



# RECYCLER L'OR ET LES MÉTAUX PRÉCIEUX

## L'IMPORTANCE DE LA CHIMIE POUR UN APPROVISIONNEMENT DURABLE

**Damien Bourgeois**

Laboratoire des Systèmes Hybrides pour la Séparation (LHYS)

Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) - FRANCE

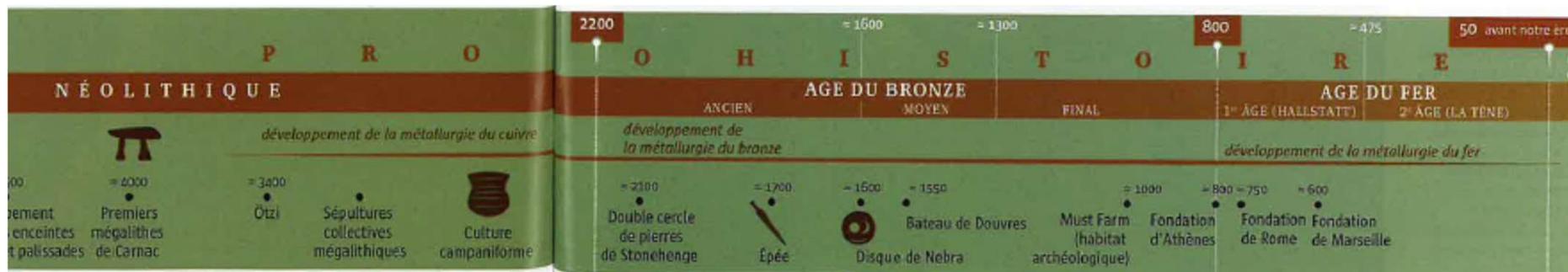
UMR5257 CNRS/CEA/ENSCM/UM

[damien.bourgeois@cea.fr](mailto:damien.bourgeois@cea.fr)





## L'importance des métaux pour l'humanité : hier...



**L'Histoire** **L'Histoire** **FOUCAULT INÉDIT**  
*par Pierre Nora*

n° 444, février 2018

### L'Atelier des CHERCHEURS

■ Vivre à l'Age du bronze p. 66 ■ Deng Xiaoping aux États-Unis. ■ Le Grand Bond en Occident ■ p. 74

## Vivre à l'Age du bronze

Longtemps coincés entre le Paléolithique des hommes des cavernes et les débuts de l'Antiquité, les quinze siècles de l'Age du bronze en Europe trouvent aujourd'hui leurs historiens. Les découvertes archéologiques nous font entrer dans le quotidien des hommes de cette époque.

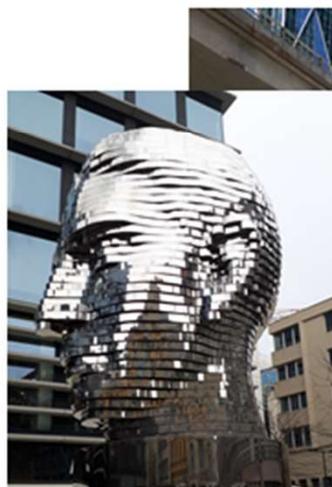


<b>Au</b>	<b>Ag</b>	<b>Cu</b>
<b>Sn</b>	<b>Fe</b>	<b>Pb</b>
		<b>Hg</b>





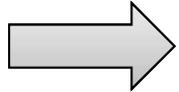
...et aujourd'hui :  
...ils sont partout !







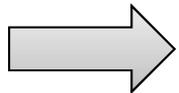
**Pourquoi l'or est-il le premier métal à avoir été travaillé par l'homme ?**



**Les métaux dans la nature – Réactions d'oxydo-réduction**

**Métaux nobles**

**Pourquoi a-t-il fallu tant de temps pour isoler les autres métaux ?**

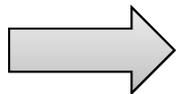


**La métallurgie – une question de température**

**L'électrolyse – grâce à la fée électricité**

**L'hydrométallurgie – et son ancêtre, l'alchimie**

**Que faut-il faire pour recycler l'or et les métaux précieux ?**



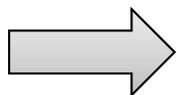
**A partir de déchets électroniques – l'exemple d'Umicore**

**A partir de déchets industriels – peut on éviter le cyanure ?**

**Pour recycler, faut il vraiment tout séparer ?**



Dans la nature, on peut trouver l'or sous forme de pépite



**Propriétés physiques : métal mou et ductile**

**Propriétés chimiques : métal noble**

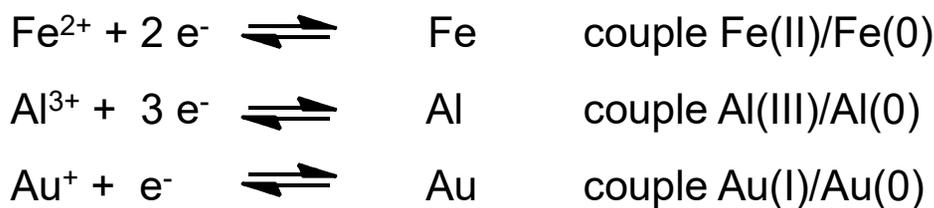


## Réactions d'oxydo-réduction : échange d'électrons

### Equilibre d'oxydo-réduction :



### Exemples simples :



**ions**

**métaux**

**oxydes**

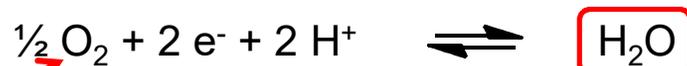
(par liaison avec des atomes d'oxygène)

**Pour oxyder un métal, il faut lui 'prendre' des électrons**



## Réactions d'oxydo-réduction : le rôle de l'eau

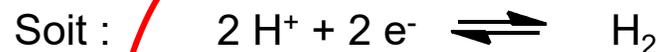
Couples RedOx impliquant l'eau :



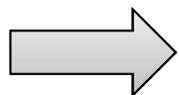
eau **réducteur**



eau **oxydant**



Dans l'environnement, c'est le dioxygène (O<sub>2</sub>) qui 'prend' les électrons



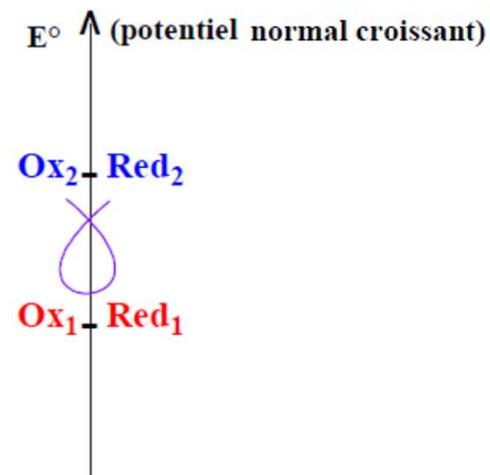
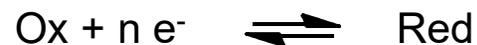
Pourquoi au fer et à l'aluminium, et pas à l'or ?





## Potentiels d'oxydo-réduction pour quelques métaux

Oxydant	Réducteur	Potentiel standard (V)
<b>Au<sup>+</sup></b>	Au	+1,83
<b>Au<sup>3+</sup></b>	Au	+1,52
Pt <sup>2+</sup>	Pt	+1,19
Pd <sup>2+</sup>	Pd	+0,91
Hg <sup>2+</sup>	Hg	+0,85
Ag <sup>+</sup>	Ag	+0,80
Cu <sup>2+</sup>	Cu	+0,34
Bi <sup>3+</sup>	Bi	+0,32
Pb <sup>2+</sup>	Pb	-0,13
Sn <sup>2+</sup>	Sn	-0,13
<b>Fe<sup>2+</sup></b>	Fe	-0,44
Zn <sup>2+</sup>	Zn	-0,76
<b>Al<sup>3+</sup></b>	Al	-1,70
Mg <sup>2+</sup>	Mg	-2,37
Na <sup>+</sup>	Na	-2,71
Cs <sup>+</sup>	Cs	-3,02



## Et pour l'eau (H<sub>2</sub>O)

Oxydant	Réducteur	Potentiel standard (V)
O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	+1,23
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O)	H <sub>2</sub>	0,00



Et donc pour l'or :

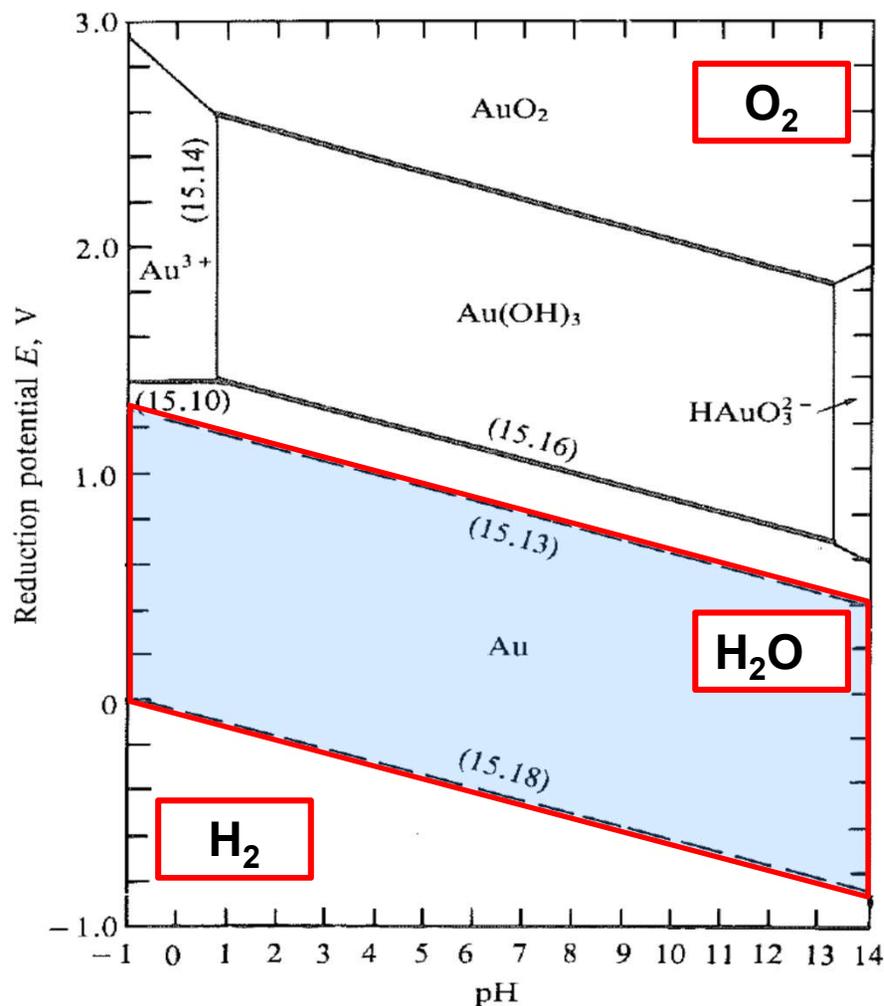


Diagramme E-pH de l'or en solution aqueuse (concentration  $10^{-4}$  mol/L) à 25°C.  
Issu de 'The chemistry of the extraction of gold', M.J. Nico, C.A. Fleming, R.L. Paul



Et donc pour l'or :

