. Vassilev, E. T. K. Haupt, *Heteroatom Chemistry* 2003, 14, 128-131; b C. S. Siva Kesava Raju, M.S., *Journal of Hazardous Materials* 2007, 145, 315-322.

[2] A. Graillot, S. Monge, C. Faur, D. Bouyer, J.-J. Robin, *Polymer Chemistry* 2013, 4, 795-803.

AF-03-1730

Sorption efficiency of Lewatit TP 207 towards lanthanum(III) ions

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-1730

O. Abderrahim, E. Benaissa, M.A. Didi.

Département de Chimie-Université de Tlemcen - Tlemcen (Algérie).

Batch experiments are carried out for the sorption of La(III) onto commercial macroporous resin containing iminodiacetic acid group (Lewatit TP 207). The operating variables studied are initial La(III) concentration, pH, temperature and contact time. Since the extraction kinetics were fast, with a mixture of 0.1 g of resin and 5 mL of lanthanum ions 0.5×10^{-3} mol /L solution, extraction equilibrium was reached within 30 min of mixing. The optimum pH values level for quantitative sorption was between 1.5 and 4.6. The sorption capacity of Lewatit TP 207 is 114.7 mg/g. Adsorption equilibrium data were calculated for Langmuir and Freundlich isotherms, it was found that the sorption of La(III) on Lewatit TP 207 was better suited to the Langmuir adsorption model. Thermodynamics data leads to endothermic and spontaneous process. decreases with increasing temperature indicating that sorption process of La(III) was more favoured at high temperature.

AF-03-1740

Etude de la sorption sélective de palladium sur un polymère innovant -

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#AF-03-1740

Q. Ricoux ¹, V. Bocokic ², J.P. Mericq ¹, D. Bouyer ¹, S. Van Zutphen ², C. Faur ¹.

¹IEM, UMR 5635 (CNRS-ENSCM -UM2), Université Montpellier 2 - Montpellier (France), ²Magpie Polymers - Saint Pierre-Lès-Nemours (France).

Les métaux du groupe platine (ou PGM pour Platinum Group Metals) sont utilisés dans de nombreux domaines notamment pour leurs propriétés catalytiques. Bien que le recyclage de ces métaux soit en plein essor, la principale source d'approvisionnement provient de l'exploitation des mines de cuivre et de nickel qui peuvent contenir jusqu'à 10 g de PGM par tonne de minerais. Les méthodes d'extraction actuelles consistent à concentrer les métaux par flottation et incinération, puis à les séparer via des procédés hydrométallurgiques après dissolution dans des solutions acides (HCl). Les PGM étant souvent à l'état de trace dans ces matrices, le développement de nouvelles méthodes permettant leur extraction sélective et leur concentration revêt une importance capitale.

Cette étude s'intéresse à l'extraction du Pd à partir d'effluents synthétiques de type miniers par sorption sélective sur un polymère fonctionnel innovant en poudre à base de groupements oxydes d'aminophosphine (MP-102, Magpie-Polymers), tant d'un point de mécanistique que mise en œuvre au sein d'un procédé de traitement pseudo-continu.

Il a été montré qu'à partir d'une solution contenant du Pd, Cu et Ni, le MP-102 sorbait préférentiellement le Pd notamment à pH acide (96% à pH 1). En s'appuyant sur des calculs DFT, des mécanismes de sorption expliquant cette sélectivité ont été proposés. Ainsi le Pd et le Ni serait retenu par chélation via deux groupements P=O, le Cu via des groupements P=O et N.

La mise en œuvre du MP-102 au sein d'un procédé couplant la sorption et la filtration a également été étudiée afin d'évaluer le comportement du polymère en régime

pseudo-continu. Celui-ci maintient ces performances de sélectivité vis-à-vis du Pd (90%) quelque soit le pH et sa capacité de sorption atteint 0,6 mmol/g à pH 3 tout en restant réversible.

CI-03-1743

Des matériaux verts à l'écocatalyse : une nouvelle filière stratégique de l'économie verte

**03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et
recyclage**

#CI-03-1743

C. Grison.

CNRS-STRATON - Clapiers (France).

Si les activités minières passées ont entraîné une forte dégradation et pollution des sols par l'accumulation des Eléments Traces Métalliques (ETM), l'épuisement des minéraux est également un problème très préoccupant pour l'industrie chimique occidentale. La France doit relever un double défi basé sur le développement de procédés innovants de recyclage et la réhabilitation des écosystèmes dégradés. Un nouveau concept, le recyclage écologique de ressources minérales sera présenté. Il ambitionne le développement avancé d'une nouvelle filière verte circulaire, capable de concilier restauration naturelle des sites dégradés et chimie catalytique bio-sourcée. Cette approche originale offre la première perspective de valorisation de la phytoextraction et initie une nouvelle branche de la chimie verte : l'écocatalyse. Dès à présent, il s'agit d'une révolution verte dans le domaine de la chimie. En effet, la phytoextraction est une source d'innovation en synthèse organique et la synthèse organique est la force motrice de la phytoextraction.

CI-03-1758

Le recyclage, à l'interface de la technologie et des défis sociétaux. Que signifie vraiment le terme d'économie circulaire ?

03 - Matériaux stratégiques, éléments rares et recyclage

#CI-03-1758

J.P. Birat.

ESTEP - Bruxelles (Belgique).

