



(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:
22.03.2023 Bulletin 2023/12

(51) Classification Internationale des Brevets (IPC):
C22B 3/04 (2006.01) **C22B 3/12** (2006.01)
C22B 11/00 (2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **22195178.3**

(52) Classification Coopérative des Brevets (CPC):
C22B 11/04; C22B 3/045; C22B 3/12

(22) Date de dépôt: **12.09.2022**

(84) Etats contractants désignés:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Etats d'extension désignés:
BA ME
Etats de validation désignés:
KH MA MD TN

(30) Priorité: **16.09.2021 FR 2109750**

(71) Demandeurs:
• **Commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives**
75015 Paris (FR)
• **Université de Lorraine**
54052 Nancy Cedex (FR)
• **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**
75794 Paris Cedex 16 (FR)

(72) Inventeurs:
• **BILLY, Emmanuel**
38054 Grenoble Cedex 9 (FR)
• **DOURDAIN, Sandrine**
38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR)
• **LEGEAI, Sophie**
57000 METZ (FR)
• **MENDIL-JAKANI, Hakima**
38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR)
• **VILLEMEJEANNE, Benoît**
38054 GRENOBLE CEDEX 09 (FR)
• **MEUX, Eric**
57420 POURNOY-LA-GRASSE (FR)

(74) Mandataire: **Brevalex**
Tour Trinity
1 Bis Esplanade de La Défense
CS 60347
92035 Paris La Défense Cedex (FR)

(54) **PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DE L'OR PAR VOIE DE CHIMIE VERTE A PARTIR D'UN ÉLÉMENT CONTENANT DE L'OR ET UN PLATINOÏDE**

(57) Procédé de dissolution sélective d'or à partir d'un élément contenant également un platinoïde, le procédé comprenant les étapes suivantes :
- fournir un support comprenant de l'or et un platinoïde choisi parmi le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium,
- plonger le support dans une solution de liquide ionique comprenant un liquide ionique complexant ayant un anion thiocyanate et éventuellement un liquide ionique additionnel solvant, la concentration en liquide ionique

complexant étant supérieure à 0,1mol/L, pour dissoudre sélectivement l'or présent dans le support, l'élément précieux n'étant pas dissout, la dissolution sélective de l'or ayant lieu soit en présence d'un oxydant, par exemple du fer, moyennant quoi l'or est dissout dans la solution liquide ionique, soit en appliquant un potentiel entre le support et une contre-électrode plongée dans la solution de liquide ionique, moyennant quoi l'or est électrodissout en solution et électrodéposé sur la contre-électrode en une étape unitaire.

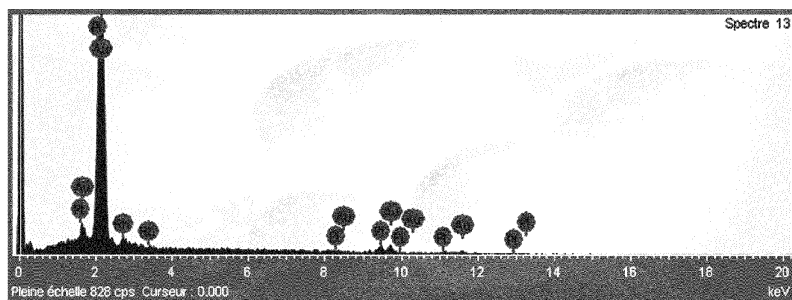


FIG.6

Description**Domaine technique**

- 5 **[0001]** La présente invention se rapporte au domaine général de la récupération et de la valorisation de l'or à partir d'un support contenant d'autres éléments, et notamment des métaux précieux tel que le platine.
- [0002]** L'invention concerne un procédé de récupération sélective de l'or.
- [0003]** L'invention est particulièrement intéressante puisqu'elle permet de récupérer sélectivement l'or même si le déchet contient des platinoïdes.
- 10 **[0004]** L'invention trouve des applications dans de nombreux domaines industriels, et notamment pour la valorisation de l'or à partir d'un déchet ou résidu provenant d'un déchet d'équipements électrique et électronique (DEEE).

État de la technique antérieure

- 15 **[0005]** Actuellement, comptes tenu des ressources disponibles et de la demande croissante dans les technologies innovantes, la récupération et le recyclage des métaux nobles représentent un axe stratégique pour de nombreux industriels.
- [0006]** Par exemple, parmi les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), les petits équipements électroniques et de télécommunication possèdent la fraction métallique la plus riche. Ils peuvent contenir jusqu'à 40
- 20 métaux différents dont des métaux précieux, notamment, l'or et le palladium représentent plus de 80% de la valeur économique de ces déchets. Par exemple, dans les cartes électroniques l'or et le palladium permettent de réaliser des contacts ou soudures inoxydables et sont également présents dans les composants électroniques (résistances, condensateurs...). Les teneurs en or et en palladium de ces déchets sont généralement très supérieures à celles que l'on trouve dans les mines. A titre illustratif, la teneur en or des cartes électroniques est comprise entre 10g/t et 1 000 g/t,
- 25 alors que la teneur des mines d'or atteint 10g/t dans les mines souterraines les plus riches et seulement 1g/t dans les mines à ciel ouvert. La teneur en palladium varie entre 5 et 100 g/t dans les cartes électroniques et culmine à 7g/t dans les mines souterraines.
- [0007]** Il est donc essentiel de pouvoir recycler et valoriser ces déchets. Le procédé de recyclage des DEEE comprend classiquement trois grandes étapes : la collecte, le désassemblage pour pouvoir récupérer les éléments des DEEE
- 30 contenant la plus forte teneur en éléments valorisables et le traitement mettant en œuvre des procédés physico-chimiques pour récupérer les phases métalliques.
- [0008]** Typiquement, après avoir été désassemblés, la partie d'intérêt des DEES est broyée pour obtenir des particules. Une phase de séparation permet de récupérer la fraction des métaux non ferreux (par courant de Foucault ou séparation magnétique par exemple). Cette fraction est ensuite traitée par des procédés mixtes couplant pyrométallurgie et hydro-
- 35 métallurgie.
- [0009]** Des haut-fourneaux destinés à l'exploitation de minerais de cuivre sont utilisés pour la phase de traitement thermique. Dans ces fourneaux, une série d'étapes pyrométallurgiques permet d'incinérer les plastiques résiduels mais également de récupérer certains métaux sous forme de sels ou d'oxydes (Zn, Fe...). Malgré les pertes notables d'éléments comme l'aluminium ou le tantale, elle permet de concentrer les métaux précieux et le cuivre dans une phase nommée
- 40 « black copper ». Cette phase est ensuite traitée par électrolyse pour obtenir, d'une part, des cathodes de cuivre de haute pureté et, d'autre part, une boue anodique chargée en or, platinoïdes et argent.
- [0010]** Le traitement de ce résidu anodique repose essentiellement sur des procédés hydrométallurgiques utilisant des cyanures pour dissoudre l'or (procédé Mc-Arthur-Forest notamment) ou l'eau régale pour dissoudre les platinoïdes. Les métaux dissous sont ensuite séparés et récupérés sous la forme métallique, de sels ou bien de solution. D'autres
- 45 systèmes lixiviants existent (Thio-urée, Thiocyanate, eau régale...). Cependant, leur efficacité reste inférieure à celle de la cyanuration et leur avantage environnemental est contestable. De nombreuses solutions solvométallurgiques (hydrométallurgie dans des solvants organiques) ont été également étudiées. Cependant, l'aspect durable du procédé est contestable car ces solvants organiques sont souvent volatils ce qui induit des pertes conséquentes.
- [0011]** Même si l'hydrométallurgie conventionnelle présente des avantages et notamment une dépense énergétique beaucoup plus faible que la voie pyrométallurgique, cette voie présente plusieurs inconvénients. D'abord, les procédés hydrométallurgiques produisent des lixiviats acides lors de la récupération des particules avec des ions en mélanges. La récupération sélective de l'or et du palladium à partir d'une telle matrice est difficile en raison des similarités chimiques de ces éléments. De plus, l'hydrométallurgie des métaux précieux met en œuvre des réactifs toxiques ou hautement
- 50 corrosif et produit une quantité importante d'effluents qu'il faut traiter entraînant des frais importants de gestion, d'utilisation et de traitement notamment.
- [0012]** Il est donc important de trouver des voies alternatives pour la valorisation des métaux issus des DEEE, remédiant à ces inconvénients.
- [0013]** La valorisation des métaux en milieu liquide ionique ou solvant eutectique profond (DES) semble actuellement