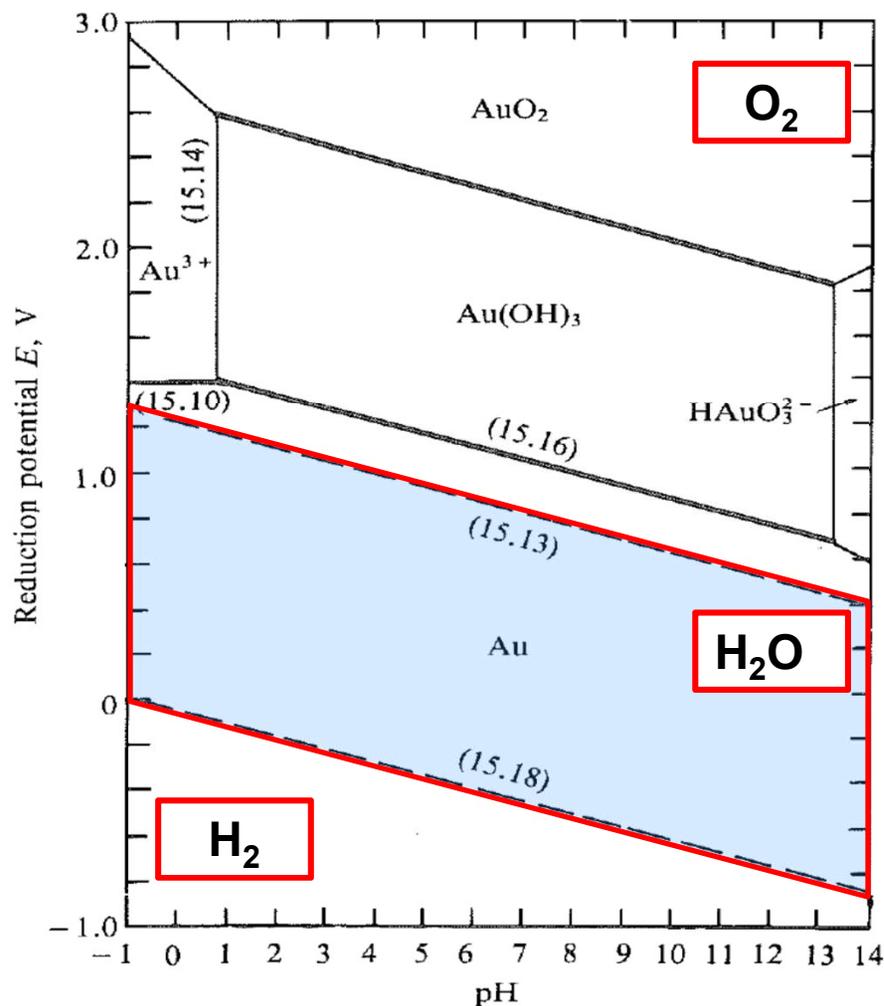
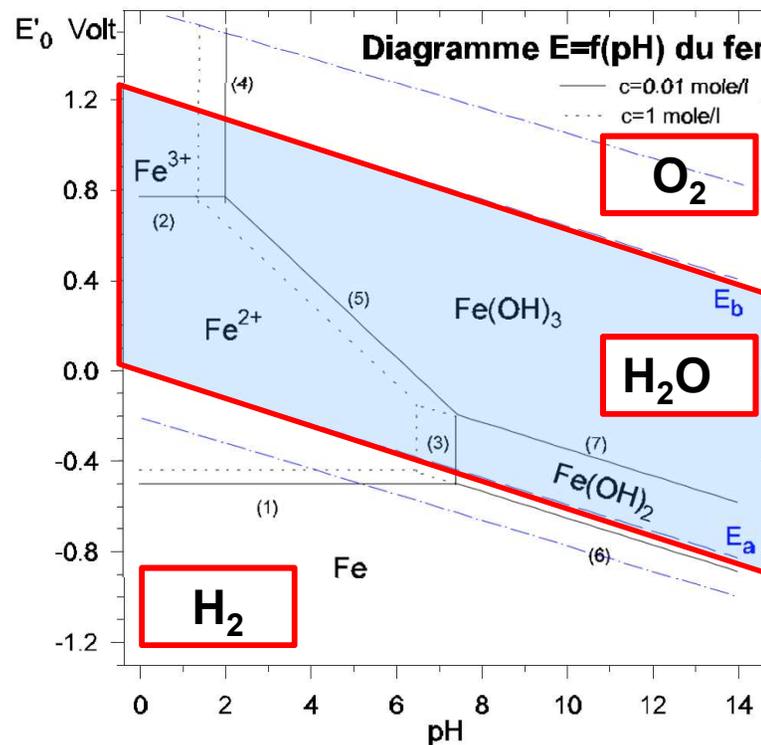


Diagramme E-pH de l'or en solution aqueuse (concentration  $10^{-4}$  mol/L) à 25°C.  
 Issu de 'The chemistry of the extraction of gold', M.J. Nico, C.A. Fleming, R.L. Paul

Cas du fer :



➔ Le fer rouille...



Et donc pour l'or :

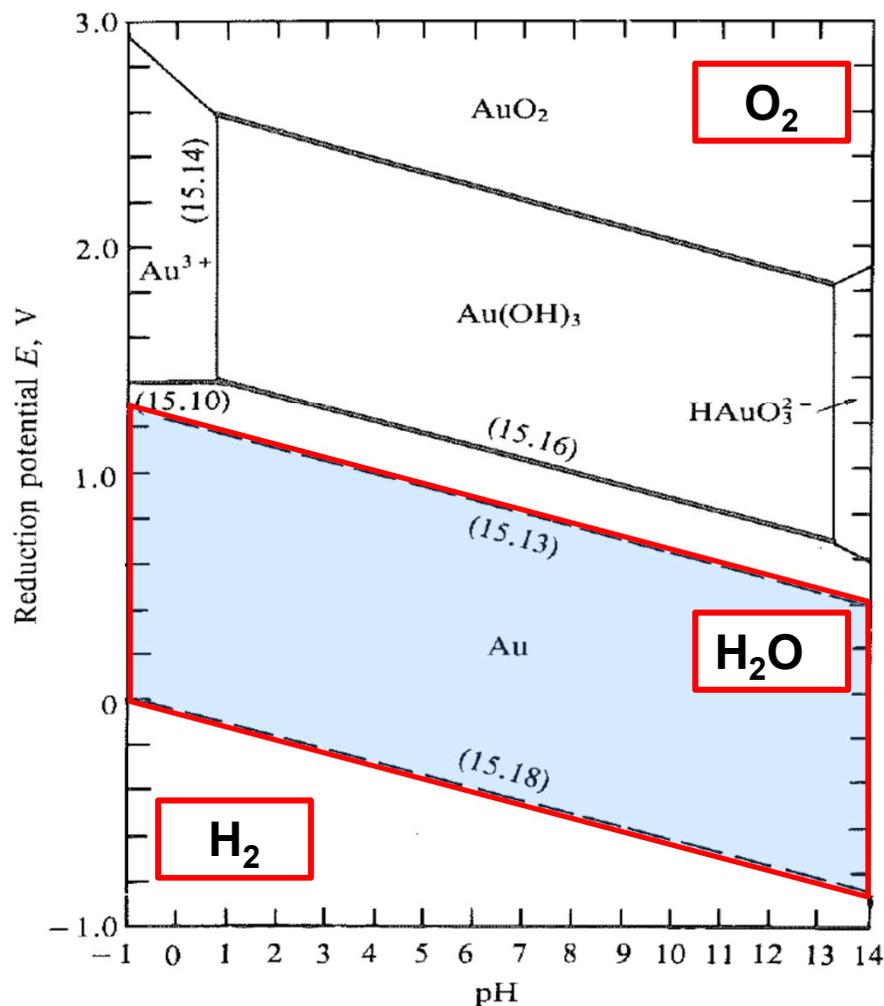
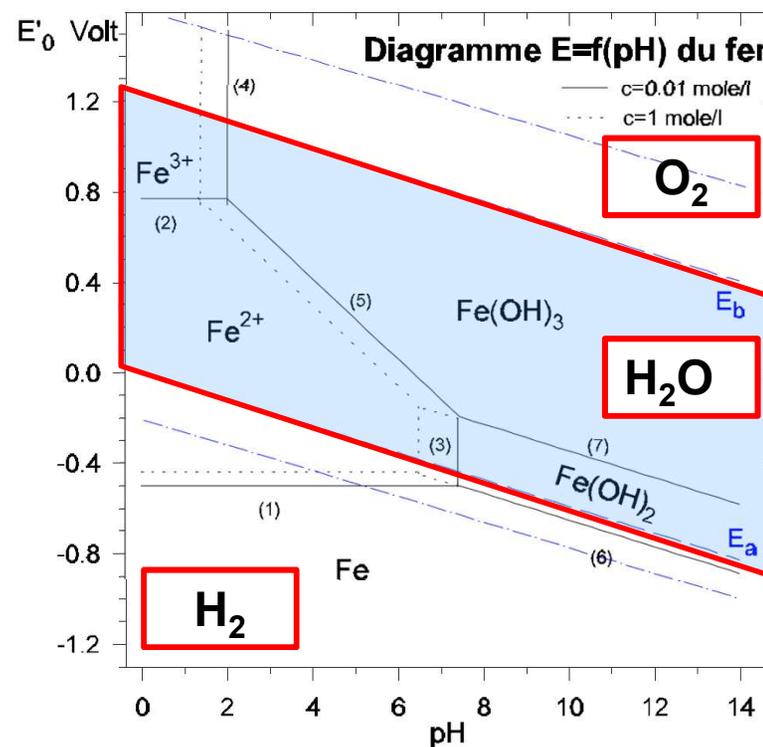


Diagramme E-pH de l'or en solution aqueuse (concentration  $10^{-4}$  mol/L) à 25°C.  
 Issu de 'The chemistry of the extraction of gold', M.J. Nico, C.A. Fleming, R.L. Paul

Cas du fer :



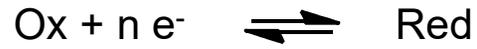
Le fer rouille...

**Métaux nobles :**  
**Au, Ag, Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os**

+ notion de résistance à la corrosion



## Les métaux dans la nature :



Oxydant	Réducteur	Potentiel standard (V)
Au <sup>+</sup>	Au	+1,83
Au <sup>3+</sup>	Au	+1,52
Pt <sup>2+</sup>	Pt	+1,19
Pd <sup>2+</sup>	Pd	+0,91
Hg <sup>2+</sup>	Hg	+0,85
Ag <sup>+</sup>	Ag	+0,80
Cu <sup>2+</sup>	Cu	+0,34
Bi <sup>3+</sup>	Bi	+0,32
Pb <sup>2+</sup>	Pb	-0,13
Sn <sup>2+</sup>	Sn	-0,13
Fe <sup>2+</sup>	Fe	-0,44
Zn <sup>2+</sup>	Zn	-0,76
Al <sup>3+</sup>	Al	-1,70
Mg <sup>2+</sup>	Mg	-2,37
Na <sup>+</sup>	Na	-2,71
Cs <sup>+</sup>	Cs	-3,02

**Peuvent exister à l'état natif**

**Sinon :**

- Oxydes
- Sulfure
- Alliages
- Etc...



