

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **20 décembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Madame ASAD Sara**

Titre de la thèse : « *Dispositifs hybrides nano-composites pour l'extraction des métaux* »



Résumé

Les déchets électroniques, communément appelés e-déchets, sont devenus une préoccupation mondiale pressante en raison de l'avancement rapide de la technologie et de la consommation croissante d'appareils électroniques. Les e-déchets désignent les produits électroniques en fin de vie jetés tels que les ordinateurs, les smartphones, les téléviseurs, les appareils électroménagers et autres équipements électroniques qui ont atteint la fin de leur durée de vie utile. Avec la croissance continue de l'industrie électronique et la mise à niveau constante des appareils, la génération de e-déchets a atteint des niveaux alarmants. La composition des e-déchets est diverse et complexe, englobant un large éventail de métaux. On retrouve notamment dans les e-déchets des métaux tels que l'or (Au), l'argent (Ag), le palladium (Pd), le platine (Pt), le cuivre (Cu), l'aluminium (Al), le fer (Fe), le nickel (Ni), l'étain (Sn), le plomb (Pb) et divers éléments de terres rares. Ces métaux se trouvent dans les dispositifs électroniques sous forme de composants, de connecteurs, de cartes de circuits imprimés, de fils et d'autres pièces. Alors que certains métaux sont utilisés en quantités relativement importantes, d'autres sont présents en quantités traces mais possèdent néanmoins une valeur significative.

Un aspect important des e-déchets qui requiert une attention particulière est leur composition, notamment la présence de métaux précieux. Les dispositifs électroniques renferment différents métaux qui sont essentiels à leur fonctionnalité et à leurs performances. Ces métaux, y compris les métaux précieux et les terres rares, possèdent une valeur économique considérable et sont des ressources indispensables à diverses industries. Cependant, lorsque les e-déchets sont mal gérés

ou éliminés, ces métaux précieux sont perdus et finissent souvent par polluer l'environnement ou occuper des espaces d'enfouissement.

La présence de ces métaux précieux dans les e-déchets constitue à la fois un défi et une opportunité. D'une part, une élimination inadéquate des e-déchets entraîne une contamination environnementale et une perte de ressources précieuses. D'autre part, une gestion efficace et un recyclage des e-déchets peuvent permettre la récupération et la réutilisation de ces métaux précieux, réduisant ainsi la nécessité de nouveaux processus d'extraction minière.

Le recyclage et l'extraction appropriés des métaux à partir des e-déchets permettent non seulement de réduire les impacts environnementaux, mais offrent également des avantages économiques et contribuent au concept d'économie circulaire. En adoptant des méthodes et des technologies durables, il est possible d'extraire, de purifier et de réintroduire dans le cycle de production les métaux précieux, réduisant ainsi la dépendance aux matières premières primaires.

Dans ce contexte, des efforts de recherche et de développement se sont concentrés sur le développement de méthodes efficaces et respectueuses de l'environnement pour l'extraction des métaux précieux des e-déchets. Diverses techniques telles que l'hydrométallurgie, la pyrométallurgie, la biotechnologie et les processus de séparation avancés ont été explorées pour récupérer ces métaux à partir des dispositifs électroniques et des cartes de circuits imprimés.

De plus, cette étude met en évidence les avancées récentes et les approches novatrices dans les technologies d'extraction des métaux, en mettant l'accent sur le recyclage durable des ressources et la transition vers une économie circulaire.

Cette étude se concentre sur la modification de nanoparticules de zirconium en utilisant différentes familles de ligands d'acide phosphonique carbamoylé. La modification de surface des nanoparticules de zirconium avec ces ligands a été réalisée pour des tests d'extraction solide-liquide de métaux précieux tels que l'or, le palladium, le ruthénium et le rhodium. Elle aborde également le contrôle de la quantité de ligand à la surface des nanoparticules et confirme la liaison réussie des ligands grâce à différentes caractérisations telles que la diffraction des rayons X, la thermogravimétrie analytique à détection différentielle, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier avec atténuation totale, la résonance magnétique nucléaire du phosphore-31, la microscopie électronique à transmission, la surface spécifique BET et l'analyse élémentaire.