une voie de chimie verte particulièrement intéressante. Les liquides ioniques sont des solvants ayant une large fenêtre électrochimique, liquide à température ambiante, extrêmement stables et permettant des applications à l'air. Ils ont une tension de vapeur très faible ce qui permet de réduire l'exposition des travailleurs et de limiter les pertes indésirables de solvant. Ils ont également des propriétés de complexation et dissolution supérieures aux solvants organiques. Il a

déjà été démontré qu'il est possible de récupérer certains métaux en milieu liquide ionique.

[0014] Par exemple, l'article de Popescu et al. (« Recovery of Silver and Gold From Electronic Waste by Electrodeposition in Ethaline Ionic Liquid », REV. CHIM. (Bucharest) (2020), 71, n°1, 122-132) décrit l'utilisation d'un procédé électrochimique pour la mise en solution et récupération de l'or et de l'argent. Le concentré de précieux (Ag 39.7wt et Au 18.9%) est soumis à une étape d'électrodissolution (dissolution anodique) dans un mélange d'éthaline et l'iode. L'iode a la capacité d'oxyder la plupart des éléments, y compris les métaux précieux comme l'or. Etant donné que l'or et l'argent ont des potentiels de dépôt, il est possible de les électrodéposer séparément. Les dépôts cathodiques comptent respectivement 30 à 70% d'or et 99% d'argent Ag.

[0015] Ce document ne décrit pas un déchet contenant à la fois de l'or et un platinoïde.

[0016] La publication de Abbott et al. (« Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents », Green Chem. (2015), 17, 2172-2179) démontre que l'électrogénération d'espèces oxydante est une méthode de dissolution efficace en milieu DES pour l'or et l'argent. Ici, l'éthaline est utilisée pour simplifier la spéciation des solutés et permettre de modifier les potentiels d'oxydoréduction par rapport aux solutions aqueuses. Le catalyseur redox utilisé est l'iode. L'efficacité de cette approche est démontrée pour trois échantillons de minerais : Cu/Zn, Ga/As et Au/Ag.

[0017] Ce document ne décrit pas un déchet contenant à la fois de l'or et un platinoïde. La publication de Jayakumar et al. (« Electrochemical behavior of ruthenium (III), rhodium (III) and palladium (II) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid » Electrochimica Acta (2009), 54, 6747-6755) étudie le comportement électrochimique et notamment l'électrodéposition de ruthénium, rhodium et palladium en milieu liquide ionique ([BMIM][Cl]).

[0018] Dans cette étude il n'est pas fait mention d'or.

[0019] Ainsi, aucun des travaux ne décrit un procédé de récupération sélective de l'or par rapport à un platinoïde.

EXPOSÉ DE L'INVENTION

[0020] Un but de la présente invention est de proposer un procédé, remédiant aux inconvénients de l'art antérieur, permettant de récupérer sélectivement l'or d'un support comprenant de l'or et au moins un platinoïde choisi parmi le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium, le procédé devant être simple à mettre en œuvre, comprenant peu d'étapes et mettant en jeu des conditions douces en termes de température, tout en limitant les coûts énergétique et de retraitement, pour pouvoir être transposé à une échelle industrielle.

[0021] Pour cela, la présente invention propose un procédé de dissolution sélective d'or à partir d'un élément contenant de l'or et un platinoïde, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- fournir un élément comprenant de l'or et un platinoïde choisi parmi le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium,
- plonger l'élément dans une solution de liquide ionique comprenant un liquide ionique complexant ayant un anion thiocyanate et éventuellement un liquide ionique additionnel solvant, la concentration en liquide ionique complexant étant supérieure à 0,1mol/L, pour dissoudre sélectivement l'or présent dans l'élément, le platinoïde n'étant pas dissout,

la dissolution sélective de l'or ayant lieu :

- soit en présence d'un oxydant, par exemple un sel de fer, moyennant quoi l'or est dissout dans la solution de liquide ionique,
- soit en appliquant un potentiel entre l'élément et une contre-électrode plongée dans la solution de liquide ionique, moyennant quoi l'or est électrodissout dans la solution de liquide ionique et électrodéposé sur la contre-électrode en une étape unitaire. L'invention se distingue fondamentalement de l'art antérieur par l'utilisation d'un liquide ionique à base de thiocyanate pour récupérer sélectivement l'or à partir d'un support contenant l'or et au moins un platinoïde. Le système (électro-)chimique est de type liquide ionique, avec un anion de nature à assurer une sélectivité d'extraction spécifique à l'or vis-à-vis du platinoïde.

[0022] Le support peut contenir un ou plusieurs platinoïdes, éventuellement sous forme d'oxyde métallique.

[0023] Selon une première variante de réalisation, on utilise un oxydant. Avantageusement, l'oxydant est du chlorure de fer.

[0024] Selon cette première variante de réalisation, le support peut être électriquement conducteur ou électriquement isolant. Le support peut être sous forme particulière. Cette première variante de réalisation est particulièrement avan-

tageuse dans le cas où il n'est pas possible de mettre en forme le support sous une forme compatible avec un procédé électrochimique.

[0025] Selon une deuxième variante de réalisation, le procédé est réalisé par voie électrochimique. Selon cette variante, on peut simultanément électrodissoudre l'or à l'anode et l'électrodéposer pour le récupérer sous forme métallique à la cathode (contre-électrode).

[0026] Avantageusement, le potentiel appliqué est compris entre 0,3V et 0,8 V vs Ag^+/Ag .

[0027] Selon ces différentes variantes de réalisation, la concentration en liquide ionique complexant est, avantageusement, inférieure ou égale à 1mol/L.

[0028] Avantageusement, la dissolution sélective de l'or a lieu à une température entre 10°C et 150°C, de préférence entre 20°C et 90°C, et encore plus préférentiellement entre 30°C et 80°C, la solution de liquide ionique étant de préférence sous agitation. De telles conditions améliorent les coefficients de diffusion.