**En chauffant, il est plus facile de travailler les métaux**



**L'or est déjà ductile ! (sinon fond à 1064°C)**

**Points de fusion :**

**Cuivre : 1085°C**

**Argent : 961°C**

**Plomb : 327°C**

**Mercure : -38°C (liquide à température ambiante)**

**Etain : 232°C**

**Fer : 1538°C**



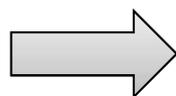
**Il faut chauffer plus !**

**Et pour chauffer on utilise du charbon (C)**



**- Charbon de bois**

**- Houille, puis coke**

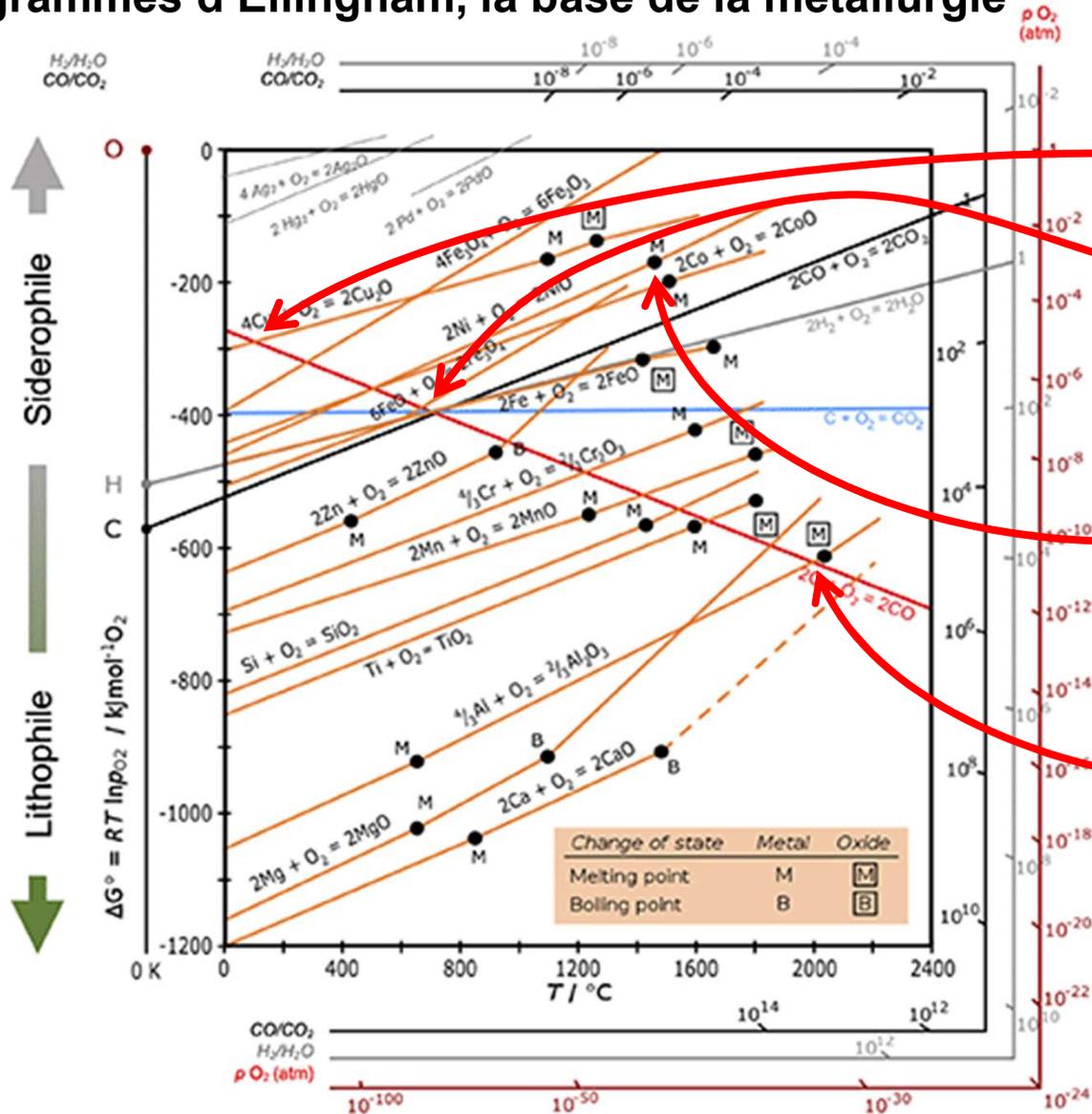


**Le C est un réducteur ! (il fournit les électrons)**



Donc en fait c'est bien plus compliqué...!

## Diagrammes d'Ellingham, la base de la métallurgie



Ici on fabrique du cuivre

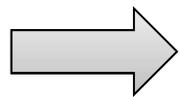
Là du fer (bas fourneau)

Là du fer liquide (haut fourneau)

Quant à l'aluminium...



Pour produire de l'aluminium, il faut une autre solution :



L'électrolyse

Electrons => électricité !



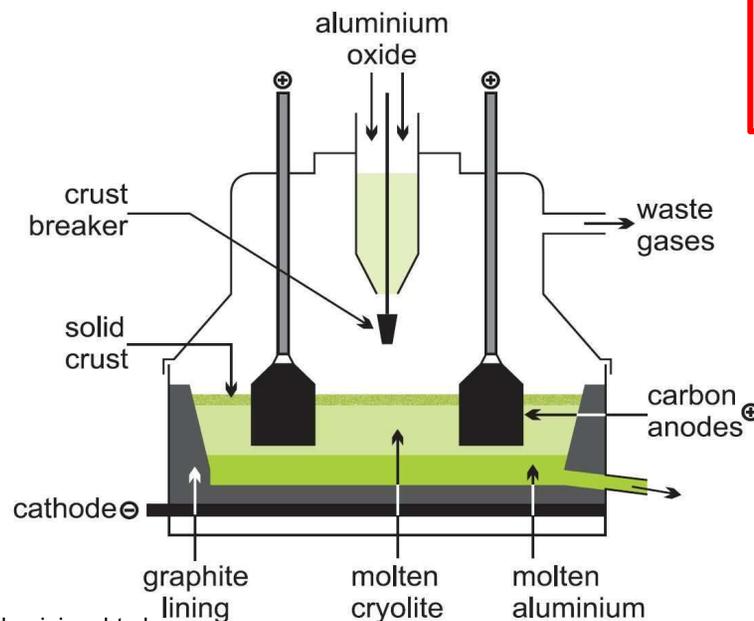
ion

Métal (fond à 658°C)

Oxyde – ici alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

## Procédé Hall-Héroult

En sel fondu fluoré  
(cryolithe)  
Vers 950-1000°C



Oxydation C en  $\text{CO}_2$

Réduction  $\text{Al}^{3+}$  en Al



## Au moins une étape en solution aqueuse

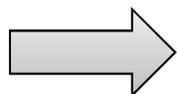
### Les débuts de la chimie – ou de l'alchimie



« Transmutation » du fer en cuivre !

**Vitriol bleu + fer => cuivre**

En fait :  $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \longrightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$   
(premier exemple de cémentation)



Découverte de l'eau régale (aqua regia) qui permet de **dissoudre l'or !**

= Mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)



Fig. 1. The Arab alchemist Jabir Ibn Hayyan (720–813 AD), discoverer of *aqua regia* (royal water) for dissolving gold—the king of metals.



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Hydrometallurgy 79 (2005) 15–22

hydrometallurgy

[www.elsevier.com/locate/hydromet](http://www.elsevier.com/locate/hydromet)

A short history of hydrometallurgy

Fathi Habashi



## Au moins une étape en solution aqueuse

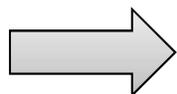
### Les débuts de la chimie – ou de l'alchimie



« Transmutation » du fer en cuivre !

**Vitriol bleu + fer => cuivre**

En fait :  $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} \longrightarrow \text{Cu} + \text{FeSO}_4$   
(premier exemple de cémentation)



Découverte de l'eau régale (aqua regia) qui permet de dissoudre l'or !

= Mélange d'acide chlorhydrique (HCl) et d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)

**Vitriol + sel (NaCl)**

**Vitriol + salpêtre  
(KNO<sub>3</sub>)**



Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Hydrometallurgy 79 (2005) 15–22

hydrometallurgy

[www.elsevier.com/locate/hydromet](http://www.elsevier.com/locate/hydromet)

A short history of hydrometallurgy

Fathi Habashi

Fig. 1. The Arab alchemist Jabir Ibn Hayyan (720–813 AD), discoverer of *aqua regia* (royal water) for dissolving gold—the king of metals.



### 1) La lixiviation des métaux : séparation des métaux de la gangue



#### Mise en solution des métaux contenus dans un minerai (lessivage)

Phénomène naturel -> Exemple avec l'obtention (lente) de sulfate de cuivre (vitriol bleu) suite à l'action de la pluie (et de l'oxygène de l'air) sur des minerais de cuivre (sulfures)

Phénomène chimique -> Par changement de la spéciation du métal (complexation)



#### Fabrication d'alumine à partir de bauxite

Procédé Bayer :

bauxite + soude  $\longrightarrow$  alumine + boues rouges

Infos ? Vidéos par Rio Tinto :

<https://www.youtube.com/watch?app=desktop&v=5c5c3yzAluk>



#### Extraction de l'or par les ions cyanure

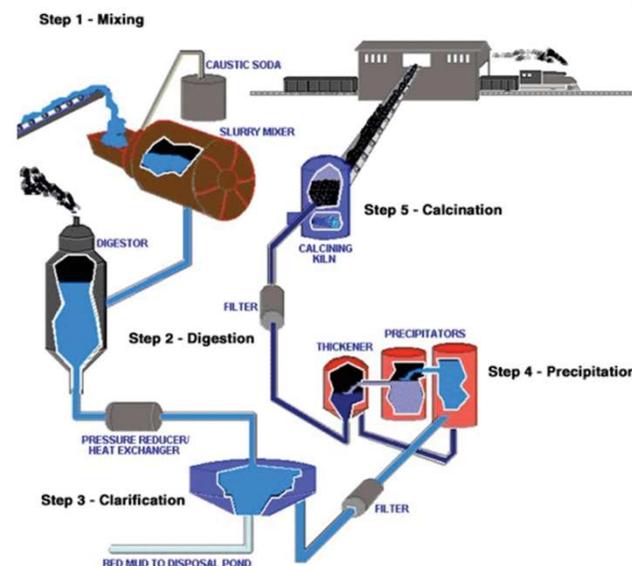


Figure 1. Bayer process for the production of alumina from bauxite  
A. Tabereaux, Light Metal Age 68(5):22-24



L'extraction de l'or à partir de minerais :

Minerais riches = grosses pépites

➡ Tri gravimétrique (orpaillage)

Minerais pauvres = fines poussières (5 à 10 g d'or / Tonne de minerai)

➡ Amalgame au mercure (puis grillage)

➡ Lixiviation au cyanure (puis cémentation)

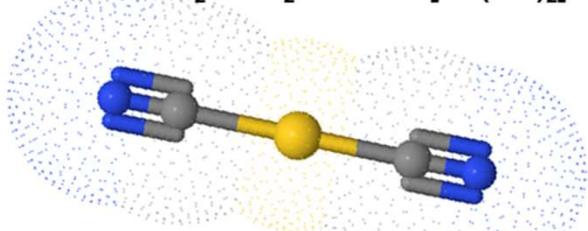
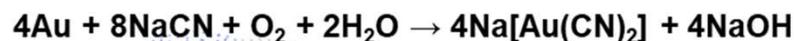
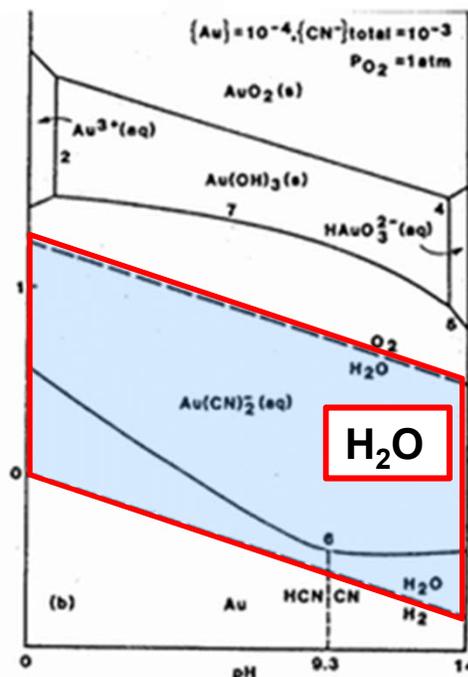


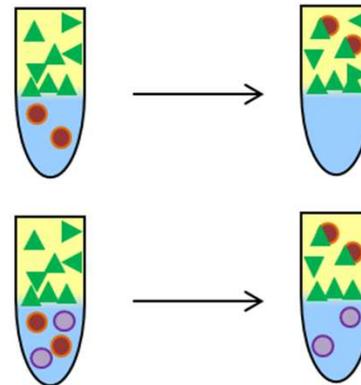
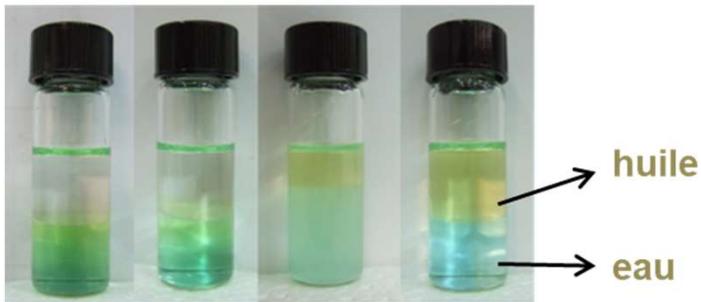
Diagramme E-pH de l'or en solution aqueuse (concentration  $10^{-4}$  mol/L) en présence d'ions cyanure ( $10^{-3}$  mol/L) à 25°C. Issu de 'The chemistry of the extraction of gold', M.J. Nico, C.A. Fleming, R.L. Paul





## 2) La séparation des métaux entre eux

➔ Par extraction liquide-liquide



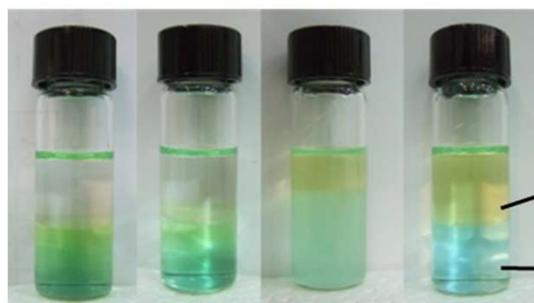
Solvant:  
extractant ▲  
en phase organique

