Des délaissés métallifères aux métaux biosourcés : Développement de procédés hydrométallurgiques pour la filière Agromine

Baptiste Laubie

▶ **To cite this version:**

Baptiste Laubie. Des délaissés métallifères aux métaux biosourcés : Développement de procédés hydrométallurgiques pour la filière Agromine. Génie des procédés. Université de Lorraine, 2020. ⟨tel-03093030⟩

HAL Id: tel-03093030

https://hal.science/tel-03093030v1

Submitted on 2 Nov 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

HAL Authorization

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Discipline : Génie des Procédés

Des délaissés métallifères aux métaux biosourcés :

Développement de procédés hydrométallurgiques pour la filière Agromine

Présentée par :

Baptiste LAUBIE

Soutenue le 2 décembre 2020 devant le jury composé de :

I. Billard	Directrice de recherches, CNRS LEPMI, Grenoble	Rapportrice
F. Bourgeois	Professeur, ENSIACET, Toulouse	Rapporteur
E. Van Hullebusch	Institut de Physique du Globe de Paris, Paris	Rapporteur
A. Chagnes	Professeur, Université de Lorraine, Nancy	Examinateur
M. Matlosz	Professeur, Université de Lorraine, Nancy	Examinateur
M.-N. Pons	Directrice de recherches, CNRS LRGP, Nancy	Examinatrice
M.-O. Simonnot	Professeure, Université de Lorraine, Nancy	Invitée
J.L. Morel	Professeur Émérite, Université de Lorraine, Nancy	Invité

Remerciements

En premier lieu, je voudrais remercier vivement Marie-Odile Simonnot, Professeure à l'EEIGM, directrice du Pôle Scientifique EMPP de l'Université de Lorraine, qui a parrainé ce travail. Certains disent qu'il y a des opportunités à saisir, mais je pense avoir bénéficié de beaucoup de chance en la rencontrant. Travail, sérieux, exigence, efficacité, persévérance, bienveillance, confiance sont des qualificatifs qui s'ajoutent aux compétences scientifiques, animant le travail d'équipe quotidien. Je n'oublierai jamais l'accueil qu'elle m'a réservé avant même mon arrivée au sein du laboratoire et de sa très grande convivialité, que j'ai l'occasion de partager dans les moments importants de ma vie.

Je remercie chaleureusement Laurence Muhr, Professeure à l'ENSIC, avec qui j'ai pu encadrer une thèse en toute confiance. Ce co-encadrement a été une expérience riche et très formatrice pour la suite de ma carrière.

Je remercie l'ensemble des membres du jury qui ont accepté de lire et d'évaluer le travail présenté dans ce manuscrit.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui sont directement impliquées dans les travaux décrits dans la suite :

- Les doctorants que j'ai pu voir évoluer : Mathilde Guilpain, Zeinab Chour, Batien Jally, Xin Zhang, et l'ensemble des étudiants qui ont participé à leurs travaux ;
- Les docteurs qui ont contribué à l'avancement la thématique : Claire Hazotte, Florent Ferrari, Vivian Houzelot ;
- Les membres de l'équipe Sols et Eaux : particulièrement Marie-Noëlle Pons, Directrice de recherche au LRGP, pour ses compétences en analyse environnementale et Steve Pontvianne, Assistant Ingénieur au LRGP, pour son aide en sciences analytiques ;
- Les membres de l'axe Perseval : en particulier Olivier Dufaud, Professeur à l'ENSIC, dont l'enthousiasme permet d'expérimenter de nouvelles choses ;
- Les membres du LRGP, dont Xavier Framboisier, Ingénieur de Recherche au LRGP, pour son aide pour l'analyse de biomolécules, les membres de l'équipe Greener, pour la collaboration qui s'établie, et l'ensemble des services qui gèrent les volets administratifs et nous aident au quotidien ;
- Les collègues du Laboratoire Sols et Environnement : en particulier Jean Louis Morel, Guillaume Echevarria, Emile Benizri, tous les trois Professeurs à l'ENSAIA, qui par leurs discussions passionnantes arrivent à me faire aimer la botanique et les amendements au fumier de volaille. Ensemble, dans cette aventure qu'est Econick, j'ai pu découvrir et apprendre de nombreuses choses grâce à leurs compétences en sciences

du sol, en agronomie, en microbiologie. Les réunions, les déplacements sur le terrain ou les congrès avec eux, sont autant de moments passionnants ;

- Laurent Cassayre (LGC), dont la grande connaissance des équilibres à hautes températures a permis la publication de résultats originaux et montre ainsi toute la richesse d'un travail collaboratif.

Je remercie particulièrement le directeur du LRGP, Dr. Laurent Falk et le directeur de l'EEIGM, Pr. Yves Granjon, pour leur accueil au sein de leur structure. Je remercie également Pr. Brigitte Jamart, précédente directrice de l'EEIGM, qui m'a témoigné une très grande confiance.

Je suis très reconnaissant envers le GISFI, ses présidents successifs Pr. Jean Louis Morel et Dr. Pierre Faure, et sa directrice Noële Enjelvin. Les réunions plénières sont autant de lieux d'échange et permettent de prendre la mesure de l'écosystème (dans tous les sens du terme) dans lequel nous vivons. Cette aventure collective engendre de beaux projets scientifiques et apporte un soutien financier et technique fondamental dans le travail présenté dans la suite.

Je remercie profondément le Labex R21 et ses deux responsables successifs Pr. Michel Catelineau et Pr. Alexandre Chagnes, ainsi qu'Agnès Samper, en charge du développement des collaborations. Ils nous ont témoigné une grande confiance en apportant leur soutien financier à certains de nos projets. Cette structure donne une cohérence et une résonance aux actions scientifiques menées à l'Université de Lorraine sur nos thématiques de recherche.

Un immense merci aux autres financeurs, que sont l'ANR, l'ADEME, la Région Grand-Est, ICEEL, BPI France, CEA Tech et l'Europe, pour leur engagement dans le développement de nouvelles approches.

Un très grand merci à l'ensemble des collègues universitaires internationaux avec qui nous déposons obstinément des projets de recherche : les Pr. Tang et Qiu de SYSU (Canton, Chine), Dr van der Ent et Vaughan de UQ (Brisbane, Australie), et Prof. Coudert de l'UQAT (Rouyn Noranda, Canada).

Je remercie les collègues, membres fondateurs d'Econick, ainsi que Richard Echevarria, Président de la société, et tous les employés menés par C. Hazotte, qui me permettent de réaliser cette aventure exceptionnelle.

Enfin, merci à tous ceux qui me soutiennent au quotidien. Merci !

Avant-propos

L'écriture d'une HDR (habilitation à diriger des recherches) est un exercice qui, de prime abord parait vertigineux. Pas de canevas, pas de consignes clairement édictées pour orienter sur le travail à mener, seulement un objectif affiché dans le titre : montrer que nous sommes aptes à « diriger des recherches ».

Après plusieurs jours de travail, il m'est apparu évident que cette aptitude faisait résonance à la capacité de transmettre, d'enseigner, et qu'il n'était pas simple, et sans doute pas pertinent, de dissocier les activités de recherche, des activités d'enseignement. Outre la présentation des travaux de recherches menés depuis plusieurs années, et qui sont le cœur d'une HDR, il m'a semblé indispensable de les mettre en perspective avec les activités d'enseignement. Nous ne faisons qu'un, malgré les multiples facettes de notre métier, et la recherche de cohérence, de construction d'un parcours, est une tâche qui nous anime tous les jours.

Ce manuscrit est l'occasion de mettre de l'ordre dans les recherches entreprises, d'en sortir les éléments essentiels et de prendre du recul sur le travail accompli. De nouveaux questionnements, de nouvelles pistes de réflexion apparaissent alors plus distinctement. Ainsi, ce document est complété au fil de l'eau par des encadrés, permettant de mettre les actions menées en miroir des réflexions. De plus, des encarts proposent des pistes pour des travaux à mener à plus ou moins long terme.

Deux types de références sont proposés dans ce document :

- celles en lien avec des travaux publiés par l'équipe de recherche. Elles sont proposées généralement en début de paragraphe et sont détaillées dans l'annexe 1 ;
- celles publiées par d'autres équipes, disponibles en fin de document dans la partie « Références bibliographiques ».

Enfin, certaines figures n'ont pas été traduites en français, car directement tirées des travaux publiés.