[0029] Avantageusement, le cation du liquide ionique complexant est choisi parmi un pyrrolidinium, un ammonium et un imidazolium, avantageusement un *N,N*-dialkylimidazolium.

[0030] De préférence, le liquide ionique complexant est le thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([BMIM][SCN]).

[0031] Avantageusement, la solution de liquide comprend, en outre, le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium ([BMIM][NTf₂]). Avantageusement, le platinoïde est du palladium.

[0032] Avantageusement, le support est un déchet d'équipements électrique et électronique, par exemple une carte électronique.

[0033] Selon un autre mode de réalisation avantageux, l'élément est une boue métallique, par exemple obtenue selon les étapes suivantes :

- fournir un déchet d'équipements électrique et électronique,
- broyer le déchet d'équipements électrique et électronique afin d'obtenir des particules,
- mettre en œuvre une étape de séparation sur les particules pour obtenir d'une part une fraction de métaux non ferreux et d'autre part une fraction de métaux ferreux,
- réaliser un traitement pyrométallurgique et/ou hydrométallurgique sur la fraction des métaux non ferreux, moyennant quoi on obtient une boue métallique.

[0034] Le procédé présente de nombreux avantages :

- répondre simultanément aux objectifs économiques et environnementaux pour la récupération sélective d'or dans une matrice contenant également un platinoïde tel que le palladium,
- à la fois assurer l'électro-dissolution sélective de l'or, et en même temps le récupérer par voie électrochimique, en une opération unitaire (simultanément), et ainsi assurer la régénération du bain,
- l'anion du liquide ionique complexant complexe le métal à dissoudre en réduisant la force de complexation de celui-ci, ce qui permet de surmonter les problèmes de solubilité et stabilité du complexant,
- éliminer le coût et le retraitement de l'espèce complexante qui est régénérée durant le dépôt de l'or et d'introduire l'espèce active en concentration adaptée favorisant la cinétique de dissolution et de récupération de l'or,
- le potentiel de dépôt de l'or évite le dépôt d'un autre métal, évite la dégradation du cation du liquide ionique et minimise l'énergie à fournir pour le dépôt,
- utiliser le liquide ionique comme conducteur ionique, évitant l'apport d'un sel conducteur pour assurer la conduction ionique durant l'étape d'électrolyse,
- avoir une solution liquide ionique qui est liquide à température ambiante, facilitant son utilisation en milieu industriel,
- réduire considérablement les contraintes liées à l'utilisation d'acide concentré et à température, comme l'utilisation d'eau régale, de cyanures, d'acides diverses pour la dissolution des métaux car les liquides ioniques sont non-volatiles, ininflammables et chimiquement stables à des températures supérieures à 200°C,
- éviter des étapes d'extraction classiques des platinoïdes par rapport à l'or, qui sont complexes et coûteuses.

[0035] D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront du complément de description qui suit.

[0036] Il va de soi que ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'objet de l'invention et ne doit en aucun cas être interprété comme une limitation de cet objet.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

[0037] La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description d'exemples de réalisation donnés à titre purement indicatif et nullement limitatif en faisant référence aux dessins annexés sur lesquels :

La figure 1 est un graphique représentant l'intensité *I* en fonction du potentiel *E*, à une vitesse de balayage *V_b* = 50

mV/s, d'une anode comprenant un fil d'or et un fil de palladium dans une solution électrolytique S1, selon un mode de réalisation particulier de l'invention,

La figure 2 est un chronoampérogramme obtenu lors de la dissolution électrochimique d'une anode comprenant un fil d'or et un fil de palladium dans la solution électrolytique S1, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention,

La figure 3 est un chronoampérogramme obtenu lors de la dissolution électrochimique d'une anode comprenant un fil d'or et un fil de palladium dans la solution électrolytique S1, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention,

La figure 4 est un cliché obtenu par microscopie électronique à balayage d'une contre-électrode en platine après mise en œuvre du procédé de récupération sélective de l'or, selon un autre mode de réalisation particulier de l'invention,

La figure 5 représente une analyse EDX réalisée sur la contre-électrode en platine observée à la figure 4, au niveau d'une zone sur laquelle il n'y a pas eu de dépôt,

La figure 6 représente une analyse EDX réalisée sur la contre-électrode en platine observée à la figure 4, au niveau d'une zone sur laquelle il y a eu un dépôt.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

[0038] Bien que cela ne soit aucunement limitatif, l'invention trouve particulièrement des applications dans le domaine des équipements électrique et électronique et, plus particulièrement, pour la valorisation d'or présent dans un déchet ou un résidu provenant d'un déchet d'équipements électrique et électronique.

[0039] Le procédé pourrait être appliqué à tout autre élément contenant de l'or. Par exemple, il pourrait s'agir d'un.... ou d'un....

[0040] Le procédé de valorisation d'un déchet d'équipements électrique et électronique, par exemple une carte électronique, peut comprendre les étapes suivantes :

- a) fournir un déchet d'équipements électrique et électronique (DEEE),
- b) broyer le DEEE afin d'obtenir des particules,
- c) mettre en œuvre une étape de séparation sur les particules pour récupérer d'une part une fraction de métaux non ferreux (par exemple par Courant de Foucault et/ou séparation magnétique) et d'autre part une fraction de métaux ferreux,
- d) réaliser un traitement pyrométallurgique et/ou traitement hydrométallurgique sur la fraction des métaux non ferreux pour récupérer les métaux de transition (par exemple le cuivre) et d'autres métaux (étain, plomb, etc.), moyennant quoi on obtient un élément contenant au moins de l'or et un platinoïde choisi parmi le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium ; l'élément ainsi obtenu est, par exemple, sous la forme d'une boue métallique ayant une forte concentration en métaux précieux (PGM),
- e) mettre en œuvre le procédé de séparation sélective de l'or en plongeant l'élément dans une solution de liquide ionique comprenant un liquide ionique complexant et, éventuellement, un liquide ionique additionnel solvant, le liquide ionique complexant ayant un anion thiocyanate, la concentration en liquide ionique complexant étant supérieure à 0,1 mol/L, pour dissoudre sélectivement l'or présent dans l'élément, le platinoïde n'étant pas dissout.

la dissolution sélective de l'or ayant lieu :

- soit en présence d'un oxydant, par exemple un sel de fer, moyennant quoi l'or est dissous dans la solution liquide ionique,
- soit en appliquant un potentiel entre l'élément et une contre-électrode plongée dans la solution de liquide ionique, moyennant quoi l'or est électrodissout en solution et électrodéposé sur la contre-électrode en une étape unitaire.

[0041] Selon une première variante de réalisation, pour mettre en œuvre le procédé de dissolution sélective de l'or, l'élément est plongé dans la solution liquide ionique en présence d'un oxydant. Ce mode de réalisation est particulièrement avantageux lorsqu'il n'est pas souhaité ou pas possible de façonner l'élément sous la forme d'une électrode ou encore de le déposer sur un substrat électriquement conducteur.