Métaux : M1● and M2○  
en phase aqueuse

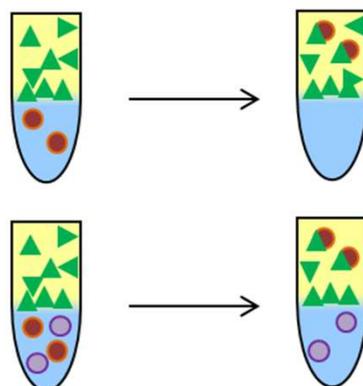


## 2) La séparation des métaux entre eux

### Par extraction liquide-liquide



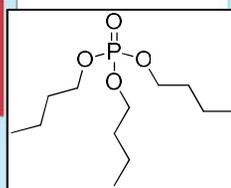
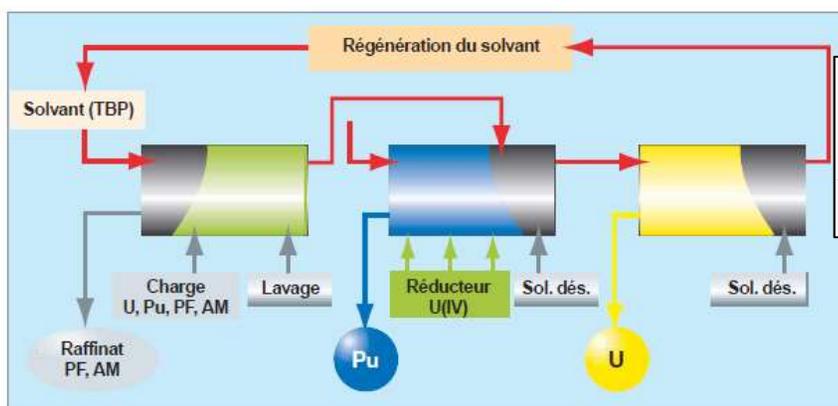
huile  
eau



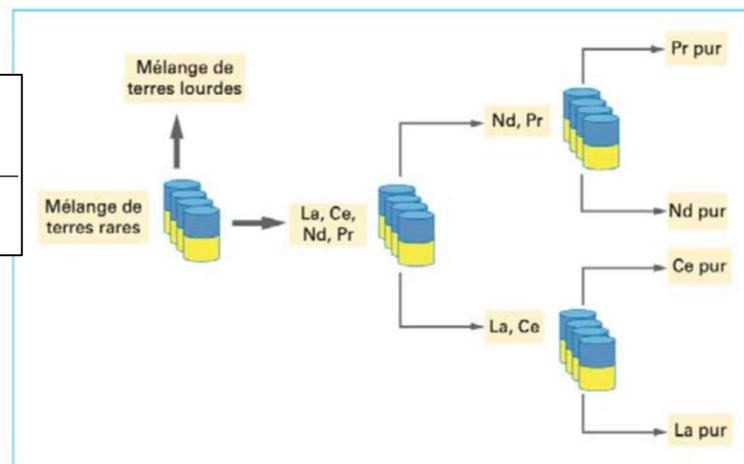
Solvant:  
extractant ▲  
en phase organique

Métaux : M1● and M2○  
en phase aqueuse

### Débuts : production de plutonium ; séparation des terres rares



TBP



Le traitement-recyclage du combustible nucléaire utilisé

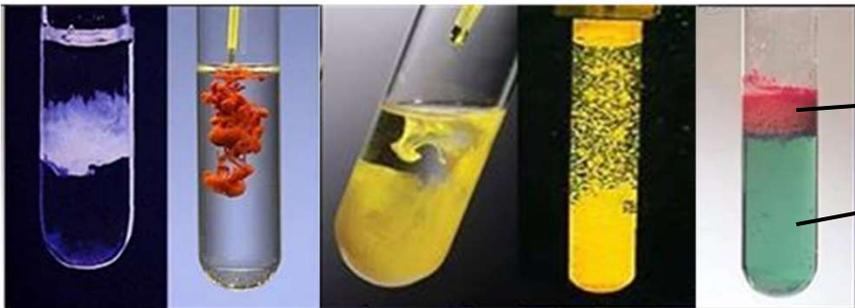


Buisette, V. & Le Mercier, T. Terres rares. *Tech. l'ingénieur* J6630 V2 (2019).



### 2) La séparation des métaux entre eux

#### ➔ Par précipitation



Métal 1

Métal 2

Cf. les tests caractéristiques d'identification des métaux ( $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , etc...)



## 2) La séparation des métaux entre eux

### ➔ Par précipitation



Cf. les tests caractéristiques d'identification des métaux (AgCl, BaSO<sub>4</sub>, Cu(OH)<sub>2</sub>, Fe(OH)<sub>3</sub>, etc...)

### ➔ Utilisé pour la séparation des métaux du groupe du platine (Pt, Pd, etc...)

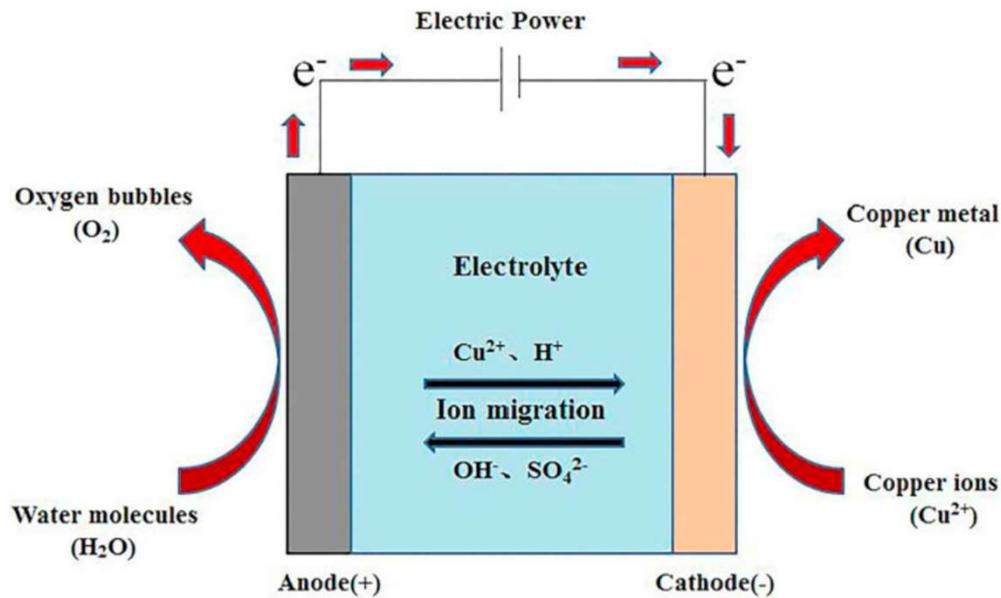


Journal of Sustainable Metallurgy (2021) 7:266–276



## 3) La récupération des métaux à partir de solutions

➔ Par électrolyse



H. Xu, et al. *Hydrometallurgy* 194 (2020) 105298



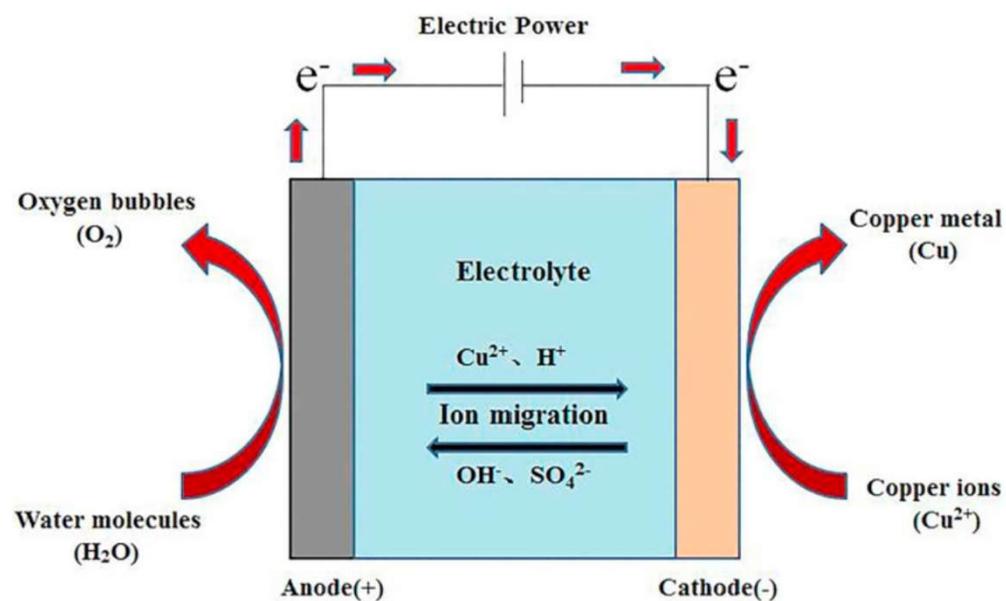
<https://www.hindalco.com/our-businesses/copper-overview/copper-cathodes>

**Seulement pour les métaux réduits avant l'eau**



## 3) La récupération des métaux à partir de solutions

➡ Par électrolyse



H. Xu, et al. *Hydrometallurgy* 194 (2020) 105298



<https://www.hindalco.com/our-businesses/copper-overview/copper-cathodes>

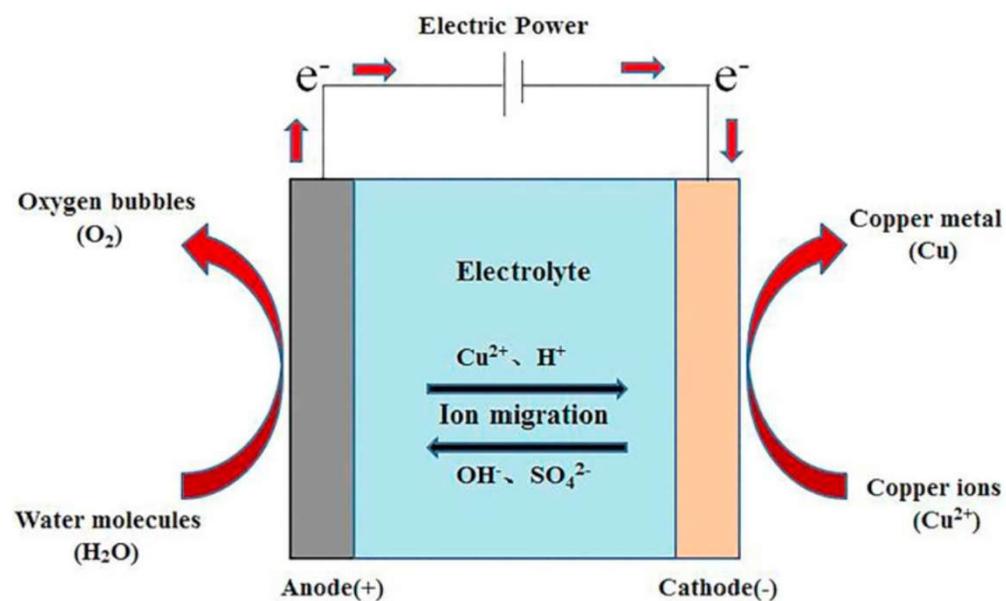
**Seulement pour les métaux réduits avant l'eau**

➡ Utilisé pour la récupération de nombreux métaux (dont Cu)



### 3) La récupération des métaux à partir de solutions

➔ Par électrolyse



H. Xu, et al. *Hydrometallurgy* 194 (2020) 105298



<https://www.hindalco.com/our-businesses/copper-overview/copper-cathodes>

**Seulement pour les métaux réduits avant l'eau**



**En conclusion :**

- c'est pas si facile d'isoler et de purifier les métaux !
- toute une panoplie de techniques disponibles