Table des matières

Remerciements ..... **i**
Avant-propos ..... **iii**
Table des matières ..... **v**
Abréviations et acronymes ..... **ix**
Introduction générale **1**
Chapitre 1 : Parcours et activités **5**
1 Panorama 5
2 Activités d'enseignement 6
2.1 Enseignement à l'EEIGM 6
2.2 Responsabilités et fonctions électives 7
2.3 Enseignements dans d'autres entités 9
3 Activités de recherche 10
3.1 Recherches en doctorat et post-doctorat 10
3.2 Contexte de recherche et responsabilités 11
3.3 Lien entre activités d'enseignement et de recherche 12
3.4 Thématique de recherche 16
4 Valorisation des travaux de recherche 19
4.1 Valorisation académique 20
4.2 Valorisation industrielle 20
4.3 Médiation scientifique 21
Chapitre 2 : Déchets, environnement et génie des procédés **25**
1 Déchets : science et pédagogie 25
1.1 Contexte des filières de traitement des déchets 25
1.2 Enseignement du traitement des déchets 26
1.3 Apport du génie des procédés dans l'enseignement du traitement des déchets 28
2 Génie des procédés et économie circulaire 29
2.1 Economie circulaire 29
2.2 Défis de la recherche dans l'économie circulaire 31
2.3 Apport du génie des procédés dans l'économie circulaire 35
3 Conclusion 36
Chapitre 3 : Problématique scientifique globale : des délaissés aux sources secondaires de métaux **39**
1 Délaissés métallifères 39
1.1 Objets 40
1.2 Déchets industriels 41

1.3 Sols 41
2 Stratégies de traitement 42
2.1 Élimination 43
2.2 Phytoextraction pour l'élimination des pollutions métalliques 44
2.3 Valorisation des délaissés 47
3 Agromine : une nouvelle voix de valorisation des délaissés 49
3.1 Hyperaccumulation, une opération unitaire du génie des procédés 49
3.2 Développement de l'agromine 50
3.3 Valorisation de la biomasse d'hyperaccumulateurs 53
3.4 Défis scientifiques 55
Chapitre 4 : Les cendres d'hyperaccumulateur, un nouveau minerai 60
1 Introduction 60
2 Matériels, méthodes et moyens 60
2.1 Hyperaccumulateurs étudiés 60
2.2 Méthodologie 61
2.3 Collaborations et moyens 62
3 Comportement des hyperaccumulateurs lors de la combustion 62
3.1 Composition élémentaire de la biomasse 62
3.2 Caractéristiques thermiques des hyperaccumulateurs 64
4 Caractérisation des cendres de plantes hyperaccumulatrices 67
4.1 Granulométrie des cendres 67
4.2 Caractérisation des phases cristallines 68
5 Approche thermodynamique de la combustion des hyperaccumulateurs 69
5.1 Prédiction du taux de cendres et de la composition 70
5.2 Simulation de la volatilisation des inorganiques 70
6 Conclusion 72
Chapitre 5 : Récupération des métaux depuis les cendres 75
1 Introduction 75
2 Matériels, méthodes et moyens 75
2.1 Méthodologie 75
2.2 Collaborations et moyens 76
3 Procédé ANSH sur les hyperaccumulateurs de nickel 77
3.1 Mécanisme de lixiviation des cendres d'*O. chalcidica* 77
3.2 Optimisation de la lixiviation 78
3.3 Optimisation des autres opérations 79
3.4 Tests de robustesse du procédé 81
4 Valorisation du nickel par d'autres procédés 82
4.1 Par précipitation sélective 82
4.2 Par adsorption sur résine 82
5 Valorisation du zinc et du cadmium depuis *N. caerulescens* 83

6 Valorisation des terres rares depuis *D. linearis* 84
7 Conclusion 85
Chapitre 6 : Récupération des métaux par extraction directe 89
1 Introduction 89
2 Matériels, méthodes et moyens 90
2.1 Méthodologie 90
2.2 Collaborations et moyens 91
3 Lixiviation des métaux à partir des plantes sèches 91
3.1 Influence de l'hyperaccumulateur 91
3.2 Optimisation des extractions 92
4 Spéciation du métal dans les extraits 97
4.1 Caractérisation moléculaire des extraits 97
4.2 Simulation des équilibres 98
5 Isolement et purification du métal 99
5.1 Depuis les extraits aqueux riches en nickel 99
5.2 Depuis les extraits riches en terres rares 101
6 Conclusion 104
Chapitre 7 : Évaluation environnementale et changement d'échelle 109
1 Introduction 109
2 Matériel, méthodes, moyens 110
2.1 Méthodologie 110
2.2 Collaborations et moyens 110
3 Analyse de cycle de vie de l'agromine du nickel 110
4 Mise en place de démonstrateurs 112
4.1 Pilote de combustion 112
4.2 Pilote hydrométallurgique 113
5 Diminution des impacts environnementaux 114
5.1 Réduction des consommations 114
5.2 Valorisation des déchets 116
6 Adéquation entre production et marché 117
7 Conclusion 117
Chapitre 8 : Projet de recherche 121
1 Introduction 121
2 Vers une meilleure compréhension du comportement des délaissés 122
3 Vers des procédés plus « verts » 123
3.1 Valoriser d'autres éléments de la plante 123
3.2 Développer des procédés de rupture 124
3.3 Vers l'écoconception 124
4 Vers d'autres éléments 124
5 Vers d'autres délaissés 125

6 Conclusion 125
Conclusion générale 129
Références bibliographiques 133
Annexe 1 : Liste des travaux 143
Annexe 2 : Encadrement et animation de la recherche 156

Abréviations et acronymes

ACT	Autorisation de co-encadrer des thèses
ACV	Analyse de cycle de vie
ADEME	Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie
AEEMC	Agro-Environment and Economic Management Center (Tirana, Albanie)
ANDRA	Agence Nationale des Déchets Radioactifs
ANR	Agence Nationale de la Recherche
ANRED	Agence Nationale pour la Récupération et l'Elimination des Déchets
ANSH	Sel de sulfate double d'ammonium et de nickel hexahydraté
ATER	Attaché temporaire d'enseignement et de recherche
ATI	Atelier transfert innovation
ATG	Analyse thermogravimétrique
Biopromo	Bioprocédés - biomolécules
BPI	Banque Publique d'Investissement
BRGM	Bureau de Recherches Géologiques et Minières
BV	Volume de lit (bed volume)
COT	Carbone organique total
Cnam	Conservatoire National des Arts et Métiers
CNRS	Centre National de la Recherche Scientifique
CNTP	Conditions normales de température et de pression
CNU	Conseil National des Universités
CRMs	Raw critical materials
DEEP	Déchets Eaux Environnement Pollutions
DMSD	Diméthylsilanediol
DSP	Desilication products
DTPA	Acide diéthylènetriaminepentaacétique
EcoFoG	Ecologie des Forêts Guyanaises
EDTA	Acide éthylènediaminetétraacétique
EEIGM	Ecole Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux
EMPP	Energie, Mécanique, Procédés, Produits
ENSAIA	Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires
ENSGSI	Ecole Nationale Supérieure de Génie des Systèmes et de l'Innovation
ENSIC	Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques
ETM	Eléments traces métalliques
GAIA	Gouvernance architecture ingénierie administration
GDR	Groupement de recherche
GISFI	Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles

HDR	Habilitation à diriger des recherches
HeTD	Heures équivalentes TD
ICEEL	Institut Carnot Énergie et Environnement en Lorraine
ICP-OES	Inductively coupled plasma - optical emission spectrometry
ILCD	International reference life cycle data system
INERIS	Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
INRAE	Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement
INRS ETE	Institut National de la Recherche Scientifique, Eau Terre Environnement
INSA	Institut National des Sciences Appliquées
INSIS	Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes
ISD	Installation de stockage de déchets
IUVTT	Ingénierie urbaine pour des villes et territoires en transformation
KNSH	Sel de sulfate double de potassium et de nickel hexahydraté
L2	Licence 2ème année
L3	Licence 3ème année
L3MA	Laboratoire Matériaux Molécules en Milieux Amazonien
LIA	Laboratoire International Associé
Labex R21	Laboratoire d'Excellence Ressources 21
LEPCRT	Provincial Key Lab Environmental Pollution Control and Remediation Technology (Canton, Chine)
LERMAB	Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois
L-INP	Lorraine - Institut National Polytechnique
LGC	Laboratoire de Génie Chimique
LGCIE	Laboratoire Génie Civil et Ingénierie Environnementale
LRGP	Laboratoire Réactions et Génie des Procédés
LSE	Laboratoire Sols et Environnement
M1	Master 1ère année
M2	Master 2ème année
MISIS	National University of Science and Technology, Moscou
NIST	National Institute of Standards and Technology
OPE	Observatoire pérenne de l'environnement
OTElo	Observatoire Terre et Environnement de Lorraine
PCI	Pouvoir calorifique inférieur
PCS	Pouvoir calorifique supérieur
PDE	Projets développement école
Perseval	Procédés pour l'environnement, la sécurité et la valorisation des ressources
PHC	Partenariat Hubert Curien
Prométhée	Procédés hydrométallurgiques pour la gestion intégrée des ressources primaires et secondaires