[0042] Par oxydant, on entend une espèce apte à oxyder l'or contenu dans l'élément sous forme ionique. L'oxydant est notamment un sel métallique. On choisira de préférence un sel de fer, notamment le chlorure de fer par exemple sous la forme de chlorure de fer (III) hexahydraté ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

[0043] L'or dissout peut être déposé ou électrodéposé sur un support au cours d'une étape ultérieure.

[0044] Avantageusement, la solution liquide ionique contient un oxydant et un réducteur de manière à former un couple redox (aussi appelée navette électrochimique). Simultanément :

- l'oxydant peut oxyder l'or d'une forme métallique à une forme ionique (moyennant quoi l'oxydant est réduit) selon $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$, et
- le réducteur peut réduire l'or d'une forme ionique à une forme métallique (moyennant quoi le réducteur est oxydé) selon $\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Au}$.

5

[0045] L'or peut ainsi être déposé sur un support plongé dans la solution de liquide ionique. Par exemple, il peut s'agir d'un support en carbone vitreux ou en platine.

[0046] L'oxydation du réducteur et la réduction de l'oxydant permettent de former de nouvelles espèces oxydant/réducteur et/ou de régénérer les espèces initialement présentes en solution. Le procédé est économique puisque le couple redox en solution assure simultanément les réactions redox, de sorte que la consommation en réactif est nulle ; la solution peut être utilisée pour un nouveau cycle.

10

[0047] Avantagusement, le couple d'espèce redox est un couple métallique, de préférence choisi parmi $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$, $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$, $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$, $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$, $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$, $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^{4+}$, $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, $\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{8+}$ ou $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, un couple de molécules organiques, un couple de métallocènes tel que Fc/Fc^+ , ou un couple de molécules halogénées comme par exemple Cl_2/Cl^- ou $\text{Cl}^-/\text{Cl}_3^-$.

15

[0048] On choisira par exemple $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Ces derniers sont solubles dans leurs deux états d'oxydation, ils ne sont pas toxiques, ils ne dégradent pas le liquide ionique et ils ont des potentiels redox adéquats.

[0049] Selon une deuxième variante de réalisation, l'élément est :

20

- soit sous la forme d'un substrat électriquement conducteur qui peut être directement relié à un générateur de tension (ou de courant)
- soit déposé sur un substrat électriquement conducteur qui peut être relié à un générateur de tension (ou de courant).

[0050] L'élément joue le rôle d'électrode de travail (aussi appelé anode ou électrode positive). Une contre-électrode (aussi appelée cathode ou électrode négative) et, de préférence, une électrode de référence sont également plongées dans la solution de liquide ionique de manière à former une cellule électrochimique. Un potentiel est appliqué entre l'élément et la contre-électrode, moyennant quoi l'or est électrodissout en solution et électrodéposé sous forme métallique sur la contre-électrode en une étape unitaire. Alternativement, il serait possible d'appliquer un courant.

25

[0051] L'application du potentiel (ou du courant) à l'électrode positive (ou à l'électrode négative) génère simultanément l'électro-dissolution de l'or à l'électrode positive et l'électrodéposition/récupération de l'or sous forme métallique à l'électrode négative. Ainsi, l'étape d'extraction de l'or permet simultanément la récupération de l'or sous forme métallique et la régénération de la solution liquide ionique par exemple pour une utilisation dans un nouveau cycle de traitement.

30

[0052] Le substrat conducteur sur lequel est déposé l'élément est par exemple en oxyde d'indium dopé à l'étain, carbone vitreux, acier inox, titane ou en un métal noble.

35

[0053] La contre-électrode peut être du carbone vitreux, de l'acier inox, du carbone, du titane, des métaux nobles, un oxyde d'indium dopé à l'étain, du platine, une surface d'or. L'électrode de référence est une électrode de type Ag^+/Ag , par exemple réalisée en mettant en équilibre un fil d'argent avec une solution comprenant le liquide ionique complexant et du thiocyanate d'argent (AgSCN).

[0054] Selon cette deuxième variante de réalisation, la solution liquide ionique pourrait également comprendre un oxydant ou une navette électrochimique.

40

[0055] Nous allons maintenant décrire plus en détail la solution liquide ionique utilisée pour ces différentes variantes de réalisation.

[0056] La solution liquide ionique peut contenir un ou plusieurs liquides ioniques. Par exemple, la solution liquide ionique comprend deux liquides ioniques : un liquide ionique complexant et un liquide ionique solvant.

45

[0057] On entend par liquide ionique l'association comprenant au moins un cation et un anion qui génère un liquide avec une température de fusion inférieure ou voisine de 100°C .

[0058] On entend par liquide ionique complexant un liquide ionique qui favorise l'électro-dissolution de l'or et qui possède un pouvoir de complexation sur l'or. Ce dernier doit également éviter la dissolution du palladium.

[0059] On entend par liquide ionique solvant un liquide ionique qui ne permet pas la dissolution des métaux précieux et qui possède pas ou très peu de pouvoir de complexation.

50

[0060] Le cation du liquide ionique complexant et le cation du liquide ionique solvant sont indépendamment choisis parmi les familles suivantes : imidazolium, pyrrolidinium, ammonium, pipéridinium et phosphonium.

[0061] Avantagusement, le liquide ionique solvant et le liquide ionique complexant ont le même cation pour augmenter la solubilité du liquide ionique complexant dans le liquide ionique solvant.

55

[0062] De préférence, le cation du liquide ionique complexant est un cation imidazolium. De manière particulièrement avantageuse, le cation du liquide ionique complexant et le cation du liquide ionique solvant sont des imidazolium. Ce cation est stable jusqu'à un potentiel cathodique suffisamment important pour envisager un dépôt électrochimique de l'or lorsque les conditions de mélange et d'association des liquides ioniques sont respectées (en terme de nature d'anion

et de concentration). On choisira avantageusement un *N,N*-dialkylimidazolium, et de préférence le 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIM). Ce cation présente une bonne viscosité et un bon coefficient de diffusion, ce qui favorise le mouvement des espèces dans la solution liquide ionique. L'anion du liquide ionique complexant est l'anion thiocyanate. Cet anion favorise la dissolution de l'or, sans dissoudre le palladium. Dans le cas d'un mélange de liquides ionique, il sera compris de préférence entre 1%mol et 50%mol, pour améliorer les propriétés de transport du milieu, et plus efficace le procédé électrochimique (résistance, conductivité ionique, viscosité, diffusion des espèces, etc.)

[0063] L'anion du liquide ionique solvant peut être organique ou inorganique. L'anion du liquide ionique solvant n'a pas ou très peu d'affinité complexante, ce qui exclue les anions ayant un rôle de ligand sur les métaux précieux : halogénures, amines et/ou soufre. Avantageusement, on utilisera des anions permettant d'obtenir une large fenêtre électrochimique, une faible viscosité, une température de fusion basse (liquide à température ambiante), une bonne solubilité avec le liquide ionique complexant et/ou ne conduisant pas à l'hydrolyse (dégradation) du liquide ionique.

[0064] On choisira par exemple l'anion TFSI pour le liquide ionique solvant.

[0065] A titre illustratif, on pourra choisir un mélange [BMIM][SCN] et [BMIM][TFSI].

[0066] La solution liquide ionique peut, en outre, comprendre un agent desséchant et/ou un agent favorisant le transport de matière.