## La production de l'or : importance du recyclage

**Il est difficile de produire des métaux, par conséquent le recyclage est une technique très ancienne !!!**

➔ **Et pas limité aux métaux (vespasiennes, chiffonniers...)**

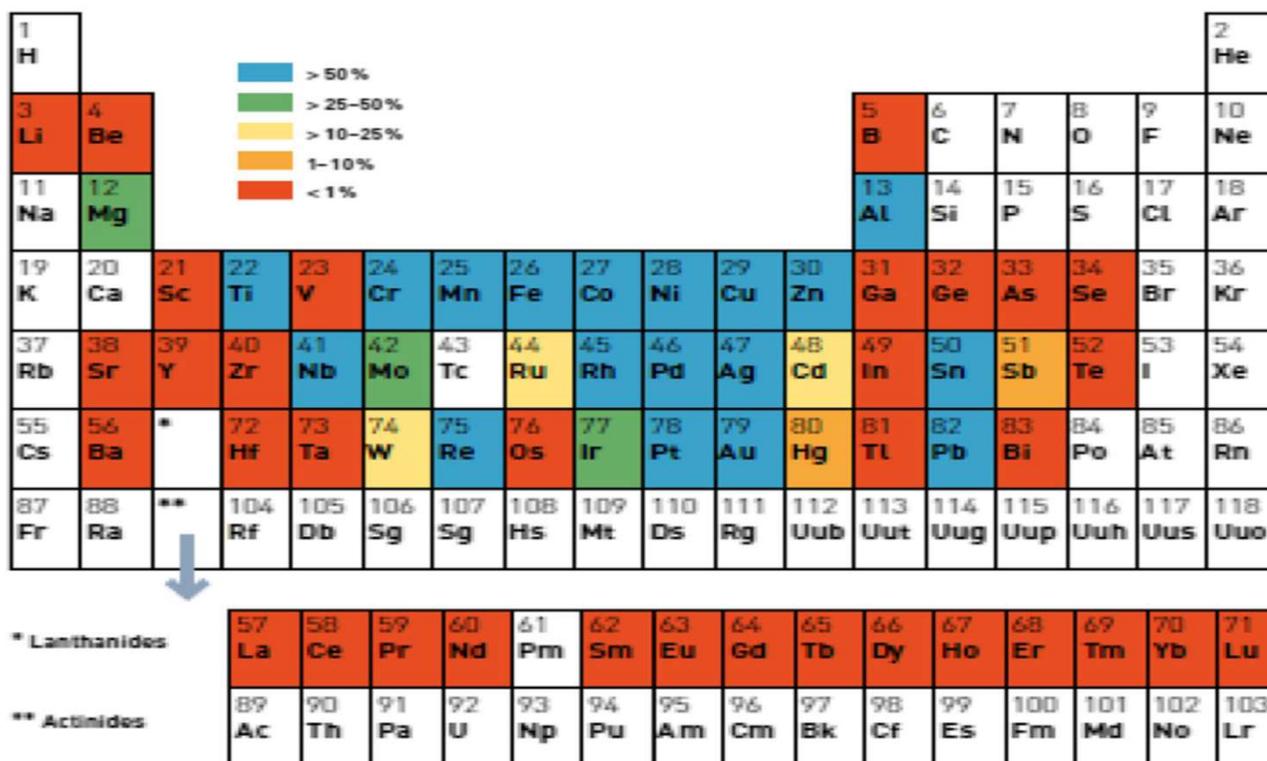


## La production de l'or : importance du recyclage

**Il est difficile de produire des métaux, par conséquent le recyclage est une technique très ancienne !!!**

➔ **Et pas limité aux métaux (vespasiennes, chiffonniers...)**

**Globalement, le taux de recyclage des métaux n'est pas si mauvais**



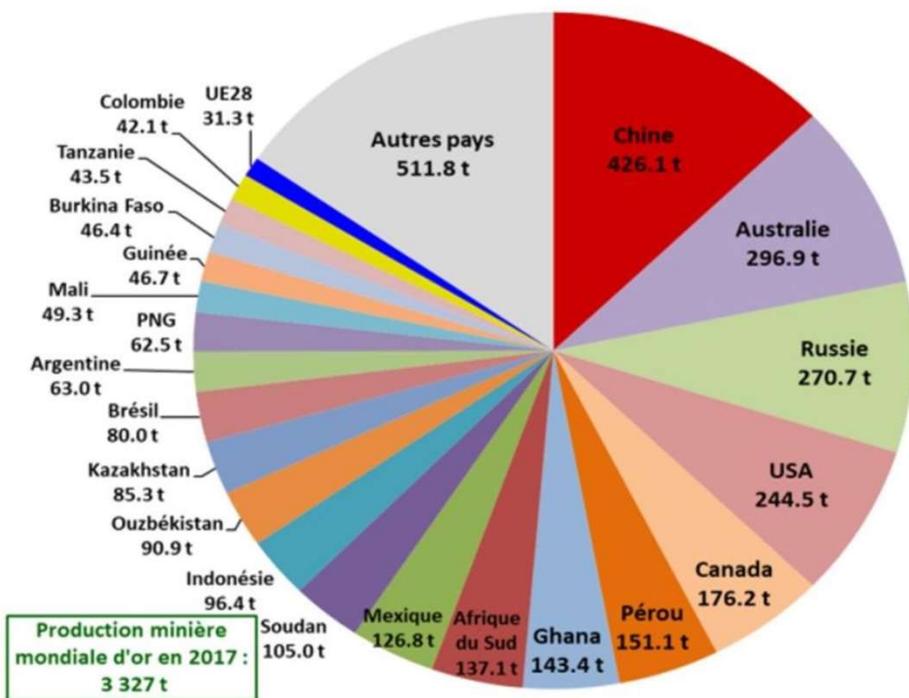
United Nations Environmental Program (UNEP), 2011



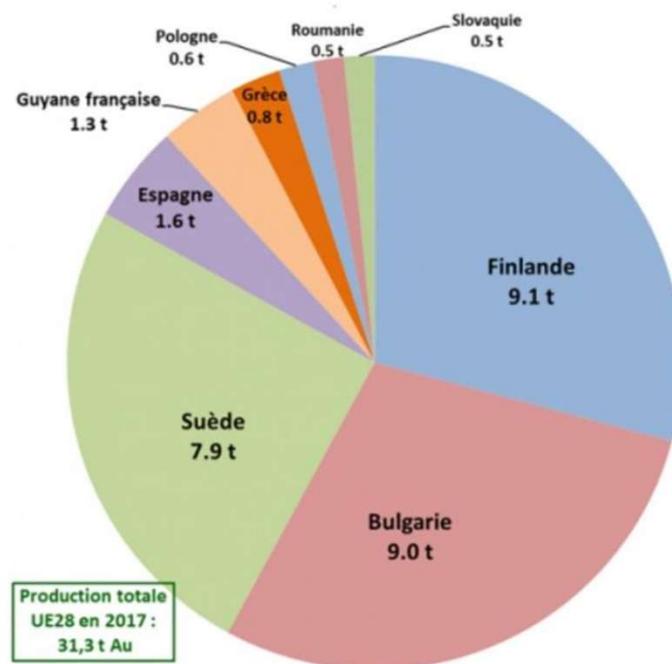
## La production minière d'or dans le monde :

Répartition de la production minière d'or par pays en 2017

Source : AS3M et compléments



dans l'union européenne



Source : BRGM et compléments

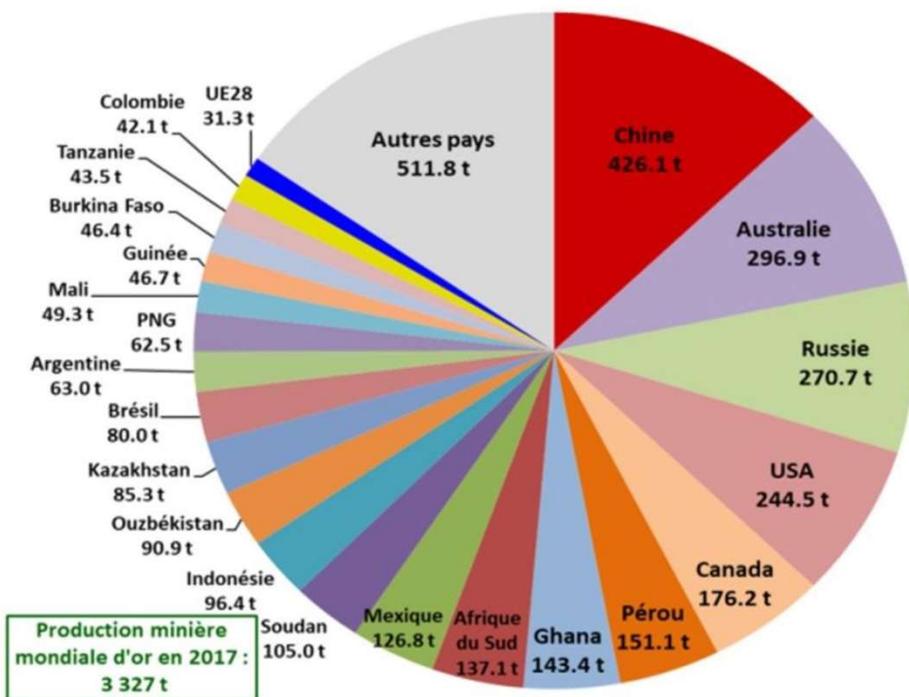


# La production de l'or : importance du recyclage

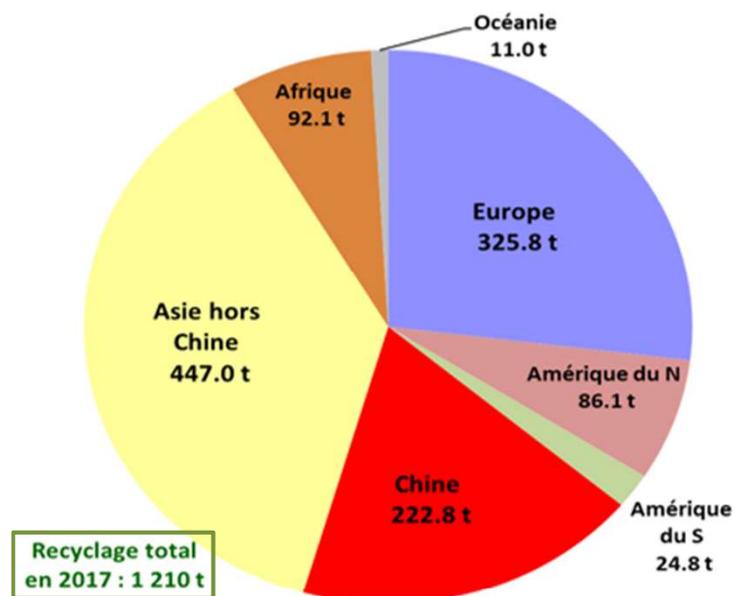
## La production d'or dans le monde : minière & recyclage

Répartition de la production minière d'or par pays en 2017

Source : AS3M et compléments



Répartition des provenances de l'or de récupération pour recyclage en 2017

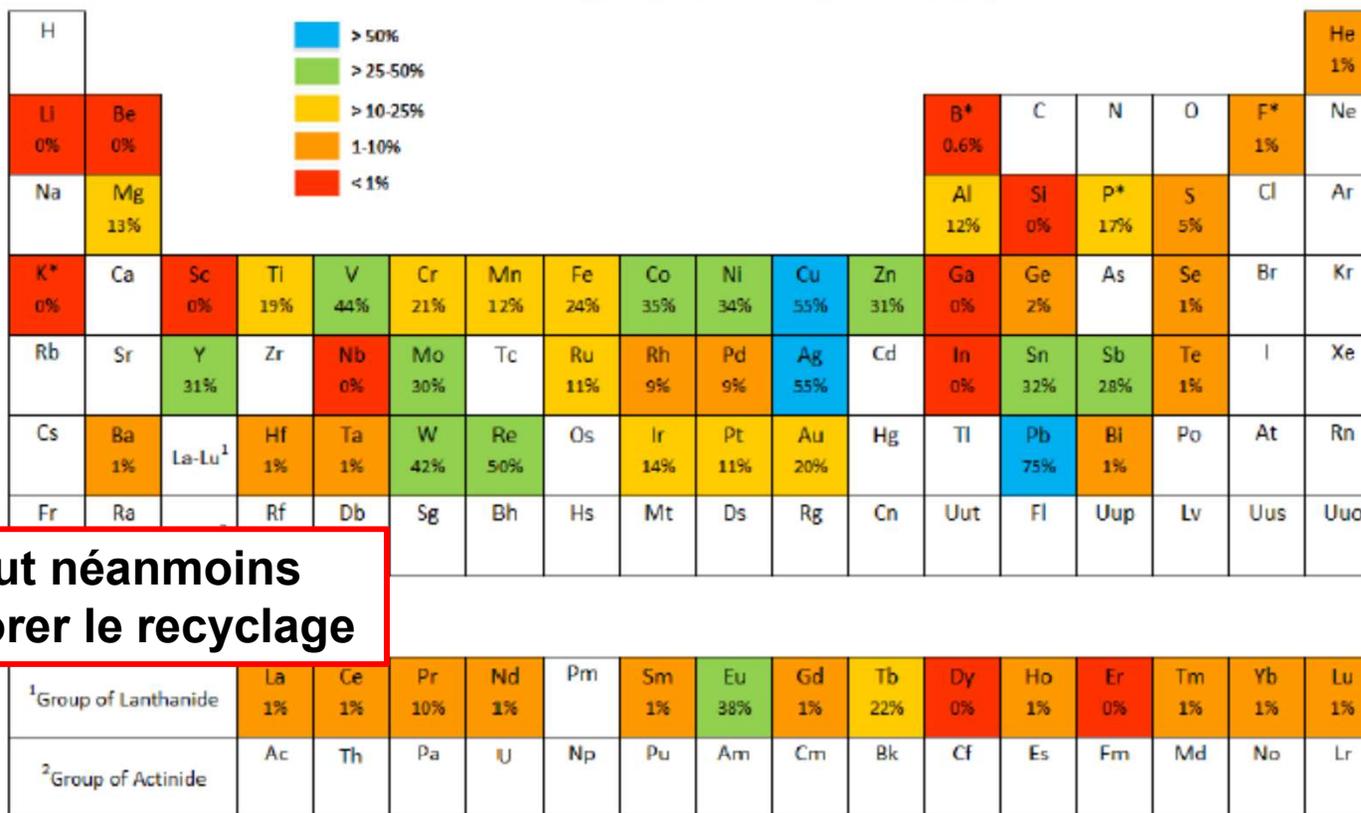


Source : Thomson-Reuters / GFMS



# La production de l'or : importance du recyclage

End-of-life recycling input rate (EOL-RIR) [%]



**Il faut néanmoins améliorer le recyclage**

Aggregates	Bentonite	Cooking Coal	Diatomite	Feldspar	Gypsum	Kaolin Clay	Limestone	Magnesite	Natural Cork	Natural Graphite	Natural Rubber	Natural Teak Wood	Perlite	Sapele wood	Silica Sand	Talc
7%	50%	0%	0%	10%	1%	0%	58%	2%	8%	3%	1%	0%	42%	15%	0%	5%

\* F = Fluorspar; P = Phosphate rock; K = Potash, Si = Silicon metal, B=Borates.