REP	Responsabilité élargie du producteur
SAFE	Sécurité - Aérosols - Filtration - Explosions
SEM-EDX	Scanning electron microscopy - energy-dispersive X-ray spectroscopy
SGE	Sciences et génie de l'environnement
SPIEQ	Sûreté des procédés industriels, environnement et qualité
SUITMA	Soils of urban, industrial, traffic, mining and military areas
TD	Travaux dirigés
TP	Travaux pratiques
TR	Terres rares
UA	Utilisation atomique
UE	Union Européenne
UL	Université de Lorraine
UMR	Unité mixte de recherche

Introduction générale

Introduction générale

Dans un monde fini, en danger climatique, et dont les frontières administratives peuvent se fermer en l'espace de quelques instants, l'approvisionnement en matières premières métalliques est un enjeu fondamental du XXI^{e} siècle. Une des réponses possibles est l'exploitation des délaissés, pour qu'ils deviennent des ressources. Ces derniers comprennent les déchets de grande consommation, les déchets industriels, les sédiments de dragage, les boues d'épuration, mais a une acception plus large. Cette notion inclut également les sols pollués et certains sols naturels non-exploités. Ainsi, il est donc indispensable de développer des connaissances scientifiques et techniques pour les valoriser et particulièrement sur le développement de procédés de récupération des métaux.

Une des caractéristiques majeures des sources secondaires de métaux est leur dilution. L'élément est dispersé dans une matrice complexe, et le développement d'opérations unitaires de transformation de la matière capables de le concentrer et de le séparer est un enjeu majeur. L'hydrométallurgie permet d'atteindre en partie cet objectif, mais s'avère en difficulté lorsque la ressource est très diluée. Depuis une dizaine d'années, l'agromine, une phytotechnologie utilisant des plantes hyperaccumulant les métaux, se développe. Cette solution fondée sur la nature, permet de produire des métaux « biosourcés », à partir de biomasse. Les métaux contenus dans le sol sont absorbés par le système racinaire et concentrés dans les parties aériennes (feuilles, tiges et graines). Ils sont ensuite extraits par des procédés d'hydrométallurgie, pour obtenir des dérivés métalliques commercialisables. Séduisante de prime abord par ses potentialités, elle reste à étudier, à comprendre et à maitriser avant un développement à grande échelle.

Lors de mon arrivée au LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) en 2013, j'ai pu intégrer une équipe pionnière dans le domaine. Je n'ai, depuis, de cesse de chercher à développer les procédés permettant de transformer ces plantes par hydrométallurgie, dans un objectif de valorisation des ressources.

Dans la loi du 10 février 2020, relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire, il est possible de lire à l'article 129 : « Dans un délai d'un an à compter de la promulgation de la présente loi, le Gouvernement remet au Parlement un rapport sur la mise en place d'un cadre réglementaire adapté pour le recyclage des métaux stratégiques et critiques par agromine » [1]. Cet article pourrait être considéré comme un épilogue, en permettant à une thématique de recherche de passer aux mains du législateur. Il reste pourtant encore beaucoup de travail à accomplir avant de voir cette technologie utilisée à grande échelle par le monde industriel. Mais il semble qu'une étape soit franchie et que ce soit le bon moment pour moi de m'arrêter et de faire le point sur les sept ans de recherche passés.

Ainsi dans la suite du document, mes activités d'enseignant-chercheur seront décrites dans un premier chapitre, permettant, dans un second de réfléchir à l'articulation entre ces deux facettes du métier, particulièrement dans le domaine de l'économie circulaire. Après avoir formalisé la problématique scientifique globale, les résultats marquants seront explicités dans trois chapitres, abordant deux voies distinctes de récupération des métaux depuis la biomasse d'hyperaccumulateurs. Enfin, après avoir exposé le travail entrepris sur l'évaluation environnementale et le changement d'échelle de l'agromine, le projet de recherche planifié pour les prochaines années sera détaillé.

Chapitre 1

Parcours et activités

Chapitre 1 :
Parcours et activités

Ce chapitre a pour objectif de présenter mon parcours et mes activités d'enseignant-chercheur et de montrer l'environnement scientifique dans lequel s'effectue le travail de recherche.

1 Panorama

La Figure 1 donne un panorama de l'ensemble de mon parcours et de mes activités de recherche. Ces dernières sont détaillées dans la suite du document.

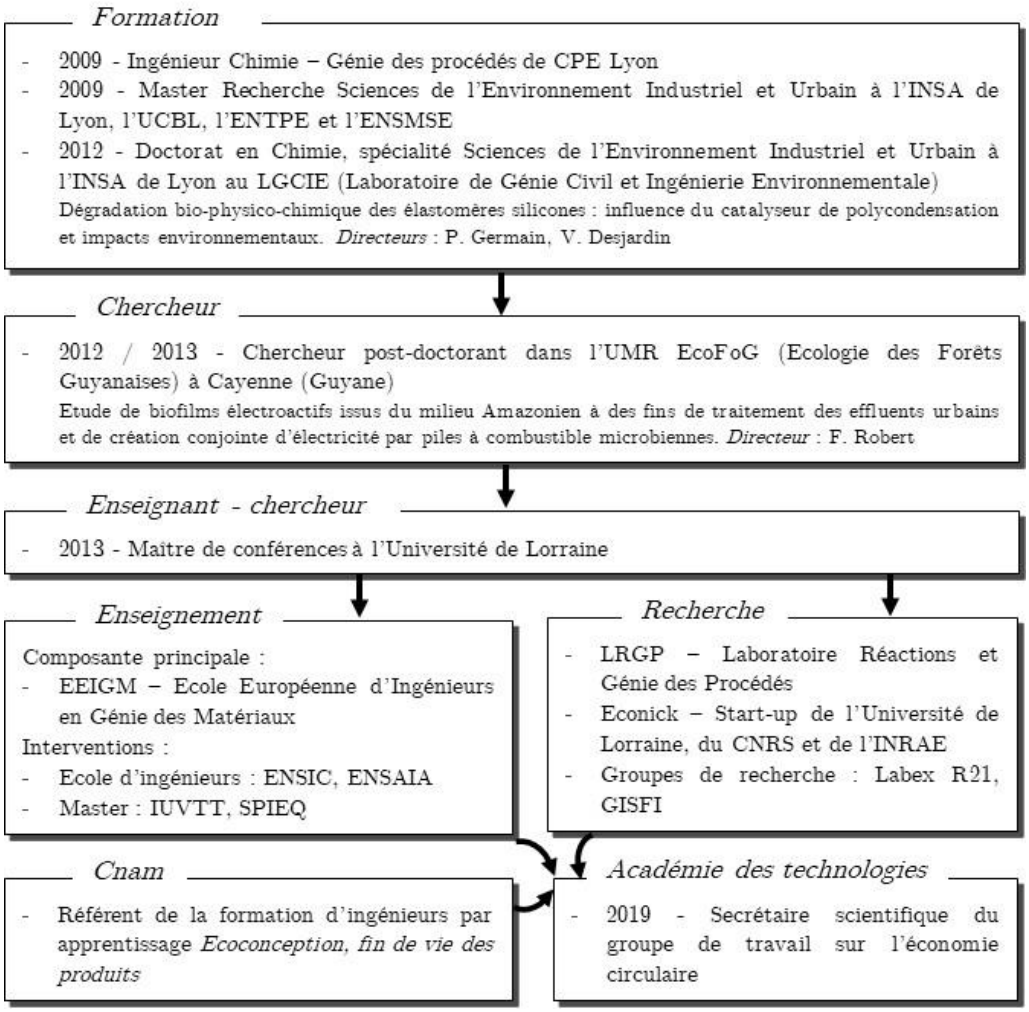

Figure 1 - Panorama du parcours et activités d'enseignant-chercheur

2 Activités d'enseignement

2.1 Enseignement à l'EEIGM

Les enseignements effectués au cours de ces sept années d'exercice sont majoritairement dispensés dans ma composante principale, l'EEIGM (Ecole Européenne d'Ingénieur en Génie des Matériaux), appartenant au collégium L-INP (Lorraine - Institut National Polytechnique) de l'UL (Université de Lorraine) [2]. Ecole en cinq ans, elle a pour objectif de former des ingénieurs en génie des matériaux généralistes avec un profil de recherche et développement. Ils étudient l'élaboration d'une large gamme de matériaux, des polymères aux plastiques biosourcés, des métaux aux alliages, des céramiques aux composites. L'ensemble de leur cycle de vie leur est enseigné, de la conception à la fin de vie.