[0067] L'agent desséchant est par exemple un sel n'intervenant pas dans les réactions aux électrodes et ne réagissant pas avec le solvant. L'agent desséchant peut être choisi parmi MgSO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , CaSO_4 , K_2CO_3 , NaOH , KOH et CaO .

[0068] L'agent favorisant les propriétés de transport peut être un sel, un troisième liquide ionique ou solvant eutectique profond (DES pour « deep eutectic solvent »), de l'eau ou un autre solvant organique.

Exemples illustratifs et non limitatifs d'un mode de réalisation :

Exemple 1 : Étude de la dissolution électrochimique d'une électrode Au/Pd-

[0069] La cellule électrolytique comprend trois électrodes :

- une cathode de platine en tant que contre-électrode,
- une anode constituée de deux fils métalliques (un fil d'or et un fil de palladium) est portée en électrode de travail,
- une électrode de référence Ag^+/Ag réalisée en mettant en équilibre un fil d'argent avec une solution de thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN], contenant 10 mmol/L de thiocyanate d'argent AgSCN .

[0070] Les solutions électrolytiques testées sont :

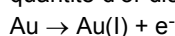
- S1 formée uniquement du liquide ionique thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN].
- S2 comprenant le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][NTf₂] et le thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN] à une concentration de 0.1M.

[0071] Dans un premier temps, une étude voltampérométrique du système a été réalisée dans la solution électrolytique S1 afin de déterminer le potentiel d'oxydation de l'anode (figure 1). La vitesse de balayage est de $V_b = 50 \text{ mV/s}$. La courbe $I(E)$ montre l'apparition d'un courant d'oxydation à partir de 0,2 V vs Ag^+/Ag , qui correspond à l'oxydation de l'anode. Des essais de dissolution électrochimique ont ensuite été réalisés à l'air pour des températures de travail de 40°C et 80°C. La température est maintenue constante par un bain d'huile à recirculation. La solution est agitée à 600 tour/min (rpm) par un barreau agité durant la dissolution.

[0072] Les essais de dissolution électrochimique de l'anode ont été réalisés, sous contrôle potentiostatique durant 1000s, c'est-à-dire en appliquant un potentiel fixe E , situé au-delà de 0,2 V vs Ag^+/Ag , typiquement entre 0,7 V et 1.1 V vs Ag^+/Ag .

[0073] La figure 2 illustre le chronoampérogramme obtenu lors de la dissolution électrochimique de l'anode dans la solution électrolytique S1 à 40°C. À la fin de la chronoampérométrie, l'anode est extraite de la solution électrolytique ainsi obtenue, puis les deux fils sont pesés. La vitesse de dissolution V_d de l'or est également déterminée.

[0074] Le rendement faradique R_f de la dissolution de l'or est calculé en supposant la formation de Au(I) lors de la dissolution. Le rendement est calculé en comparant la charge Q effective et la charge nécessaire pour dissoudre la quantité d'or dissoute via la réaction :



[0075] Le protocole qui vient d'être décrit a été reproduit à 80°C pour la solution S1 et à 80°C et pour la solution S2.

[0076] Les résultats pour chacun des essais sont rassemblés dans le tableau 1 ci-dessous.

Solution	T (°C)	E (V vs Ag/Ag ⁺)	Q (C)	Au dissous (mg)	Pd dissous (mg)	V _d (mg/cm ² /h)	R _f
S1	40°C	0,75	1,31	1,33	0,02	48,5	98%
S1	80°C	0,50	4,41	9,09	0,09	331	99%
S2	80°C	0,8	0,42	0,67	0	16,4	78%

[0077] Ces résultats confirment la dissolution électrochimique, ou dissolution anodique, de l'or sélectivement par rapport à la dissolution du palladium. Une couche de surface de couleur jaune est présente à la surface du fil de palladium. Sans être lié par la théorie, il semble que, dans un premier temps, le palladium est dissous très légèrement, puis une couche protectrice est formée et protège la surface de la dissolution.

Exemple 2 : Étude de l'électrodissolution-électrodéposition directe de l'or dans la solution électrolytique S2-

[0078] La cellule électrolytique comprend trois électrodes :

- une plaque de platine (alliage Pt-Rh) en tant que contre-électrode,
- une anode formée de deux fils métalliques (un fil d'or et un fil de palladium préalablement protégé via l'exemple 1) est portée en électrode de travail, et
- une électrode de référence Ag⁺/Ag réalisée en mettant en équilibre un fil d'argent avec une solution de thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN], contenant 10 mmol/L de thiocyanate d'argent AgSCN.

[0079] La solution électrolytique utilisée est la solution S1 (thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN]).

[0080] L'essai de dissolution électrochimique a été réalisé à l'air pour une température de travail de 40°C. Comme pour l'exemple 1, la température est maintenue constante par un bain d'huile à recirculation. La solution est agitée à 600 tour/min (rpm) par un barreau agité durant la dissolution.

[0081] La dissolution électrochimique de l'anode a été réalisée, sous contrôle potentiostatique durant 45min, c'est-à-dire en appliquant un potentiel fixe, situé au-delà de 0,2 V vs Ag⁺/Ag (figure 3), par exemple 0.7 V vs Ag⁺/Ag. Le chronoampérogramme confirme la dissolution électrochimique de l'anode dans la solution électrolytique.

[0082] A la fin de l'étape dissolution, on retire la contre-électrode en platine. Elle est pesée, observée par microscopie électronique à balayage (MEB) et sa composition est analysée par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

[0083] La plaque est recouverte par un dépôt d'or est visible à l'œil nu (figures 4). L'analyse MEB-EDX confirme d'une part que la partie de la contre-électrode en platine non recouverte par le dépôt ne contient pas d'or (figure 5) et d'autre part que le dépôt est en or (figure 6). Aucune trace de palladium n'est observable.

[0084] La vitesse de dissolution de l'or est également déterminée.

[0085] Le même protocole est appliqué pour une température de 80°C.

[0086] Les résultats des essais sont rassemblés dans le tableau 2 ci-dessous.

Solution	T (°C)	E (V vs Ag/Ag ⁺)	Q (C)	Dissolution (mg)		V _d (mg/cm ² /h)	R _f	Au récupéré (mg)
				Au	Pd			
S1	40°C	0,75	3,09	3,85	0	31,6	61%	0,29
S1	80°C	0,50	8,41	16,88	0	138,4	98%	0,39

[0087] Ces résultats confirment la dissolution et l'électrodéposition de l'or. La sélectivité de la dissolution de l'or conduit à un dépôt de grande pureté. La même expérience peut être conduite en inversant la contre-électrode et l'électrode de travail.

Exemple 3 : Étude de la dissolution chimique de l'or et du palladium dans différentes solutions électrolytiques

[0088] Le dispositif de dissolution utilisé dans cet exemple est constitué par un pilulier contenant 1ml des solutions suivantes :

- S0 formée du liquide ionique thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN]

- S1 formée du liquide ionique thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN] dans lequel est dissous 0,5M de chlorure de fer(III) hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- S2 formée du liquide ionique bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][NTf₂] dans lequel ont été ajoutés du thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN] à une concentration de 1M et 0,5M de chlorure de fer(III) hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- S3 formée du liquide ionique bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][NTf₂] dans lequel ont été ajoutés du thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium [BMIM][SCN] à une concentration de 0,1M et 0,5M de chlorure de fer(III) hexahydraté $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

[0089] Les essais de dissolution chimique ont été réalisés à l'air pour une température de travail de 80°C. La température est maintenue constante par chauffage à l'aide d'un bloc chauffant. La solution est agitée à 400 tour/min (rpm).