Matières premières - primaires et secondaires, rareté, sécurité d'approvisionnement, terres rares et minerais communs, réutilisation, recyclage, économie en boucle, économie circulaire, défi sociétal n°5, partenariat innovant sur les matières premières (EIP RM), ERA-MIN, M-era.NET, recyclage des biens en fin de vie, recyclage des matériaux, analyse de cycle de vie, etc. : une longue liste de concepts, de questions et de solutions, technologiques et politiques, qui témoigne de la richesse et de l'intensité d'un débat sociétal, qui agite l'Europe et interroge sur ses relations avec le reste du monde. On proposera une approche critique de tout cela, en introduction à une session où la technologie et ses approches scientifiques sont reines !

Recycling: connecting technology and societal challenges
What does circular economy really mean?

Raw materials - primary and secondary, scarcity, security of supply, rare earths and common ores, reuse, recycling, closed-loop or circular economy, societal challenge #5, EIP Raw Materials, ERA-MIN, M-era.NET, recycling of goods at end of life, recycling of materials, life cycle thinking, etc.: a long list of concepts, questions and solutions, both technological and political, that demonstrates the quality and intensity of the discussions that permeate through the EU and address the issue of its connection with the rest of world. A critical approach of this complex matter will be proposed as an introduction to a session, where technology and its scientific bases will be at the core of the presentations.

MATÉRIAUX

2014

24-28 nov.

Montpellier

Index des auteurs

Index des auteurs :

A

Abderrahim O. [01730](#) | AF-03-1730
Aymonier C. [01063](#) | CM-03-1063
Azzaro-Pantel C. [00722](#) | CM-03-722

B

Balet C. [00722](#) | CM-03-722
Belhouichet H. [00276](#) | AF-03-276
Bellot J.P. [01383](#) | CM-03-1383
Benaissa E. [01730](#) | AF-03-1730
Bertagnolli C. [00953](#) | AF-03-953
Billy E. [01442](#) | CM-03-1443
Birat J.P. [01758](#) | CI-03-1758
Bizouar A. [01448](#) | AF-03-1448
Bocokic V. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740
Bosbach D. [00418](#) | CM-03-418
Bouyer D. [00675](#) | CM-03-675, [01497](#) | CM-03-1497, [01740](#) | AF-03-1740
Bouzerara F. [00276](#) | AF-03-276

C

Chouia F. [00276](#) | AF-03-276
Clavier N. [00418](#) | CM-03-418
Colmont M. [00874](#) | CM-03-874

D

Dacheux N. [00418](#) | CM-03-418, [01497](#) | CM-03-1497
Delain M. [01448](#) | AF-03-1448
Didi M.A. [01730](#) | AF-03-1730

F

Faur C. [00675](#) | CM-03-675, [01497](#) | CM-03-1497, [01740](#) | AF-03-1740
François O. [01448](#) | AF-03-1448

G

Garnier S. [00722](#) | CM-03-722
Gausse C. [00418](#) | CM-03-418
Gomes Rodrigues D. [01497](#) | CM-03-1497
Grison C. [01743](#) | CI-03-1743
Guibal E. [00953](#) | AF-03-953

H

Hennion R. [01448](#) | AF-03-1448
Huc V. [00705](#) | CM-03-705

J

Jacquemin L. [00722](#) | CM-03-722
Jardy A. [01383](#) | CM-03-1383
Jourdan J. [01383](#) | CM-03-1383
Juraszek J. [00841](#) | CM-03-841

L

Lardé R. [00841](#) | CM-03-841

Laucournet R. [01442](#) | CM-03-1443
Le Breton J.M. [00841](#) | CM-03-841, [01448](#) | AF-03-1448

M

Maât N. [00841](#) | CM-03-841
Malick J. [00841](#) | CM-03-841
Martens J. [01383](#) | CM-03-1383
Menad N.E. [01448](#) | AF-03-1448
Mentré O. [00874](#) | CM-03-874
Mericq J.P. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740
Mesbah A. [00418](#) | CM-03-418
Monge S. [01497](#) | CM-03-1497
Mouton J. [00545](#) | AF-03-545

N

Nachbaur V. [00841](#) | CM-03-841
Neumeier S. [00418](#) | CM-03-418

O

Olchowka J. [00874](#) | CM-03-874

P

Pellet-Rostaing S. [01497](#) | CM-03-1497
Perrot H. [00545](#) | AF-03-545

R

Ricoux Q. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740

S

Sahnoune F. [00276](#) | AF-03-276
Save M. [01448](#) | AF-03-1448
Schaff H. [01383](#) | CM-03-1383
Serani A. [01063](#) | CM-03-1063
Seron A. [01448](#) | AF-03-1448
Shilova E. [00705](#) | CM-03-705
Słostowski C. [01063](#) | CM-03-1063
Szenknect S. [00418](#) | CM-03-418

T

Turmine M. [00545](#) | AF-03-545

V

Van Zutphen S. [00675](#) | CM-03-675, [01740](#) | AF-03-1740
Viel P. [00705](#) | CM-03-705
Vincent D. [01442](#) | CM-03-1443
Vincent T. [00953](#) | AF-03-953
Von Der Weid F. [01448](#) | AF-03-1448

W

Wavrer P. [01448](#) | AF-03-1448
Wickleder C. [00874](#) | CM-03-874