La particularité de cette école est son caractère international. Depuis plusieurs années, elle est classée dans les premières positions au niveau national sur ce critère [3], car l'ensemble des étudiants part étudier un semestre (semestre 8) dans une université partenaire européenne [4]. Avec une dernière année constituée d'un stage recherche et d'un stage industriel, les étudiants passent au minimum un an à l'étranger. Les cursus sont construits en véritable collaboration avec les universités étrangères, puisque le diplôme est co-signé et que près de la moitié de la promotion en année 3 est constituée d'étudiants provenant de ces institutions. Ainsi, la promotion est composée d'élèves espagnols (Universitat Polytècnica de Catalunya, Barcelone et de València, Valence), allemands (Universität des Saarlandes, Sarrebruck), suédois (Luleå Tecniska Universitet, Luleå), russes (National University of Science and Technology, MISIS, Moscou) et belges (Université Libre de Bruxelles, Bruxelles). Maîtriser quatre langues est obligatoire : le français, l'anglais, l'allemand et l'espagnol. Il faut également noter qu'une partie de la promotion (environ une quinzaine d'étudiants) effectue un cursus en alternance (par apprentissage) en obtenant le même diplôme à l'issue de la formation.

Mes enseignements effectués à l'EEIGM sont rassemblés dans le Tableau 1. Ils s'articulent autour de deux axes : les opérations unitaires du génie des procédés et l'ingénierie environnementale. Le cours de « traitement des effluents et des déchets » correspond à 18 heures réelles d'enseignement en présentiel. Il détaille les déchets solides (cœur de métier de l'EEIGM) et permet d'appréhender les deux approches distinctes liées à ce domaine : *(i)* l'impact environnemental (et donc sanitaire) du déchet qui est une menace pour l'environnement, et *(ii)* le développement des filières de valorisation car le déchet représente une ressource. L'intervention dans le module « écoconception » a pour objectif de faire travailler les étudiants sur le logiciel d'analyse de cycle de vie SimaPro [5]. Il s'agit d'une vraie initiation à ce logiciel professionnel qui fait référence dans le domaine.

Tableau 1 - Enseignements effectués à l'EEIGM

Enseignements	Génie des procédés	Ingénierie environnementale
Cours magistraux (CM)		Traitement des effluents et des déchets
		Fin de vie des composites
		Fin de vie du verre
Travaux dirigés (TD)	Génie de la réaction chimique	Ecoconception
	Ecoulement et transfert	
	Solides divisés	
	Transfert thermique	
Travaux pratiques (TP)	Génie des procédés	
Encadrement de projets		Projets « matériaux » (1ère année)
		Projets « métiers » (3ème année)
Suivi de stages		Stages ingénieurs (5ème année)

Dans le cadre de la formation de première année, les étudiants travaillent tout au long de l'année par groupe de deux ou trois sur un sujet bibliographique lié aux matériaux. Ainsi, huit sujets variés, en lien avec les enseignements en environnement ont pu être abordés, comme la filière de recyclage des panneaux photovoltaïques ou encore la diffusion et toxicité du formaldéhyde dans les matériaux en contact avec la peau. Les projets de 3ème année sont décrits dans la suite. Les stages ingénieurs, quant à eux, correspondent aux stages de fin d'étude de 6 mois en milieu industriel (production, recherche et développement). J'ai pu suivre le travail de deux stagiaires avec pour thématique le recyclage de matériaux et trois en lien avec l'écoconception.

2.2 Responsabilités et fonctions électives

Mon implication dans la structure et dans l'équipe pédagogique de la composante principale se manifeste par les différentes responsabilités et par les fonctions électives. Ainsi depuis 2017, et pour quatre ans, je suis membre élu au conseil de l'EEIGM, en tant que représentant du collège B (enseignants et chercheurs hors professeurs et directeurs de recherche).

Depuis 2019, je suis également responsable de la discipline « Procédés », au sein de l'école. Il s'agit de gérer administrativement 12 modules (de génie de la réaction chimique à plasturgie en passant par corrosion), 15 intervenants (940 HeTD) en identifiant les besoins en enseignants vacataires et en organisant les services des personnels permanents, par exemple.

2.2.1 Responsabilité des TP de génie des procédés

Les travaux pratiques (TP) de génie des procédés concernent les étudiants de troisième année de l'EEIGM (L3). Ils effectuent huit TP de 3 h 30, par groupe de deux ou trois, parmi distribution

des temps de séjours, étude d'un réacteur de saponification, distillation continue, distribution granulométrique et tamisage, pompes centrifuges, débitmètres et perte de charge, agitation, melting flow index, moulage à la cire perdue et étude d'un échangeur thermique.

Depuis 2018, j'en assure l'organisation et gère le fonctionnement. Cela consiste en particulier à réaliser les plannings des étudiants et des enseignants (trois à chaque séance), en déterminer les modalités d'évaluation, en assurer le bon déroulement (adaptation aux évolutions horaire, maintenance), à en améliorer le fonctionnement et à en assurer l'évolution (investissement et développement de nouveaux protocoles).

2.2.2 Projets « métiers »

En troisième année de l'EEIGM (L3), des projets « métiers » sont proposés aux étudiants sur l'ensemble de l'année (90 h). Ils ont pour objectifs de développer les compétences liées au travail en groupe et de formaliser et de répondre à une demande d'un commanditaire. Ils sont donc accompagnés de cours de gestion de projet. Ces projets sont de trois types :

- PDE (projets développement école), avec pour objectifs d'assurer le rayonnement au sens large de l'EEIGM, comme l'organisation des salons étudiants, l'accueil de lycéens pour faire découvrir le monde des matériaux, ou créer des liens avec l'association des anciens ;
- GAIA (gouvernance architecture ingénierie administration), qui rassemble des étudiants de l'EEIGM, de l'ENSGSI (Ecole Nationale Supérieure de Génie des Systèmes et de l'Innovation), de l'école d'architecture et de celle de design de Nancy, avec pour objectifs de réfléchir sur un projet architectural global (comme l'école de demain), avec souvent des collectivités comme donneurs d'ordres ;
- ATI (atelier transfert innovation), avec pour objectifs de répondre à des demandes d'une entreprise partenaire. Elles sont d'ordre scientifique ou technologique et sont en lien avec le domaine des matériaux. Après reformulation de la demande (lettre de cadrage), les étudiants effectuent des recherches bibliographiques ou expérimentales permettant d'apporter des éléments de réponses.

Depuis mon arrivée à l'EEIGM, j'ai toujours été très impliqué dans ces projets en tant que « tuteur académique » (suivi de 14 projets), car ils sont extrêmement formateurs et représentent une première véritable mise en situation professionnelle pour les étudiants. Depuis 2018, je suis responsable et j'assure l'organisation des projets ATI (entre 5 et 8 projets par an), en rencontrant les entreprises et contractualisant avec elles et en veillant au leur bon déroulement administratif tout au long de l'année scolaire.

2.3 Enseignements dans d'autres entités

2.3.1 A l'Université de Lorraine

La mise en place des modules d'enseignement sur le traitement des déchets à l'EEIGM a été considérée par d'autres composantes de l'Université comme un bon moyen d'aborder ce sujet dans leur formation. Ainsi, j'ai pu intervenir dans plusieurs parcours abordant de près ou de loin des aspects environnementaux. L'enseignement, adapté selon le volume horaire et le profil des étudiants, a été effectué dans deux écoles d'ingénieurs :

- 2ème année d'ingénieur (M1), parcours procédé, ENSIC (Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques) (4,5 h, pendant quatre ans) ;
- 3ème année d'ingénieur (M2), option SGE (sciences et génie de l'environnement), ENSAIA (Ecole Nationale Supérieure d'Agronomie et des Industries Alimentaires) (12 h pendant deux ans).

Il est également fait dans deux masters de l'université :

- Master 2 Proj&Ter (urbanisme et aménagement), parcours IUVTT (ingénierie urbaine pour des villes et territoires en transformation) (4,5 h pendant six ans) ;
- Master Génie des procédés et des bio-procédés, parcours SPIEQ (sûreté des procédés industriels, environnement et qualité) par apprentissage (15 h, pendant sept ans).