[0090] Un fil métallique (or ou palladium) est placé dans le pilulier test pendant 24h. Le fil est ensuite pesé. Le tableau 3 ci-dessous regroupe les différentes pertes de masse.

Solution	T (°C)	Au dissous (mg)	Pd dissous (mg)
S0	80°C	0,01	0,02
S1	80°C	8,19	0,02
S2	80°C	9,28	0,02
S3	80°C	0	0

[0091] Comme précédemment, les résultats confirment la dissolution chimique du fil d'or et non du fil de palladium. La concentration de thiocyanate doit être supérieure à 0,1M pour observer une dissolution suffisante de l'or en 24h. En dessous de cette concentration, la dissolution est plus longue. Au-delà de 1M de thiocyanate, l'augmentation de la concentration ne conduit pas à une amélioration des résultats.

[0092] La présence du sel de fer assure la dissolution. Comme pour l'exemple 1, la surface du palladium est recouverte d'un film jaune après l'essai.

Revendications

1. Procédé de dissolution sélective d'or à partir d'un élément contenant de l'or et un platinoïde, le procédé comprenant les étapes suivantes :

- fournir un élément comprenant de l'or et un platinoïde choisi parmi le platine, le palladium, le rhodium et le ruthénium,
- plonger l'élément dans une solution de liquide ionique comprenant un liquide ionique complexant ayant un anion thiocyanate et éventuellement un liquide ionique additionnel solvant, la concentration en liquide ionique complexant étant supérieure à 0,1 mol/L, pour dissoudre sélectivement l'or présent dans l'élément, le platinoïde n'étant pas dissout,

la dissolution sélective de l'or ayant lieu :

- soit en présence d'un oxydant, par exemple un sel de fer, moyennant quoi l'or est dissout,
- soit en appliquant un potentiel entre l'élément et une contre-électrode plongée dans la solution de liquide ionique, moyennant quoi l'or est électrodissout et électrodéposé sur la contre-électrode en une étape unitaire.

2. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** l'oxydant est du chlorure de fer.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, **caractérisé en ce que** le support est sous forme particulière.

4. Procédé selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** le potentiel est compris entre 0,3V et 0,8 V vs Ag⁺/Ag.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la concentration en liquide ionique complexant est inférieure ou égale à 1 mol/L.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** la dissolution sélective de l'or a lieu à une température entre 10°C et 150°C, de préférence entre 20°C et 90°C, et encore plus préférentiellement entre 30°C et 80°C, la solution de liquide ionique étant de préférence sous agitation.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le cation du liquide ionique complexant est choisi parmi un pyrrolidinium, un ammonium et un imidazolium, avantageusement un *N,N*-dialkylimidazolium.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le liquide ionique complexant est le thiocyanate de 1-butyl-3-méthylimidazolium.

9. Procédé selon la revendication précédente, **caractérisé en ce que** la solution de liquide comprend, en outre, le bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de 1-butyl-3-méthylimidazolium.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** le platinoïde est du palladium.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, **caractérisé en ce que** l'élément est un déchet d'équipements électrique et électronique, par exemple une carte électronique.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, **caractérisé en ce que** l'élément est une boue métallique, par exemple obtenue selon les étapes suivantes :

- fournir un déchet d'équipements électrique et électronique,
- broyer le déchet d'équipements électrique et électronique afin d'obtenir des particules,
- mettre en œuvre une étape de séparation sur les particules pour obtenir d'une part une fraction de métaux non ferreux et d'autre part une fraction de métaux ferreux,
- réaliser un traitement pyrométallurgique et/ou hydrométallurgique sur la fraction des métaux non ferreux, moyennant quoi on obtient une boue métallique.