Figure 2. Current contribution of recycling to meet EU demand of CRMs: end-of-life recycling Input Rate (EOL-RIR). Source: JRC elaboration based on (Deloitte Sustainability, 2015) and (Deloitte Sustainability et al., 2017))



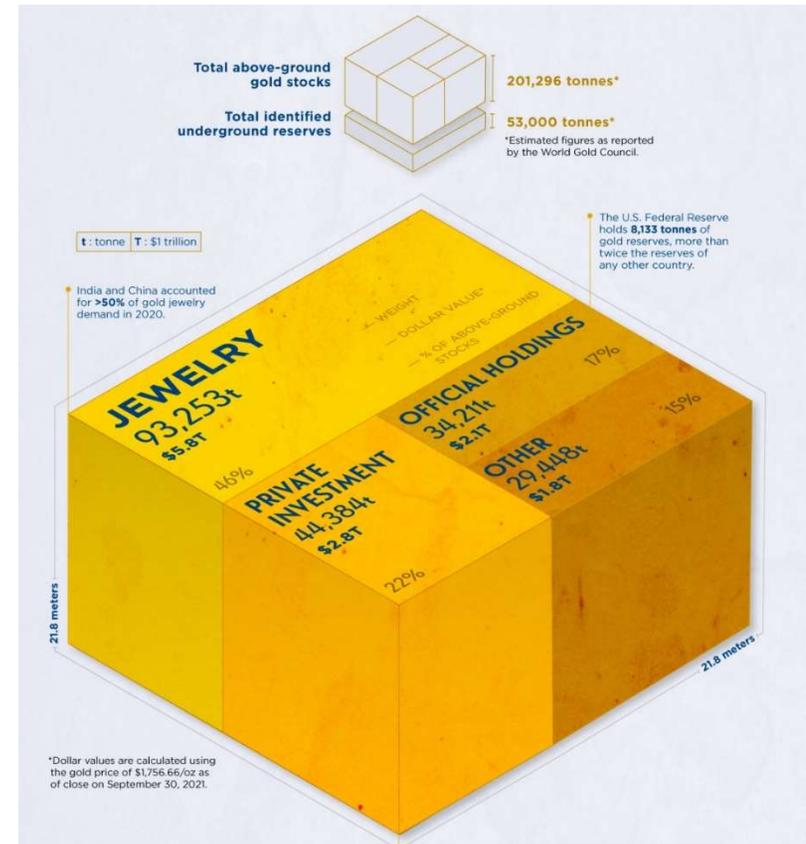
## De nombreuses ressources secondaires :

Classification of gold containing secondary sources.

Metallic sources	Non-metallic sources
Copper anode slime	Porcelain scraps
Scrap jewelry	Glass bangles scraps
Alloy scraps	Carbon and filter
Low grade bench scraps	PC board scraps
Contact pins and tips	Mobile phone scraps
Plated rejected components	Typical electronic scraps
Spent dental materials	PC main board scrap
Anode scraps	Ion exchange resins
Jewelry polishing waste	I.C. ceramic scraps
Mine tailings	Gold mirrors scraps
Various slags	Biomass beads
Seawater	Spent catalyst
	Buffing powder
	Spent plating solutions
	Printed circuit boards
	Drag-outs
	Low voltage telephone contractor
	Non-mounted printed wiring boards

The list is only representative.

S. Syed / Hydrometallurgy 115-116 (2012) 30-51



**Pas seulement l'électronique !**





## Les DEEE (déchets d'équipements électriques et électroniques)

Teneurs (mg) en métaux précieux dans un ordinateur portable

Comparaison aux gisements primaires

1 tonne de carte mémoire contient :

1 tonne de minerai contient :

cartes électroniques



disque dur



750 g Au  
200 g Pd  
1650 g Ag

VS



2 g Au  
2 g Pd  
7 g Ag

carte mémoire



lecteur optique



carte mère



carte d'affichage



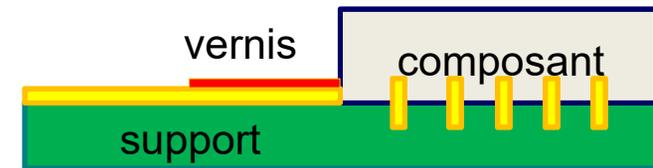
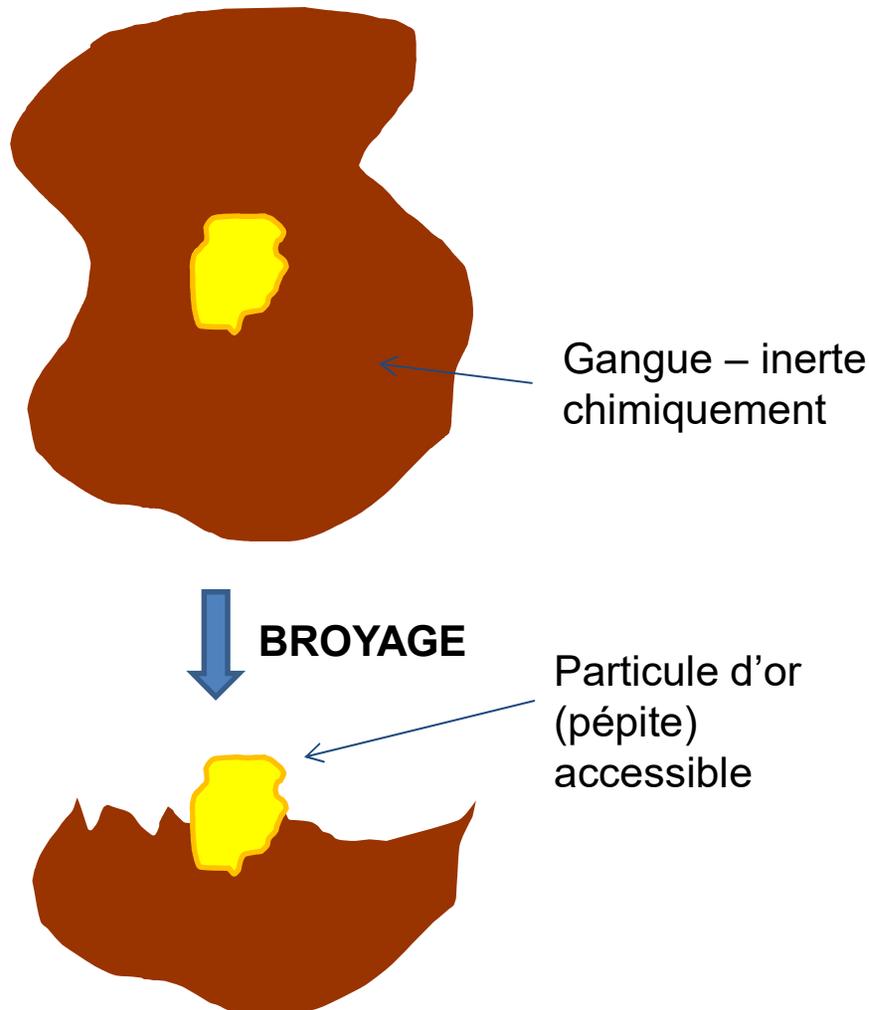
Difficultés associées au recyclage des déchets électroniques :

- Déchets complexes et variables
- Présence d'autres métaux (Pb, Sb, Ba, Ti, Hg, Fe, Al, Bi, etc.) et d'autres matériaux (polymères, céramiques)

M. Buchert et al., *Freiburg: Öko-Institut eV 2012*, 49(0), 30-40.



### Différence minerai – déchets (industriel, électronique...)



Support et composant :

- Polymère, résine (inerte chimiquement)
- Métal (Cu, Fe...) => réagit avec les acides

+ possibilité vernis

**Notions importantes =**

- 1) Nature des autres constituants
- 2) Accessibilité de l'or

**Les deux points se travaillent par :**

- **Traitement physique**
- **Et/ou chimique**

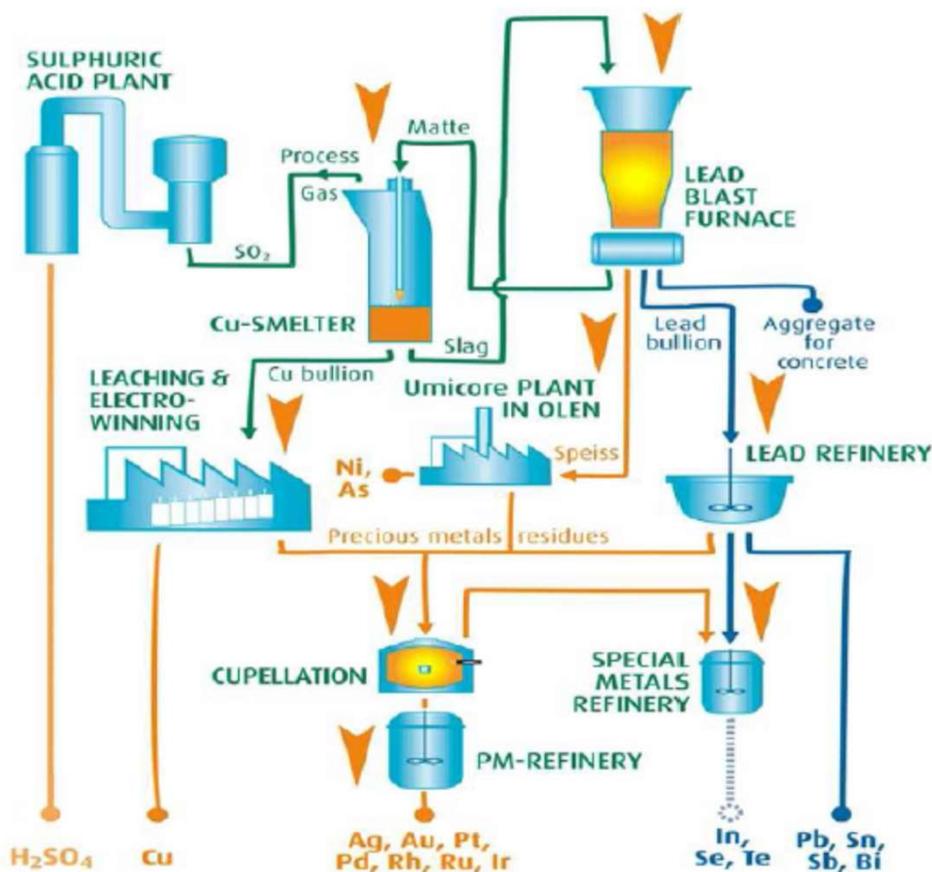
**Notion importante = maille de libération**





## Incorporation des déchets en fonderie de cuivre

➡ Utilisation du cuivre comme métal collecteur  
Exemple type : procédé UMICORE (Belgique)



Remplacement d'une partie du minerai de cuivre (matte) par des déchets électroniques broyés

Le support de la carte (organique) sert de source de carbone !