Le Tableau 2 rassemble l'ensemble des heures (en équivalent TD) effectué dans l'ensemble des composantes de l'Université de Lorraine.

2.3.1 Au Cnam Grand-Est

En 2017, le Cnam(Conservatoire National des Arts et Métiers) Grand-Est a décidé de réorganiser sa formation d'ingénieur par apprentissage, alors intitulée « éco-conception des produits et démantèlement des installations ». Par manque de lisibilité et avec un contenu très orienté vers la mécanique, le nombre d'étudiants et d'entreprises impliqués était très faible. En partenariat avec le LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés), il m'a été demandé de revoir la maquette pédagogique afin de la réorienter vers la discipline génie des procédés et de la renforcer en enseignements à teneur environnementale. Elle s'intitule désormais « Eco-conception et fin de vie des produits »[6]. J'en suis le référent pédagogique depuis deux ans et nous attendons quelques années avant d'en faire le bilan (aussi bien sur les demandes des entreprises que sur l'intégration des ingénieurs).

Tableau 2 - Service d'enseignement effectué à l'Université de Lorraine en tant que maître de conférences

Année scolaire	Volume horaire (HeTD)
2013 - 2014	220
2014 - 2015	260
2015 - 2016	291
2016 - 2017	271
2017 - 2018	273
2018 - 2019	236
2019 - 2020	215

Mots-clés : génie des procédés, fin de vie et traitement des déchets, écoconception, analyse du cycle de vie.

3 Activités de recherche

3.1 Recherches en doctorat et post-doctorat

[T1-2 ; COS6 ; ACL14-16 ; C-COMI31-33 ; C-COMN9-13 ; COMN10]

Avant mon intégration à l'UL, j'ai effectué un stage de master recherche, une thèse et un post-doctorat. Les thématiques environnementales (particulièrement sur les déchets, les délaissés) en lien avec le génie des procédés ont été le fil conducteur des projets.

Les deux premiers se sont déroulés au LGCIE (Laboratoire Génie Civil et Ingénierie Environnementale) devenu depuis DEEP (Déchets Eaux Environnement Pollutions) de l'INSA de Lyon (Institut National des Sciences Appliquées). Le stage de fin d'étude avait eu pour objectif de déterminer l'influence de la teneur en eau sur les procédés de méthanisation de déchets organiques par voie sèche. Il s'agissait d'une première étape d'évaluation de l'influence de l'humidité du milieu réactionnel hétérogène sur les transferts des métabolites (particulièrement des acides gras volatils) impliqués dans le processus de méthanisation.

La thèse de doctorat a eu pour objectif d'évaluer le changement de catalyseur de réticulation des polymères silicones sur le comportement environnemental de ces produits en fin de vie. L'étude de trois catalyseurs (dont un organostannique et un organozincique) a permis de mettre en évidence des comportements très différents à la lixiviation. Des essais de biodégradation en milieu aérobie et anaérobie ont prouvé pour la première fois la dégradation du DMSD (diméthylsilanediol), le motif silicone le plus petit. Ces travaux font l'objet d'un grand nombre

de citations sur la page Wikipédia des polydiméthylsiloxanes (nom chimique des silicones) [7]. L'approche par bilan de matière a guidé l'ensemble de ce travail.

Le post-doctorat, quant à lui, s'est déroulé dans l'UMR EcoFoG (Ecologie des Forêts Guyanaises) dans l'équipe L3MA (Laboratoire Matériaux Molécules en Milieux Amazonien) à Cayenne. L'objectif était la production d'électricité par piles à combustibles microbiennes implantées dans un milieu riche en matière organique en décomposition qu'est la mangrove. Ces travaux de bio-électrochimie ont été interrompus par ma nomination à l'UL.

3.2 Contexte de recherche et responsabilités

3.2.1 Laboratoire Réactions et Génie des Procédés

Depuis 2013, j'ai intégré l'équipe de recherche « Sols et Eaux » de l'axe Perseval (procédés pour l'environnement, la sécurité et la valorisation des ressources) du LRGP, sous tutelle du CNRS (Centre National de la Recherche Scientifique) et de l'UL (UMR 7274) [8]. Ce laboratoire est rattaché au pôle scientifique de l'Université appelé EMPP (énergie, mécanique, procédés, produits) [9]. Il développe des connaissances scientifiques et technologiques nécessaires à la conception, l'étude, la conduite et l'optimisation des procédés complexes de transformation physico-chimiques et biologiques, de la matière et de l'énergie. Ces activités sont rattachées à l'INSIS (Institut des Sciences de l'Ingénierie et des Systèmes) du CNRS et à la section 62 (Energétique et génie des procédés) du CNU (Conseil National des Universités).

Dans ce contexte, l'équipe *Sols et eaux* s'intéresse principalement à la dynamique et aux traitements des polluants dans l'eau et dans les sols. Les études sont multi-échelles : de la compréhension des mécanismes au niveau moléculaire, aux cycles environnementaux à l'échelle d'un territoire.

3.2.2 Groupement d'intérêt scientifique sur les friches industrielles (GISFI)

L'équipe *Sols et eaux* participe à des groupements de recherche sur ces thématiques et dispose de sites d'étude à l'échelle 1. En particulier, elle est membre actif du GISFI créé en 2002. Ce dernier, porté par l'UL, a pour vocation d'associer des équipes de recherche publique (11 au total appartenant à l'UL, au BRGM, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, à l'INERIS, Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques) et des industriels gestionnaires de sites (comme ArcelorMittal) ou dépollueurs (comme Element-Terre Solutions). Le projet scientifique et technologique est dédié à l'acquisition de connaissance pour la requalification durable de sites dégradés et pollués.

Le GISFI dispose d'une plateforme expérimentale située à Homécourt (54) [10]. Il s'agit du site d'une ancienne cokerie (fabrication d'acier) démantelée dans les années 1980. Sur place, des expériences de traitements physico-chimiques de sols, de construction de sols, de phytoremédiation et d'atténuation naturelle sont effectuées. Elles s'appuient sur des dispositifs

lysimétriques, aussi bien sous forme de colonnes que de parcelles. Depuis sa création en avril 2015, je suis membre du comité de pilotage de cette plateforme (CoPil-Ho), avec pour mission la coordination entre demandes industrielles de prestations et les besoins de la recherche fondamentale, la gestion et l'amélioration du parc d'équipements. Depuis 2019, je suis également membre du bureau exécutif du GISFI.

3.2.3 Laboratoire d'Excellence Ressources 21 (Labex R21)

Actuellement, l'activité de l'équipe de recherche *Sols et Eaux* est tournée en grande partie vers le traitement, la concentration, la récupération et la valorisation des pollutions métalliques, en particulier par hydrométallurgie. Ainsi, les travaux menés s'inscrivent dans le cadre du Labex Ressources 21 (métaux stratégiques pour le XXI^{e} siècle). Financé dans le cadre du programme national « Investissements d'Avenir », il rassemble des chercheurs de plusieurs laboratoires de l'Université de Lorraine, qui ont pour objectifs de *(i)* comprendre les processus de formation des gisements des métaux et leur cycle naturel et anthropique, *(ii)* développer des outils et procédés pour maitriser et exploiter les gisements et *(iii)* appréhender leur impact environnemental dans les écosystèmes.

Dans sa première mouture (2011 - 2019), l'ensemble des laboratoires impliqués faisaient partie du pôle scientifique OTElo (Observatoire Terre et Environnement de Lorraine), rassemblant les compétences en géosciences. Appartenant à un autre pôle, j'ai été membre à titre individuel depuis 2013, impliqué dans le groupe de travail « traitement des minerais ». Depuis le renouvellement du Labex en 2019, le périmètre s'est élargi et le LRGP est maintenant membre à part entière. Je suis responsable de la thématique transversale « agromine » depuis cette date et suis membre de droit au conseil élargi du Labex.

De façon connexe, l'équipe de recherche s'est impliquée dans la structuration du réseau national d'hydrométallurgie appelé Prométhée (procédés hydrométallurgiques pour la gestion intégrée des ressources primaires et secondaires) (GDR 3749) et en est membre depuis sa création en 2016 [11].

Mots-clés : génie des procédés, hydrométallurgie, évaluation environnementale de procédés, agromine, valorisation des déchets, sites et sols pollués, métaux.