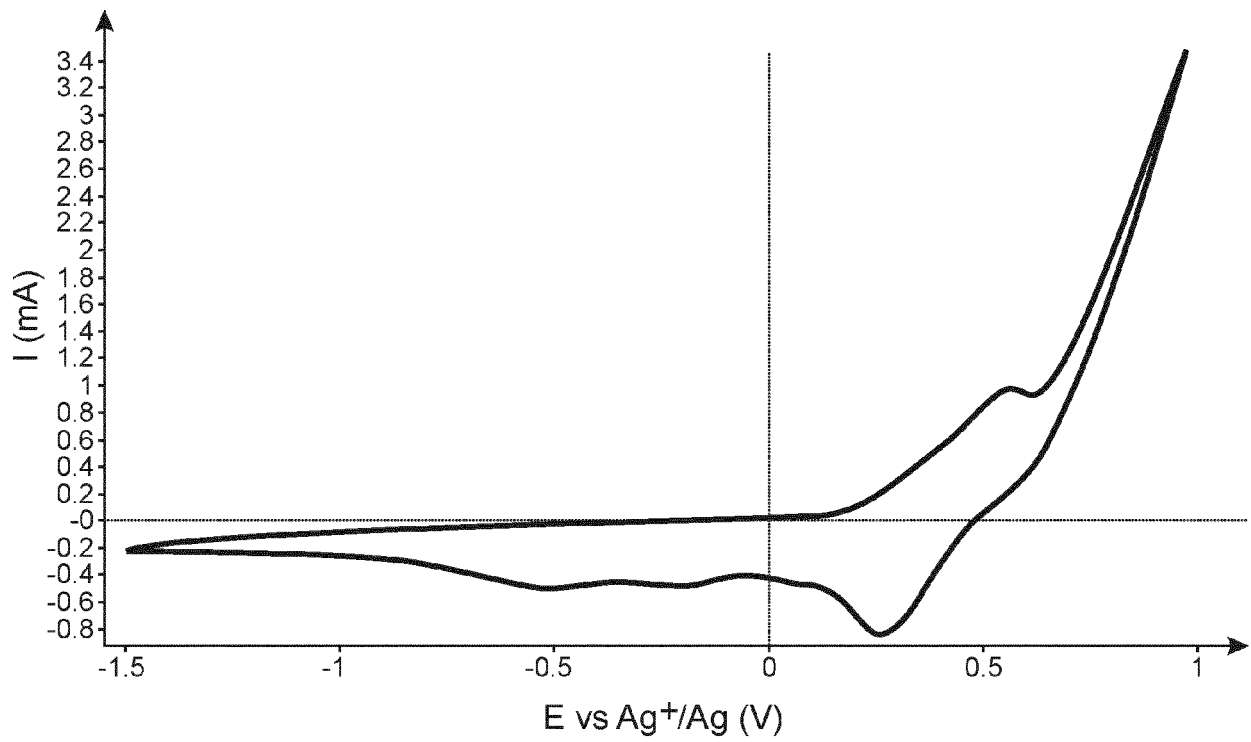


FIG.1

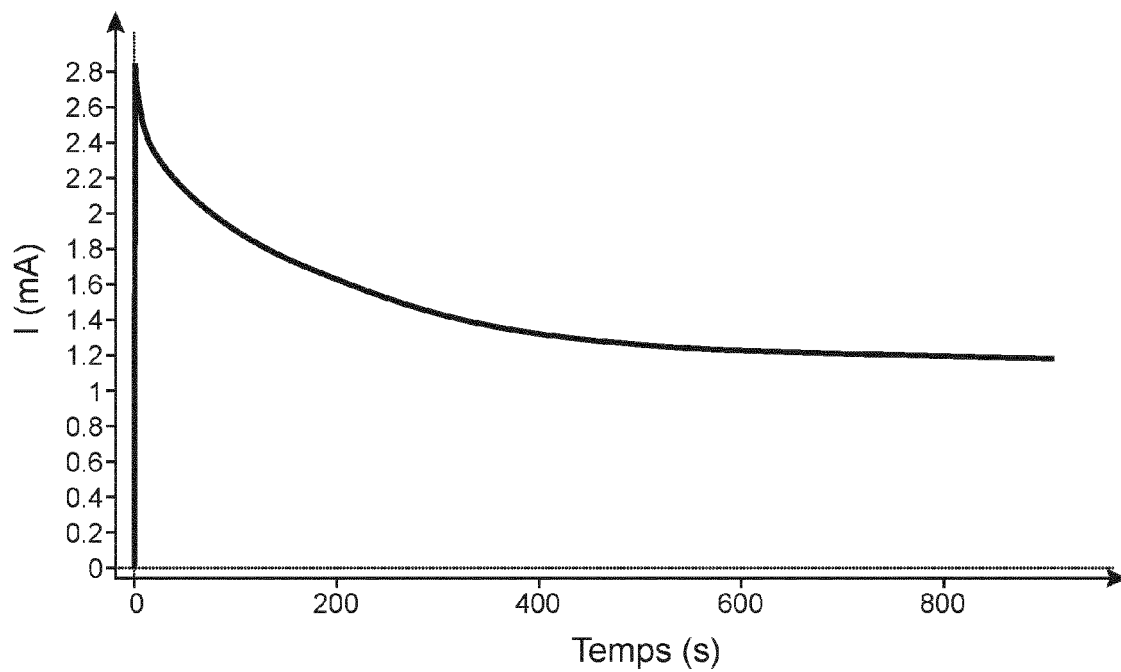


FIG.2

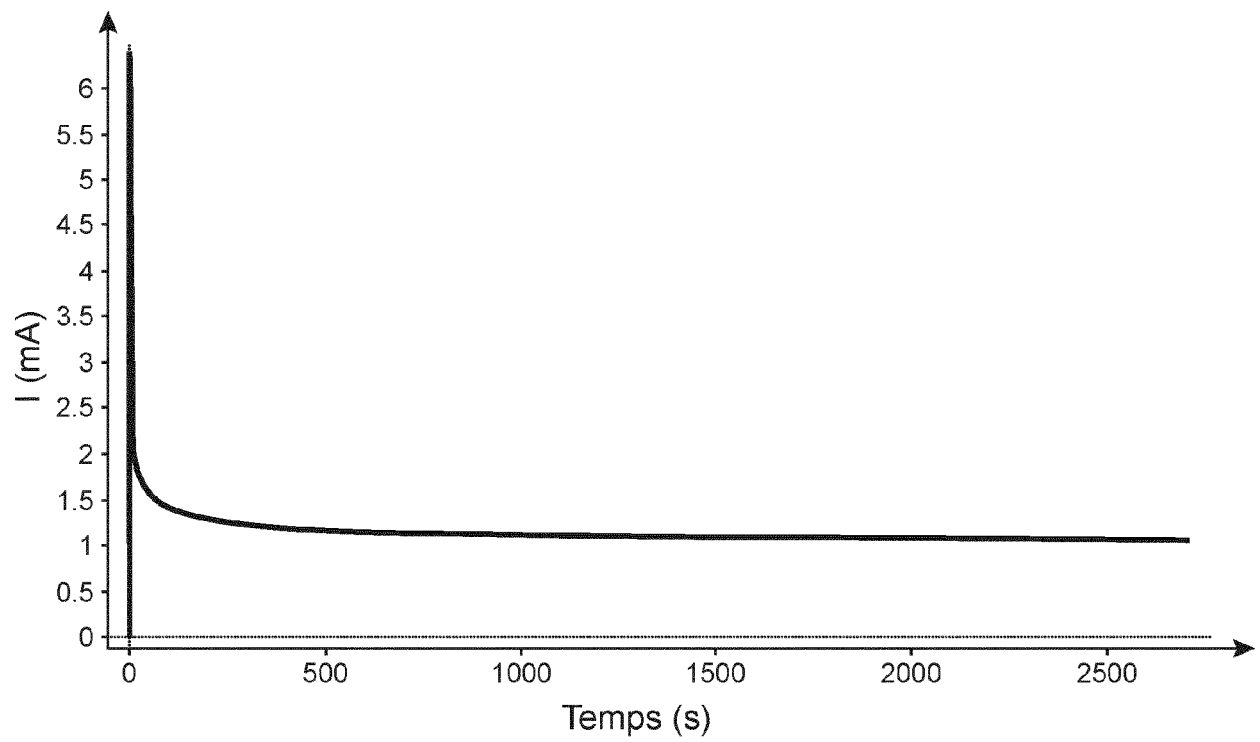


FIG.3

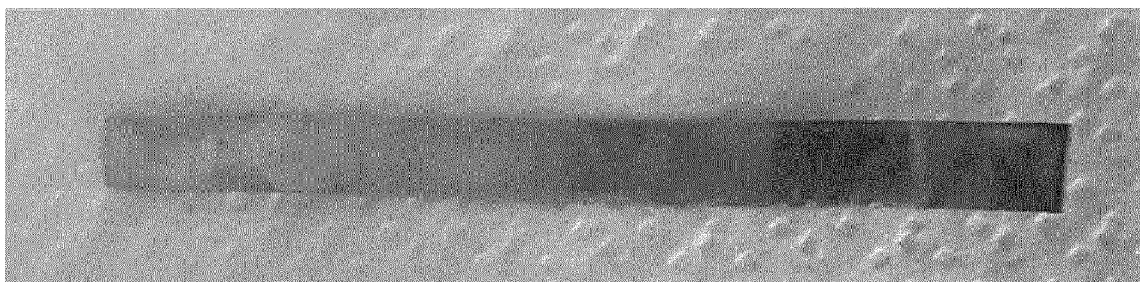


FIG.4

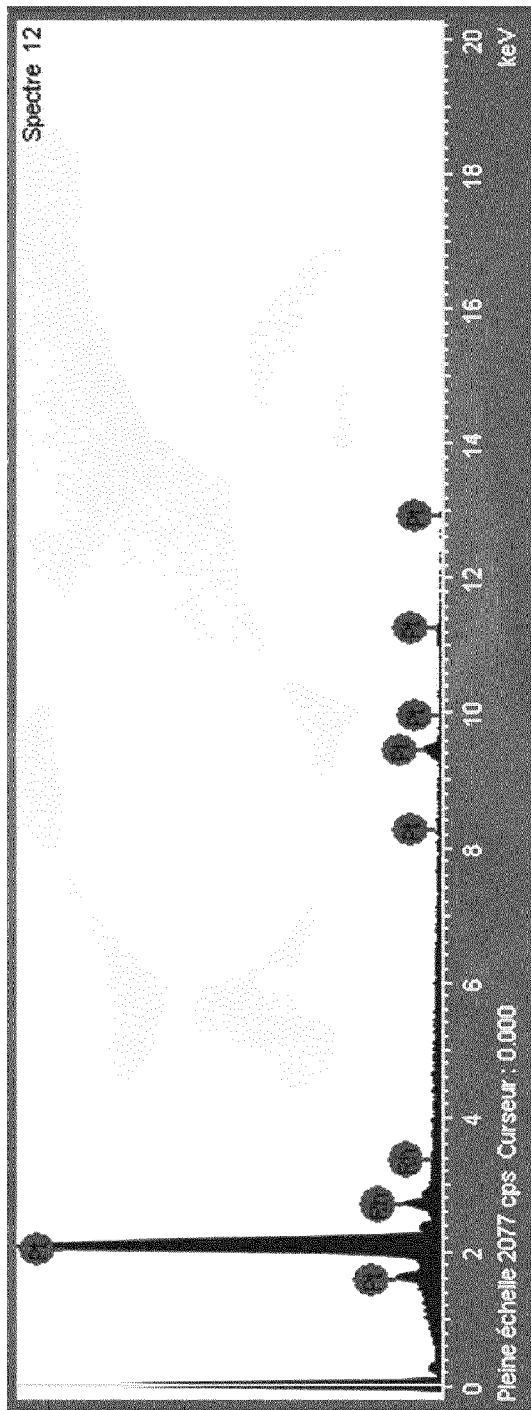


FIG.5

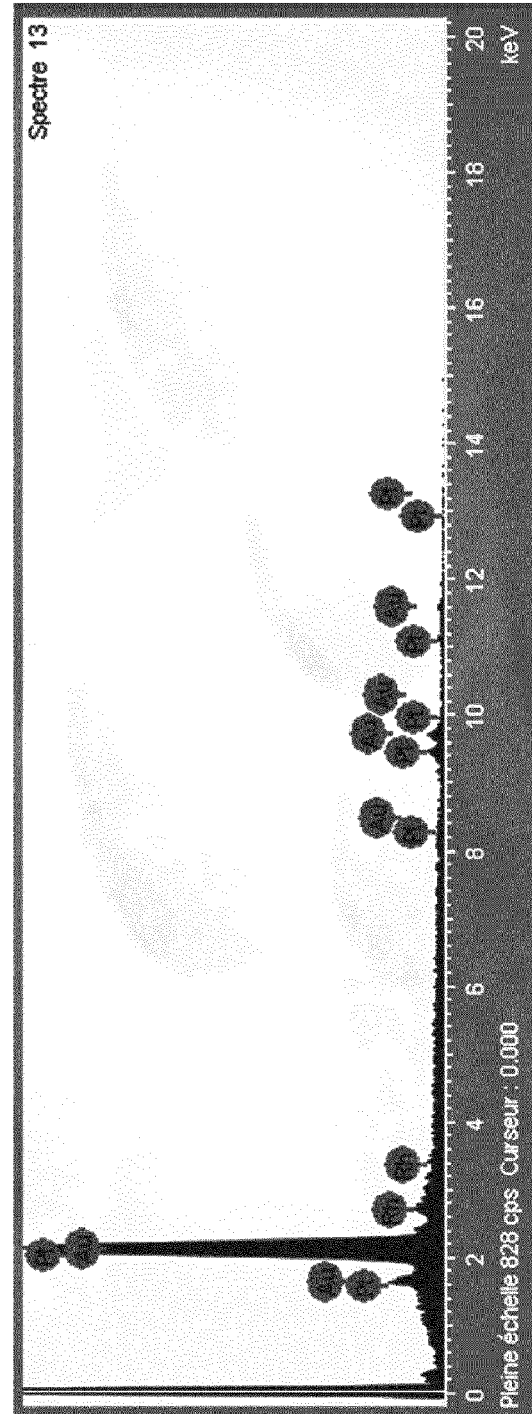


FIG.6



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 22 19 5178

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
X	WO 2021/148758 A1 (CENTRE NAT RECH SCIENT [FR]; TND [FR] ET AL.) 29 juillet 2021 (2021-07-29) * revendication 1 à 14 *	1-12	INV. C22B3/04 C22B3/12 C22B11/00
A	WO 2021/061184 A1 (ALL GREEN RECYCLING INC [US]) 1 avril 2021 (2021-04-01) * le document en entier *	1-12	
A	US 2009/183997 A1 (MARSDEN JOHN O [US] ET AL) 23 juillet 2009 (2009-07-23) * le document en entier *	1-12	
A	CN 110 404 513 A (UNIV TONGJI) 5 novembre 2019 (2019-11-05) * le document en entier *	1-12	
A	WO 2015/130607 A1 (ADVANCED TECH MATERIALS [US]) 3 septembre 2015 (2015-09-03) * le document en entier *	1-12	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC)
			C22B
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
La Haye		11 novembre 2022	Martinez Miró, M
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 22 19 5178

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

11-11-2022

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2021148758 A1	29-07-2021	EP 4065739 A1	05-10-2022