➡ Basé sur production du cuivre par métallurgie (ainsi que du plomb)

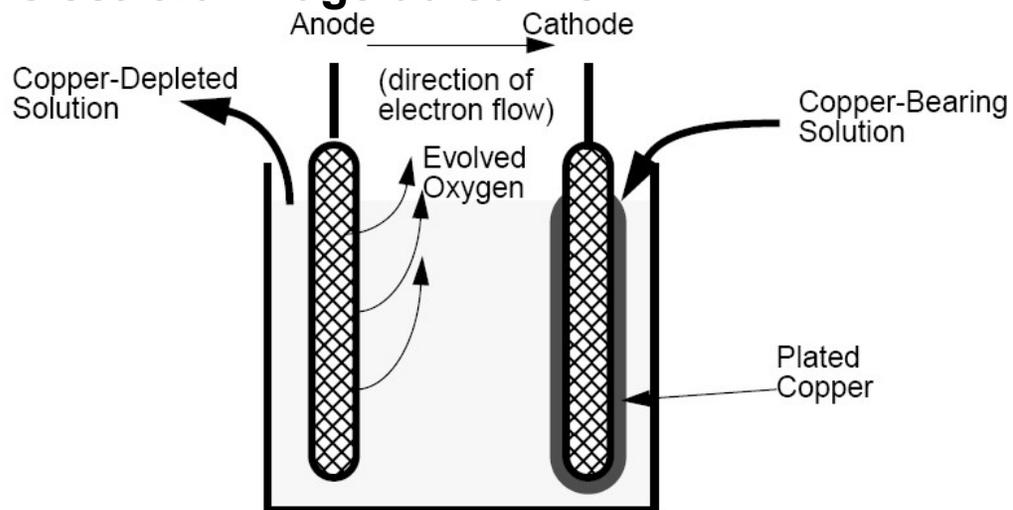
➡ Récupération de métaux précieux concentrés (Au, Pd, Pt, Ag, Ru, Rh, Ir)

Pas de fonderie de cuivre en France...

Cui and Anderson, J Adv Chem Eng 2016, 6:1



### L'électroraffinage du cuivre

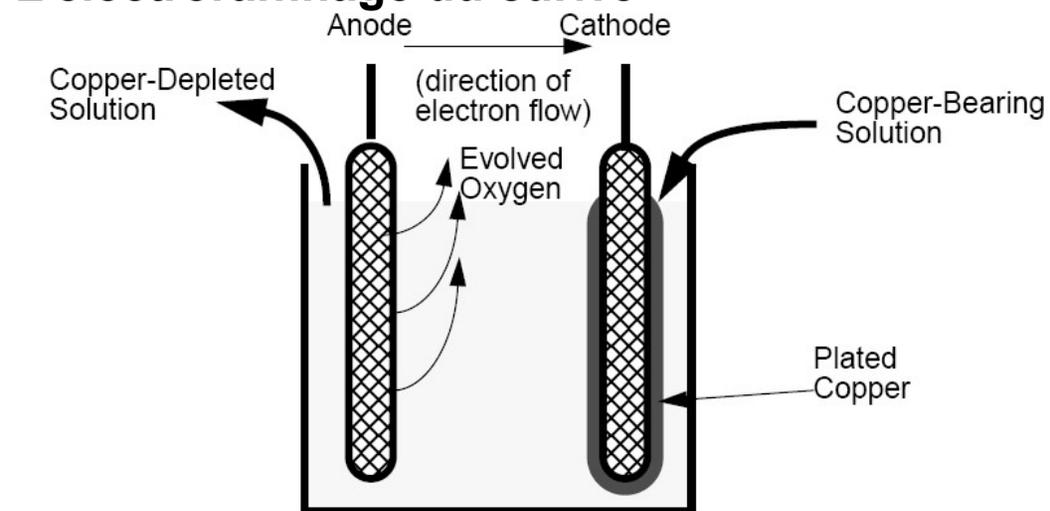


### Electrolyse pour récupérer le cuivre

(à partir d'une solution de cuivre(II) – ex sulfate de cuivre)

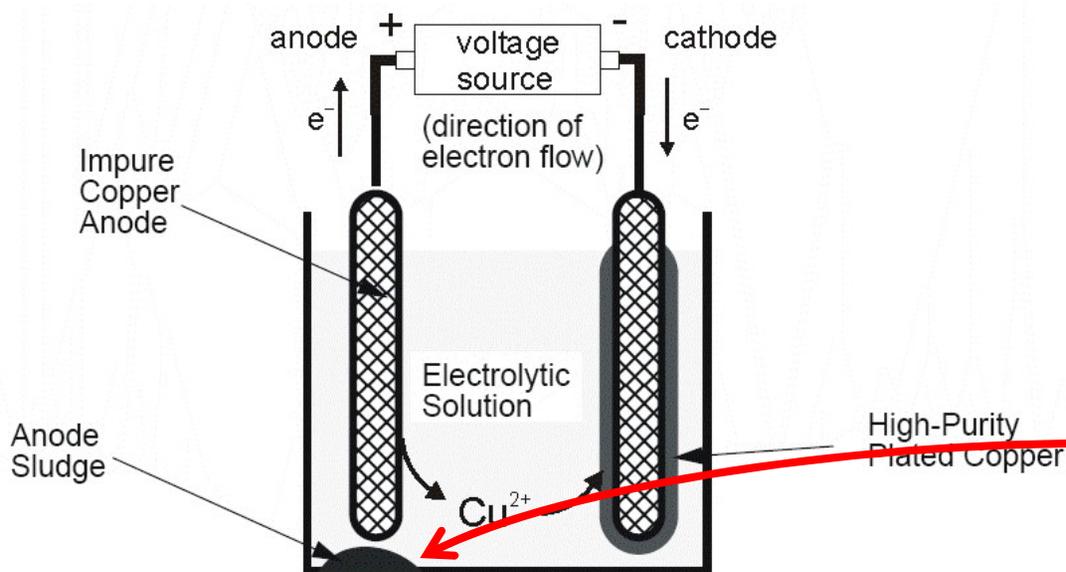


## L'électroraffinage du cuivre



## Electrolyse pour récupérer le cuivre

(à partir d'une solution de cuivre(II) – ex sulfate de cuivre)



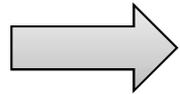
## Electrodissolution puis électrodéposition pour purifier le cuivre

(à partir de cuivre métal = anodes coulées en sortie de fonderie)

**Boues anodiques**



# La recuperation des précieux à partir de boues anodiques



## Pléthore de solutions !

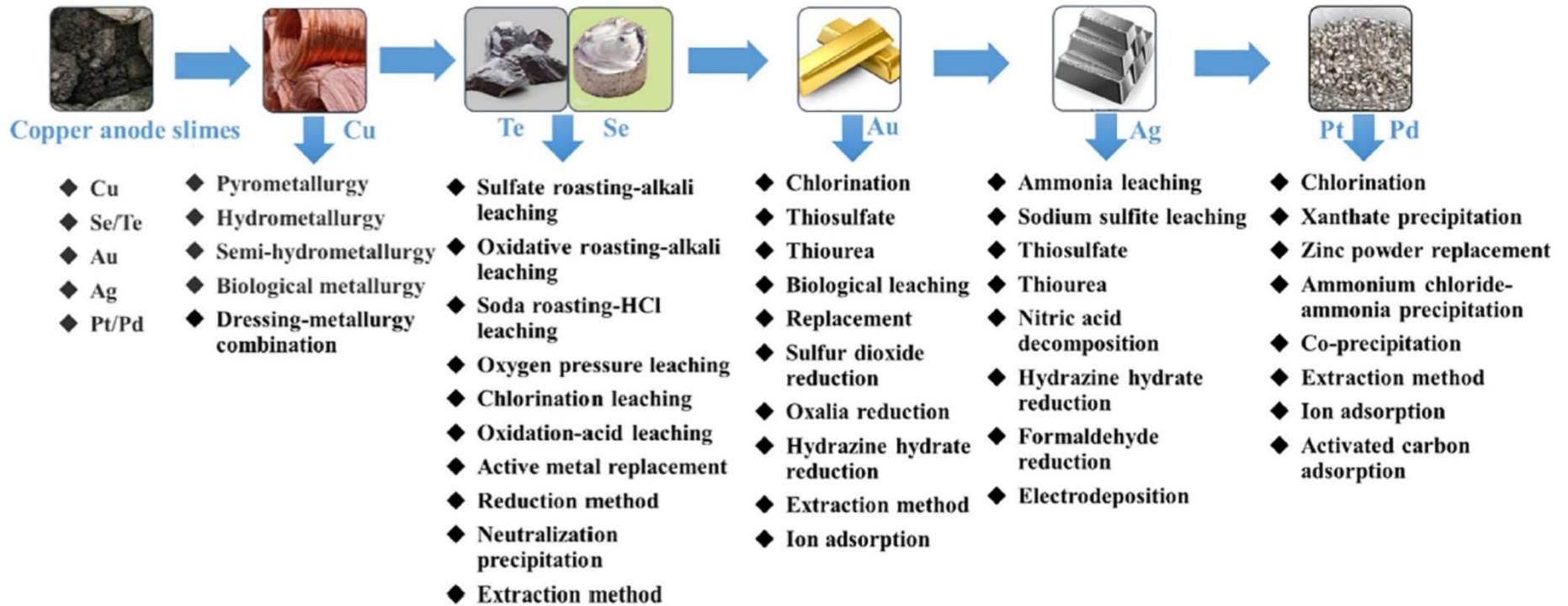


Fig. 1. The general hydrometallurgical recovery process of CAS.

G. Liu, et al. *Hydrometallurgy* 197 (2020) 105460

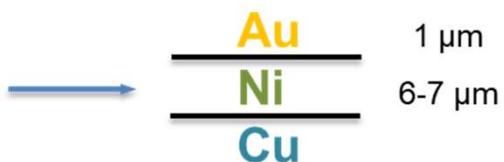


## Méthode privilégiée pour l'or :

- 1) Lixiviation chlore oxydant (eau régale)
- 2) Réduction sélective (SO<sub>2</sub> ou acide oxalique)



## Puces types puces de cartes bleues



Technique classique de placage à l'or dans l'industrie électronique



**Lixiviation sélective de la couche de Ni**  
(avec un mélange  $H_2SO_4/H_2O_2$ )

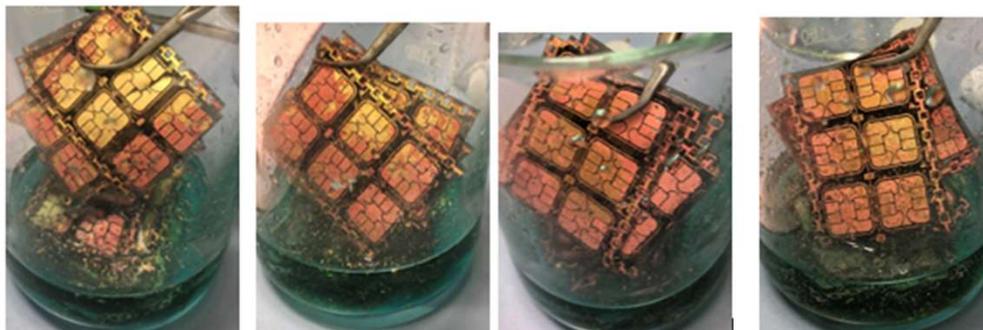
2h

4h

24h

48h

**Cuivre sur le support**



**Paillettes d'or**

**Solution de sulfate de Ni**



**L'or se détache doucement !**

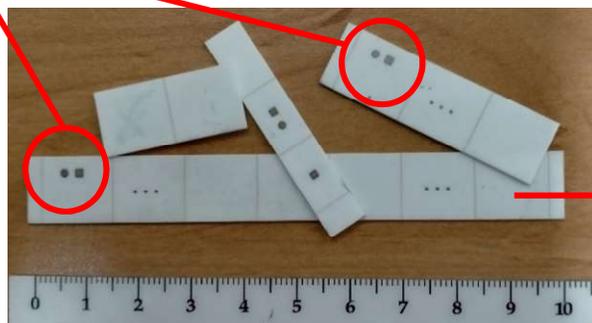
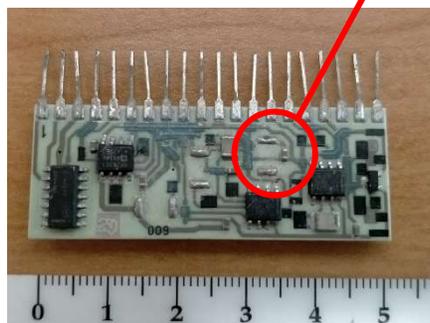