3.3 Lien entre activités d'enseignement et de recherche

3.3.1 Un enrichissement mutuel ?

D'aucuns indiquent que la recherche et l'enseignement sont des activités distinctes, qui peuvent parfois paraître incompatibles dans la vie professionnelle des universitaires [12], [13]. Il semble d'ailleurs, qu'il n'y ait pas de corrélation évidente entre les performances des universitaires en

matière de recherche et d'enseignement. Il n'en reste pas moins que nous sommes des enseignants - chercheurs et que cette double casquette nous amène à nous interroger sur les relations entre ces deux mondes.

Pour aborder ces questions, il semble important de prendre en compte plusieurs paramètres : *(i)* l'évolution du système d'enseignement, où la priorité est maintenant donnée à l'acquisition (en développant des compétences) plutôt qu'à l'enseignement du savoir, *(ii)* le niveau d'études des étudiants (pré- ou post-licence) et *(iii)* le type de parcours (faculté, école d'ingénieurs, formation par apprentissage *etc.*).

Dans notre société complexe, basée sur le savoir, le chercheur a son rôle dans l'enseignement supérieur, car il permet aux étudiants d'acquérir un raisonnement systématique et rigoureux, en hiérarchisant les faits et en abordant des sujets qui sont complexes (non pas compliqués). Il le fait quotidiennement au sein de son laboratoire, il le transmet lors de son enseignement (et ceci d'autant plus, lors d'encadrement de stages et de thèses). Cependant, les connaissances fondamentales sont jugées importantes pour l'enseignant qu'est le chercheur car il s'agit d' « une ressource pour voir, comprendre et résoudre des problèmes différemment, mais aussi une source de plaisir (…) » [12]. Ainsi, les injonctions à l'établissement de référentiels de compétences (et de blocs de compétences), qui seraient le seul juge de paix, peuvent être parfois incomprises.

Pour des élèves post-licence, l'apport de la recherche dans leur formation est indéniable, en particulier lors de projets et de stages. Elle apporte des connaissances et des compétences, et notamment des méthodes de réflexion. Mais, elle est également importante lors d'enseignements plus classiques, car les connaissances transmises sont actualisées et consolidées. L'enseignant doit, quant à lui, transmettre aux étudiants les compétences et savoirs que le chercheur ne mobilise pas ou peu. Ceci est particulièrement vrai pour les formations professionnalisantes. Par exemple, un élève ingénieur a besoin de maitriser des approches réglementaires, qui ne sont souvent pas la spécialité des chercheurs académiques.

Il est intéressant de voir que le sujet est abordé la plupart du temps dans le sens de l'enrichissement de l'enseignement par la recherche. Outre le fait que cela permette de diversifier les activités (et de limiter une certaine monotonie), l'enseignement peut enrichir la recherche.

3.3.2 Un retour d'expérience

Selon les composantes d'affectation, il n'est pas toujours facile d'établir de réels liens entre enseignement et recherche. Généralement, pour atteindre le nombre d'heures réglementaires, il est nécessaire d'élargir son champ disciplinaire d'enseignement. Cette ouverture permet de parfaitement maîtriser des notions qui ne sont pas le cœur de métier mais qui peuvent servir pour explorer de nouvelles voies de recherche (ou de parler le même langage dans une recherche pluridisciplinaire).

De plus, au travers de projet d'étudiants, comme les projets métiers à l'EEIGM (*cf.* partie 2.2.2), il est possible de faire travailler des étudiants sur des sujets touchant de près ou de loin aux

thématiques de recherche. Ces travaux permettent souvent d'avoir un regard neuf et sans *a priori* sur une problématique. Ils permettent également d'explorer des questions que le chercheur n'a pas le temps (et/ou le financement) d'étudier. Cependant, le suivi de stages industriels (lorsqu'il est bien ciblé) est sans doute un moyen très efficace pour le chercheur de comprendre le contexte et les problématiques industriels actuels. Dans une discipline, comme celle du génie des procédés, et particulièrement sur les problématiques environnementales, c'est une source précieuse d'exemples pour les enseignements, et il apporte également une meilleure compréhension du monde industriel pour le chercheur. Les besoins de solutions scientifiques et techniques, permettent d'imaginer voire d'orienter certains projets de recherche. D'ailleurs, des problématiques concrètes des industriels sont souvent celles qu'il est nécessaire d'anticiper lors d'une volonté de mise sur le marché d'un travail de recherche. Leur rencontre, multiple et diversifiée, permet de les appréhender.

3.3.3 La construction d'une cohérence

Outre un équilibre purement fonctionnel entre enseignement et recherche, il semble que la cohérence d'un profil permette d'alimenter l'un par l'autre. Il s'agit au départ d'une idée sur une fiche de poste, d'une affectation, mais c'est surtout un travail quotidien. Faire des choix dans les nombreuses propositions, se lancer dans certaines aventures et en refuser d'autres qui semblent pourtant tout à fait intéressantes. Cette cohérence ne se décrète pas mais elle se construit de jour en jour, pas à pas.

Le Tableau 3 reprend les grandes lignes du profil de poste établi lors de mon recrutement en 2013. La Figure 2, quant à elle, rassemble les mots clés entre discipline de recherche, thématiques de recherche et enseignement. Les similarités sont flagrantes (et me permettent de dire que la mission est en cours d'accomplissement). Sur le fond, les liens seront explicités et détaillés dans les parties suivantes, mais le terme « économie circulaire » semble être au centre du profil.

Tableau 3 - Synthèse du profil de poste du concours de recrutement

	Eléments
Enseignement	Effectuera son enseignement dans la discipline Génie des Procédés de l'EEIGM Développera un enseignement dans le domaine du recyclage et de la valorisation Participera aux modules d'enseignement généraliste de génie des procédés
Recherche	Effectuera sa recherche au sein du LRGP dans la thématique du génie des procédés appliqués à l'hydrométallurgie S'intéressera particulièrement au recyclage des matériaux métalliques Sera amené à travailler dans des projets interdisciplinaires avec des laboratoire du pôle OTElo

L'économie circulaire est définie par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie) comme un système économique qui essaie d'augmenter l'efficacité de l'utilisation des ressources et de diminuer les impacts sur l'environnement et ceci à tous les stades de la vie d'un produit (bien ou service) [14]. En dehors des aspects purement économiques, cette notion était absente du profil de recrutement, sans doute parce qu'elle n'était pas encore au cœur de l'actualité. Il n'en reste pas moins que cela était, depuis longtemps, une réalité dans l'approche du sujet (aussi bien pendant mes études que dans l'équipe de recherche que j'ai intégrée). Il se peut que de nouveaux termes apparaissent prochainement et remplacent celui-ci, mais l'idée sera toujours là.

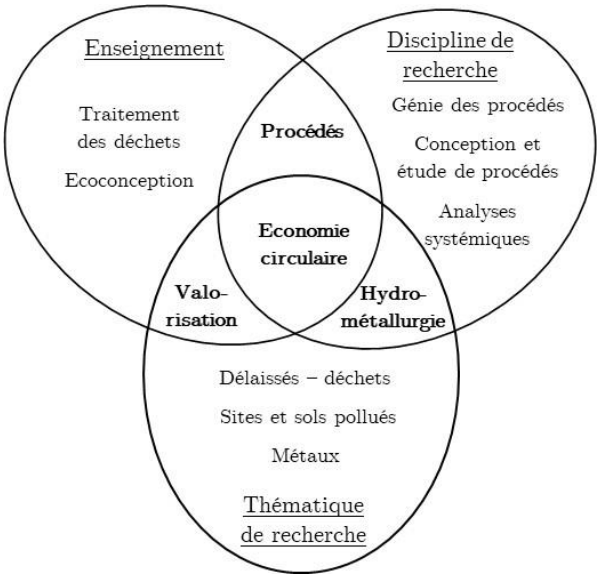

Figure 2 - Le triptyque entre discipline de recherche, thématiques de recherche et enseignement

Ainsi, depuis 2019, j'ai accepté d'être secrétaire scientifique du groupe de travail du groupe Inter-Pôle « Economie circulaire » de l'Académie des Technologies. Créée en 2000, cette société savante d'immortels (des personnalités du monde technologique), placée sous la protection du Président de la République, a pour mission de conseiller le gouvernement sur des problématiques technologiques. Elle a pour devise : « Pour un progrès raisonné, choisi, partagé » [15]. Le groupe de travail a pour vocation de travailler sur ce thème pendant deux ans, afin de faire des préconisations auprès de décideurs politiques et une publication de l'Académie après consultation et audition de gens du domaine.

La cohérence d'un profil se fait également via les responsabilités administratives. Afin de faire le lien entre les activités d'enseignement et de recherche, et en particulier avec la responsabilité de discipline au sein de l'EEIGM, je suis membre élu au CNU dans cette section (62) depuis octobre 2019.