		FR 3106597 A1	30-07-2021
		WO 2021148758 A1	29-07-2021
WO 2021061184 A1	01-04-2021	AUCUN	
US 2009183997 A1	23-07-2009	AU 2009206007 A1	23-07-2009
		BR PI0906929 A2	21-07-2015
		CA 2712274 A1	23-07-2009
		CL 2009000103 A1	21-08-2009
		EP 2245200 A1	03-11-2010
		PE 20091541 A1	27-09-2009
		US 2009183997 A1	23-07-2009
		US 2013001093 A1	03-01-2013
		WO 2009092023 A1	23-07-2009
CN 110404513 A	05-11-2019	AUCUN	
WO 2015130607 A1	03-09-2015	CA 2943992 A1	03-09-2015
		CN 106661663 A	10-05-2017
		EP 3110982 A1	04-01-2017
		KR 20160127088 A	02-11-2016
		TW 201602357 A	16-01-2016
		US 2016362804 A1	15-12-2016
		WO 2015130607 A1	03-09-2015

EPO FORM P0460

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Littérature non-brevet citée dans la description

- **POPESCU et al.** Recovery of Silver and Gold From Electronic Waste by Electrodeposition in Ethaline Ionic Liquid. *REV. CHIM. (Bucharest)*, 2020, vol. 71 (I), 122-132 **[0014]**
- **ABBOTT et al.** Electrocatalytic recovery of elements from complex mixtures using deep eutectic solvents. *Green Chem.*, 2015, vol. 17, 2172-2179 **[0016]**
- **JAYAKUMAR et al.** Electrochemical behavior of ruthenium (III), rhodium (III) and palladium (II) in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid. *Electrochimica Acta*, 2009, vol. 54, 6747-6755 **[0017]**