# Déchets industriels contenant du palladium

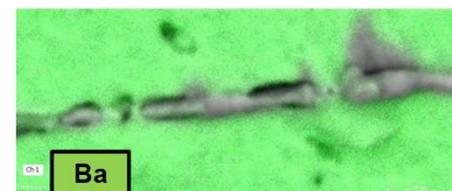
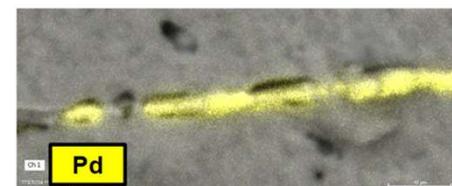


Le Pd sert de conducteur, en alliage avec Ag

Ag/Pd



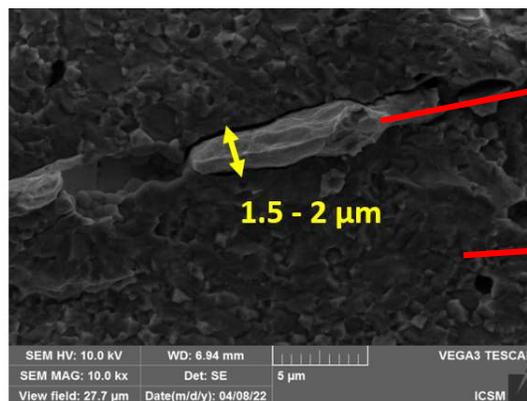
Céramique



Circuits imprimés sur céramiques



MLCCs



Electrode métallique

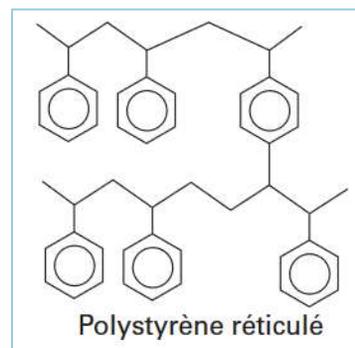
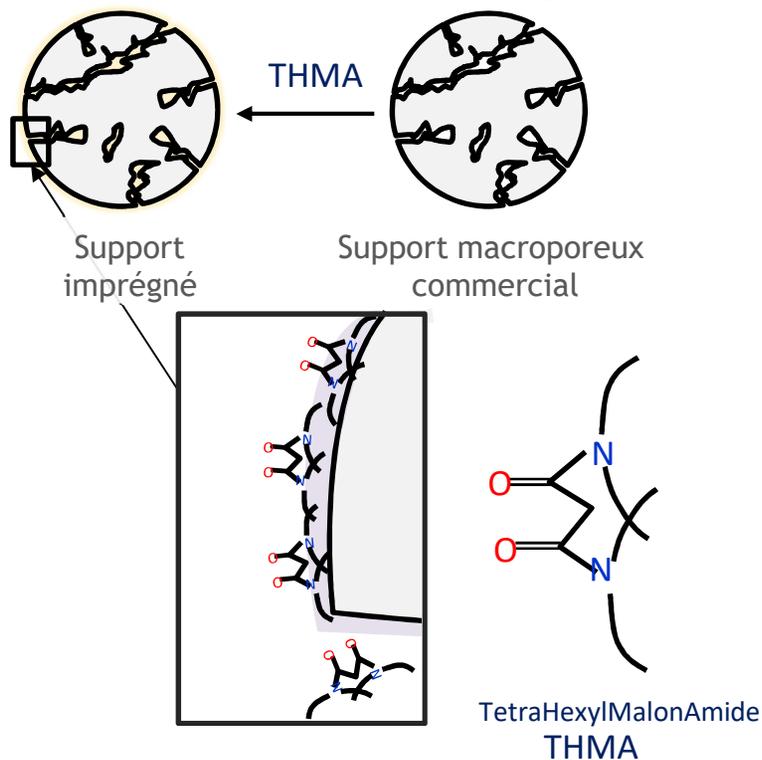
Céramique

➡ Céramique + métal en surface = hydrométallurgie !

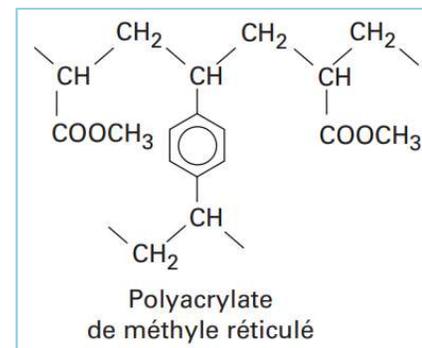


# Déchets industriels contenant du palladium

## Utilisation de résines imprégnées :



XAD-2

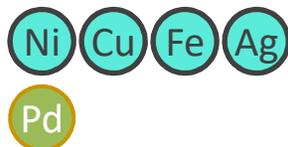
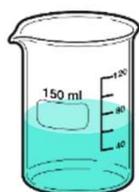


XAD-7



Colonne remplie

## Procédé de récupération :

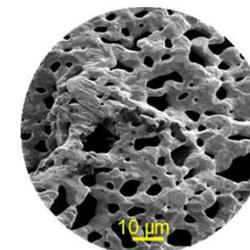


Chargement



Pd

Calcination  
(Ellingham !)



Pd

**Eponge de Pd valorisable**



## Et si finalement on ne purifiait pas tout ?

**Recycler des métaux précieux n'est vraiment pas un métier facile :**

### **Toulouse. Le gendarme réserviste vole un lingot d'or chez son employeur, le butin serait dans un lac**

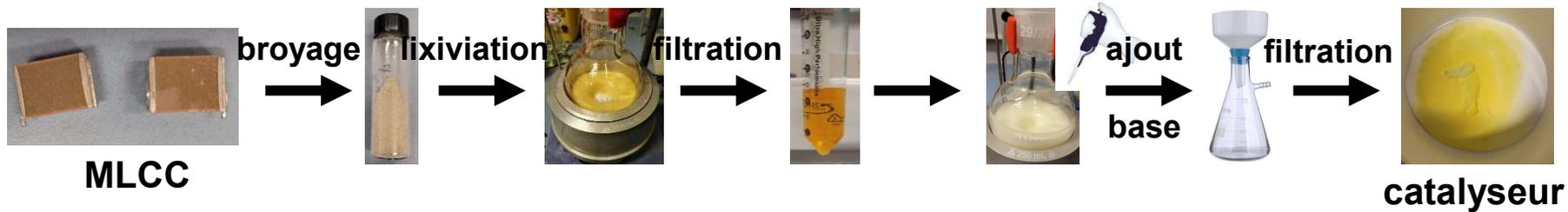
Jeudi 23 février 2023, les gendarmes recherchent un lingot d'or dans un lac de Haute-Garonne. Un lingot dérobé par un vigile, réserviste de la gendarmerie, chez son employeur.





## Et si finalement on ne purifiait pas tout ?

### Préparation directe de catalyseurs à partir de lixiviats de MLCCs :



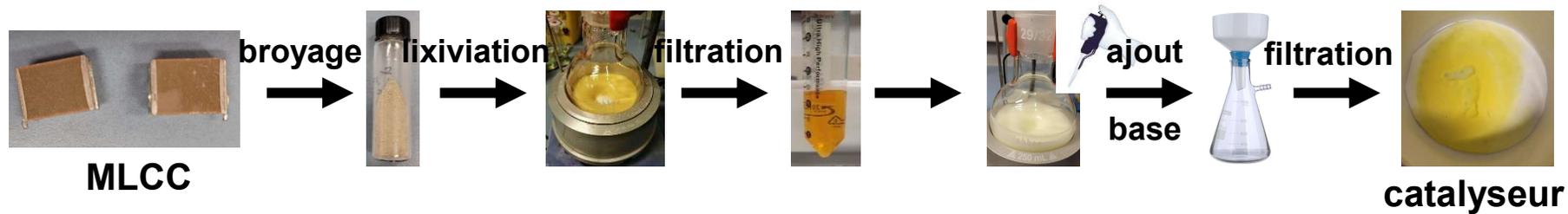
Dérivé du palladium à haute  
valeur ajoutée !  
1% Pd / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Et en plus, le palladium n'est  
pas pur...!

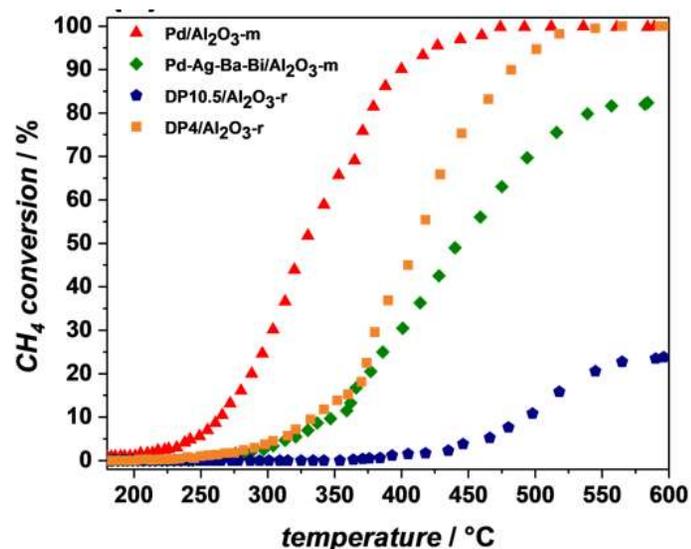
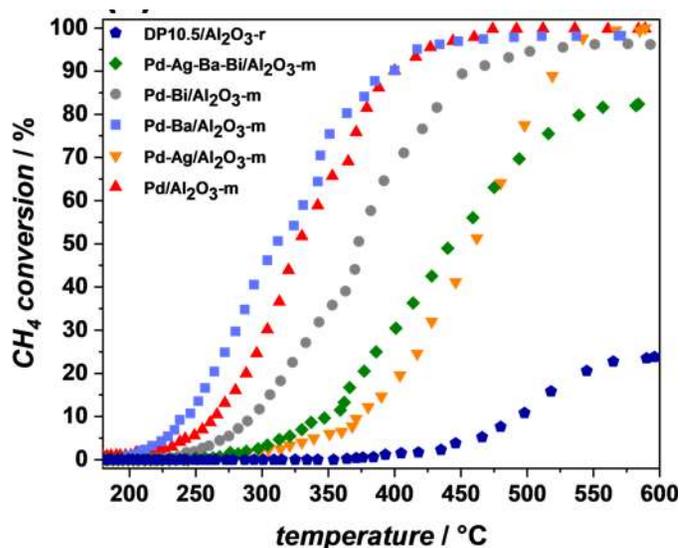


Et si finalement on ne purifiait pas tout ?

## Préparation directe de catalyseurs à partir de lixiviats de MLCCs :



## Impact des autres métaux sur l'oxydation du méthane :



Methane conversion as a function of the reaction temperature for the studied catalysts.

Reaction conditions : U-shaped fixed bed reactor, CH<sub>4</sub> : 2000 ppm, O<sub>2</sub> : 10'000 ppm, heating rate : 3°C.min<sup>-1</sup>, GHSV = 10'000 h<sup>-1</sup>.

To be continued...!

Martin Romo y Morales, M. et al., *ChemPhysChem* (2023)



### Nombreuses techniques disponibles pour recycler l'or et les métaux précieux

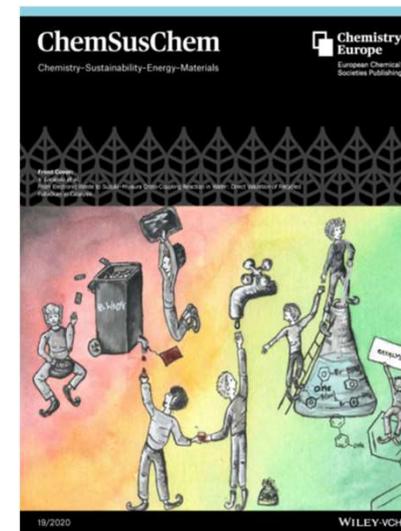
- Le recyclage est un vieux métier, qui se modernise
- Possibilité de (pyro)métallurgie, hydrométallurgie, électrolyse
- Techniques/installations existantes parfois directement adaptées au recyclage

### Quelques petits pas pour rendre le recyclage plus durable

- Des techniques alternatives, niches pour certains déchets
- Points durs à travailler pour les métaux précieux :
  - La lixiviation
  - La fin matière

### Perspectives sur l'intégration recyclage-application

- Preuve de concept sur la valorisation directe
- Associations d'autres acteurs (industriels, académiques)
  - Projet ANR en cours de réalisation





Un grand merci à :



Daniel Meyer

Régis Mastretta



ANR-10-LABX-05-01

ANR-21-CE07-0057-01



Nathalie Scalisi

Rémi Poirot



Michaël Martin RYM

Anthony Brunet-Manquat

Bastien Jally



Et à vous pour votre attention !