3.4 Thématique de recherche

Depuis mon intégration au LRGP, ma thématique de recherche est le développement de méthodes destinées à valoriser des matrices (déchets, sols *etc.*) contenant des métaux. Globalement, le travail scientifique entrepris a deux objectifs :

- comprendre le comportement des métaux dans ces matrices (particulièrement leur mobilité dans des matrices complexes) ;
- isoler (extraire) les métaux de ces matrices, principalement pour les valoriser.

Cette seconde partie occupe aujourd'hui l'essentiel de l'activité et sera détaillée dans la suite de ce document.

3.4.1 Agromine des métaux

L'agromine est une filière qui consiste à utiliser des plantes hyperaccumulatrices pour produire des métaux. Ces dernières accumulent de très grandes quantités de métaux lourds dans leurs parties aériennes, qui peuvent ensuite être valorisés en produit commerciaux, après extraction, purification et formulation. L'agromine englobe deux volets principaux : un volet agronomique, qui étudie les espèces végétales (phénologie, physiologie, localisation des métaux, interaction avec leur environnement *etc.*), les itinéraires agronomiques pour optimiser les rendements d'extraction, et un volet génie des procédés, pour concevoir et optimiser des procédés de récupération à l'échelle industrielle, aux spécifications du marché. La Figure 3 montre l'ensemble des études nécessaires en laboratoire pour développer une filière d'agromine sur un métal cible. Elles doivent ensuite être extrapolées à l'échelle pilote, puis industrielle. A chaque étape, l'impact des procédés mis en œuvre doit être évalué d'un point de vue environnemental et les choix faits en amont doivent être guidés par cet objectif (économie d'énergie et de matière).

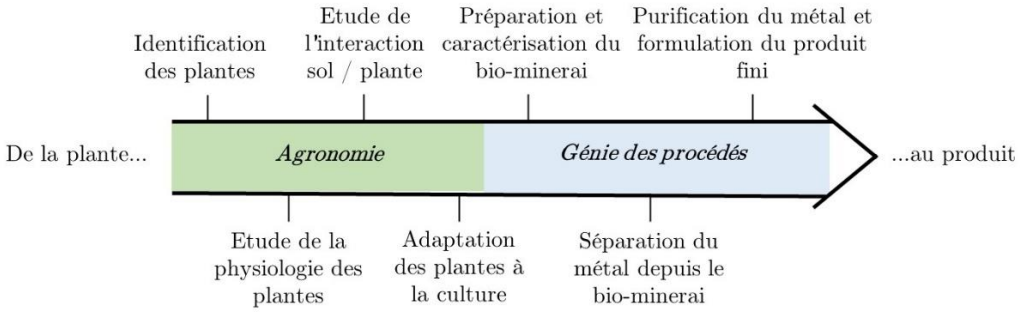

Figure 3 - Les différentes étapes pour le développement d'une filière d'agromine

3.4.2 Chronologie des projets de recherches sur l'agromine

Le Figure 4 et le Tableau 4 résument l'ensemble des projets de recherches sur l'agromine auxquels j'ai participé. Ils concernent quatre métaux ou groupes de métaux différents : le nickel,

le zinc - cadmium - plomb, les terres rares et l'or. Les travaux sont plus conséquents sur le nickel, et débutent pour l'or. Parmi ces projets, on retrouve :

- deux projets européens (Facce-Surplus Agronickel et Life-Agromine), et un projet BPI France (Maturation) avec pour objectif de mettre en place des démonstrateurs d'agromine du nickel ;
- un projet ANR (Agromine), qui a pour but, entre autre, de développer de nouvelle voies de récupération du nickel depuis les hyperaccumulateurs
- un projet ADEME (Solamet), pour le développement des filières d'agromine de zinc, de cadmium et de plomb depuis des déchets industriels ;
- un projet région Grand-Est (Lorver), destiné à créer une filière de production de biomasse végétale non-alimentaire par la valorisation de sites dégradés et de sous-produits industriels ;
- deux projet locaux ICEEL (REEcovery) et Labex R21 (AhpoG) pour développer la récupération des terres rares et de l'or depuis les hyperaccumulateurs.

Je suis responsable d'une tâche dans le projet européen Life-Agromine. Ces projets m'ont permis de suivre trois thèses sur cette thématique (deux ACT, autorisations à co-encadrer des thèses, à 50 %), dont deux soutenues et de nombreux stages de différents niveaux (Tableau 5 et Annexe 2). La dernière thèse s'inscrit dans le cadre d'un partenariat entre l'Université de Lorraine / INRAE et l'Université de Sun Yat Sen (Canton, Chine), dans le contexte du LIA Ecoland (Laboratoire international associé *Ecosystem services provided by contaminated Land).*

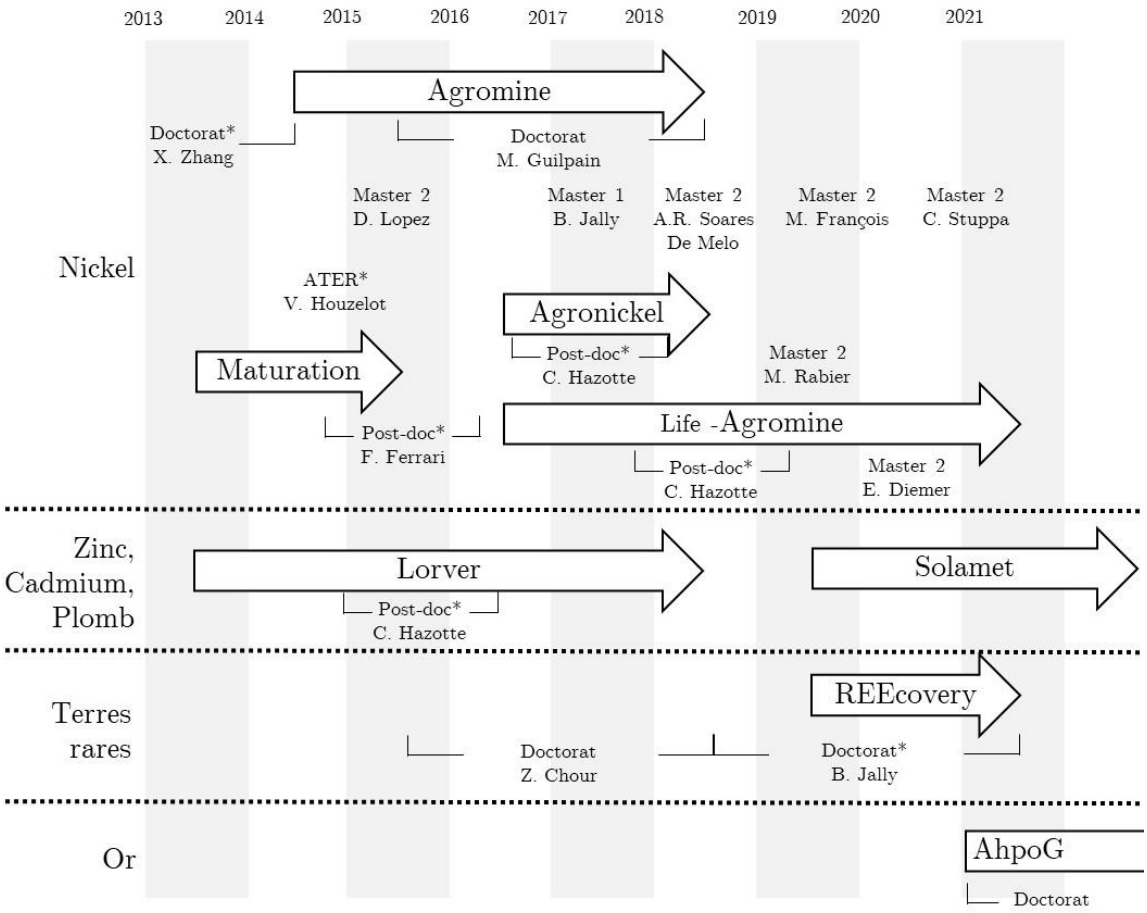

Figure 4 - Chronologie des projets de recherches et des principaux jeunes chercheurs ou étudiants impliqués
(jeunes chercheurs ou étudiants suivis sans encadrement officiel)*

Les projets européens Facce-Surplus Agronickel et Life Agromine ont permis de structurer un réseau à l'échelle du continent. Ainsi, les contacts sont quasi quotidiens avec le CSIC (Saint-Jacques-de-Compostelle, Espagne), EmaTTech (Ioanina, Grèce), BOKU (Vienne, Autriche), l'Université d'Hasselt (Hasselt, Belgique), l'Université Agricole de Tirana (Tirana, Albanie). Ces relations sont fondamentales pour l'approvisionnement en biomasse. A l'échelle française, une collaboration avec le LGC (Laboratoire de Génie Chimique) de Toulouse a permis de travailler sur l'approche thermodynamique de l'agromine.