Cette étude présente les capacités d'adsorption des nanoparticules modifiées pour les ions métalliques ciblés. Elle inclut les cinétiques d'adsorption, les paramètres d'isotherme, les études de régénération/recyclage et les tests de sélectivité dans les véritables eaux usées issues des e-déchets. Les résultats montrent une sélectivité élevée de l'adsorption de l'or par rapport aux autres

métaux. Il est également observé que le ligand d'acide phosphonique carbamoylé dicarboxylique présente une meilleure efficacité d'adsorption que les ligands d'acide phosphonique carbamoylé monocarboxylique. De plus, plus le ligand est hydrophobe, meilleure est l'efficacité d'adsorption. Les résultats pour l'adsorption du ruthénium montrent que le ligand d'acide phosphonique carbamoylé dicarboxylique présente également la plus grande efficacité parmi les ligands testés, sans sélectivité observée pour le ruthénium. Cependant, pour l'adsorption du rhodium, aucune des nanoparticules modifiées ne montre une meilleure efficacité que la zircone nue, ce qui indique la difficulté d'adsorber les complexes de chlorure de rhodium en solutions aqueuses.

L'étude aborde également le développement d'un nano-absorbant hybride à base de ZrO_2 par un processus de modification de surface en deux étapes. Elle met l'accent sur l'utilisation de ligands fonctionnalisés et de systèmes de ligands composites pour l'extraction sélective des métaux. Différents ligands sont discutés pour la fonctionnalisation en deux étapes, notamment l'acide alendronique (AA), l'acide *N*-(phosphonométhyl) iminodiacétique (PMIDAA) et le poly(éthylène glycol), α,ω -bis phosphonique acide (PEG2P). La liaison optimisée et réussie de ces ligands à la surface des nanoparticules de zircone est confirmée par des caractérisations. Les résultats d'adsorption pour différents métaux, tels que le rhodium et le ruthénium, en utilisant les nanoparticules de ZrO_2 -PMIDAA-DETA modifiées en deux étapes, discutent de l'optimisation des différentes conditions pour une meilleure efficacité d'adsorption. Cependant, certaines difficultés sont rencontrées, comme la formation de précipités et la stabilité limitée de certains métaux dans des conditions spécifiques. Les résultats d'adsorption de l'or (III) en utilisant les nanoparticules de ZrO_2 -PEG2P-L⁷ modifiées en deux étapes montrent une amélioration de l'efficacité d'adsorption avec une grande sélectivité et une efficacité de recyclage élevée pour l'adsorption de l'or (III).

L'étude examine également le développement de membranes nano-absorbantes avancées pour l'élimination des métaux précieux des eaux usées des e-déchets dans une perspective industrielle. Des membranes polymères microporeuses (PVA/PAA) et des membranes nanofibres modifiées par ZrO_2 sont produites par la technologie de l'électrofilage. L'incorporation de nanoparticules de ZrO_2 modifiées améliore les performances d'adsorption des membranes. L'étude discute de l'optimisation du rapport ZrO_2 /polymère et caractérise les propriétés structurales et morphologiques des membranes. La capacité d'adsorption, la sélectivité, la régénération et la réutilisabilité des membranes sont étudiées. Les résultats montrent une efficacité d'adsorption élevée en utilisant les membranes nanofibres par rapport aux nanoparticules de ZrO_2 nues. Les membranes présentent une bonne régénération et une bonne réutilisabilité, maintenant une haute efficacité d'adsorption et de désorption.

Dans l'ensemble, ce travail de thèse fournit des informations détaillées sur la modification de nanoparticules de zircone, le développement de nano-absorbants hybrides et la fabrication de membranes nano-absorbantes avancées pour l'extraction sélective de métaux précieux. Les études mettent en évidence le potentiel des nanoparticules et des membranes fonctionnalisées pour le recyclage durable des ressources et la récupération efficace des métaux à partir de e-déchets.