Tableau 4 - Participation à des projets de recherche

Projets	Nombre	Montant (k€)
Projets internationaux	3	4 200
Projets nationaux	3	666
Projet régionaux	3	3 462
Projets locaux	1	10
Projets industriels d'agromine	2	91
Autres projets industriels	9	49

Tableau 5 - Nombre d'encadrements d'étudiants et de suivis de chercheurs

	Nombre
Doctorat	3
Post-doctorat et ATER	4
M2 et bac+5	6
M1, L3, L2	6

Des collaborations avec des équipes étrangères ont mené au dépôt de projets communs : LEPCRT, Université de Sun Yat Sen (Canton, Chine) (1 projet + 1 partenariat Hubert Curien, PHC) ; School of Chemical Engineering, Université du Queensland (Brisbane, Australie) (3 projets + 1 PHC) ; IRME / URSTM, Université du Québec en Abitibi-Témiscamingue (Rouyn Noranda, Canada) (2 PHC), Université de York (York, Royaume-Uni) (1 projet européen), qui n'ont pour l'instant pas eu de succès.

3.4.3 Projet de valorisation de terre et métaux

[R3-7]

D'autres projets de recherches touchant aux métaux dans les déchets, présents dans les terres, ou à séparer, ont été effectués en grande partie via l'association de transfert du LRGP, Progepi. En particulier, un projet de six mois a permis de dégager des pistes pour la valorisation du molybdène et du zinc, contenu dans les poussières d'aciérie (procédé Waelz). Une expertise a également été faite sur la valorisation des terres excavées du Grand Paris et de la concentration des métaux lourds dans les fines, à la demande de BPI France (Banque publique d'investissement).

Enfin, un travail plus conséquent (de 2013 à 2018) a été mené avec l'ANDRA (l'Agence Nationale des Déchets Radioactifs) pour étudier le comportement lysimétrique des verses de l'Observatoire pérenne de l'environnement (OPE). Le comportement des terres excavées des horizons profonds pour la création du futur centre d'enfouissement des déchets radioactifs à Bure (55), lors de leur stockage en surface a été suivi pendant plusieurs années. La mobilité et la lixiviation des métaux et des inorganiques (sulfates, chlorures *etc.*) ont été comparées à ceux des sols de surface de la région.

Ces travaux ne seront pas décrits dans la suite.

4 Valorisation des travaux de recherche

4.1 Valorisation académique

Les résultats de mes activités de recherche ont été valorisées par des publications et des communications scientifiques. Le Tableau 6 les résume, et l'annexe 1 les détaille. Une étude de scientométrie, réalisée en 2020 par des chercheurs chinois, a montré que j'étais le 8ème contributeur au niveau international dans la thématique de recherche liée à l'agromine [16].

Tableau 6 - Résumé des publications et communications scientifiques

Documents	Code	Nombre
Chapitres de livre	COS	6
Publications dans des revues internationales référencées	ACL	16
Publications dans des actes de congrès internationaux	C-ACTI	7
Publications dans des actes de congrès nationaux	C-ACTN	1
Brevets et enveloppes Soleau	B	1
Conférences invitées	C-INV	2
Communications en congrès internationaux	C-COMI	33
Communications en congrès nationaux	C-COMN	13

4.2 Valorisation industrielle

Les travaux de recherches ont été valorisés par la création en 2016 d'une entreprise issue de l'Université de Lorraine, appelée Econick, dont je suis membre fondateur avec six autres chercheurs [17]. Elle a pour objectif de commercialiser l'agromine. Elle emploie aujourd'hui deux personnes en CDI, deux personnes en CDD et deux stagiaires. En 2019, j'ai obtenu le concours scientifique pour cette entreprise, c'est-à-dire l'autorisation d'exercer une activité rémunérée dans le cadre de la valorisation des travaux de recherche. Le travail sur l'agromine a notamment fait l'objet du dépôt d'une enveloppe Soleau. En partenariat avec l'entreprise de cristal Daum, Econick commercialise le premier objet au monde coloré avec des métaux issus de plantes hyperaccumulatrices (Figure 5).

Figure 5 - Tortue luth en cristal produite par Daum et colorée avec du nickel biosourcé [18]

4.3 Médiation scientifique

De nombreuses communications de vulgarisation ont permis au grand public de connaitre les activités de recherche entreprises. On peut citer, par exemple, un reportage dans le journal télévisé de France 2 [19], un documentaire de 50 min diffusé sur ARTE [20], un paragraphe dans un livre publié chez Actes Sud [PV2], ou la participation à plusieurs *Fêtes de la science*. L'ensemble des actions de médiation scientifique est détaillé dans l'annexe 1.

Chapitre 2

Déchets, environnement et génie des procédés

Chapitre 2 :
Déchets, environnement et génie des procédés

Alors que les problématiques environnementales sont aujourd'hui omniprésentes dans les préoccupations sociétales, de nombreux parcours d'enseignements, ont introduit depuis quelques années des modules pour apporter des notions fondamentales dans ce domaine, en particulier sur le traitement des déchets et sur l'analyse de cycle de vie. Cet enseignement se heurte pourtant encore à deux écueils majeurs : *(i)* une absence de supports pédagogiques pertinents et *(ii)* de nombreuses idées reçues (souvent simplistes, véhiculées par les media) de la part des étudiants, qu'il est parfois difficile de changer.

Ce chapitre a pour objectif de présenter des éléments de réflexion sur l'enseignement de ces modules environnementaux dans des parcours scientifiques, établis après sept ans d'enseignement destiné à différents élèves ingénieurs de l'Université de Lorraine et au Cnam. Il a également pour but de mettre en exergue les interactions entre ces modules environnementaux et le génie des procédés, aussi bien en enseignement qu'en recherche.

Enseignement des modules environnementaux

Module Traitement de déchets (EEIGM, ENSIC)

Module Ecoconception, analyse du cycle de vie (EEIGM)

Module Chimie de l'environnement (Cnam)

1 Déchets : science et pédagogie

1.1 Contexte des filières de traitement des déchets

Les premières loi française [21] et directive européenne [22] spécifiques aux déchets datent de 1975. Outre la définition du déchet et la mise en place du principe pollueur-payeur, elles instaurent l'ANRED (Agence Nationale pour la Récupération et l'Elimination des Déchets) qui deviendra quelques années plus tard l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie). Malgré l'inscription dès l'origine des notions de récupération, recyclage et valorisation, les réglementations qui se succèdent jusque dans les années 2000, voient le déchet

comme une menace pour l'environnement et un problème indirect de santé publique. Se développe alors tout un arsenal réglementaire pour développer des filières de fin de vie limitant les impacts sur l'environnement (incinération, élimination en installation de stockage, transport).

Il faudra attendre la fin de la décennie, et la prise de conscience générale de la finitude de notre planète, pour que le déchet soit véritablement perçu comme une ressource. En particulier, l'Union Européenne (UE) définira sa première liste de matières premières critiques pour son développement économique en 2011 [23].

Aujourd'hui, les nouvelles législations allient généralement les deux volets. Par exemple, la directive cadre de 2008 instaure officiellement, pour l'ensemble des pays membres, les filières REP (à responsabilité élargie du producteur) [24]. Il s'agit d'étendre le principe de « pollueur-payeur » à « producteur-payeur », en responsabilisant producteurs et importateurs d'objets de grande consommation (comme les voitures, les emballages *etc.*) ou dangereux, avec des procédés d'élimination coûteux (comme les médicaments, les fluides frigorigènes *etc.*). L'établissement de ces filières a permis de développer les procédés de recyclage pour des objets particuliers. La récente loi relative « à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire », votée en France en février 2020, quant à elle, allie la protection de l'environnement, particulièrement par rapport aux microplastiques, et la définition de taux de recyclage [1].

1.2 Enseignement du traitement des déchets

1.2.1 Un constat

La création d'un module d'enseignement s'appuie au départ sur les ressources à disposition, à savoir principalement les livres, les encyclopédies, et autres sources documentaires spécifiques au domaine. Dans le cas présent, les sites de l'ADEME [25] et du Ministère de la transition écologique et solidaire [26] sont riches en dossiers sur les déchets. Il ressort de cette expérience que ces ressources ont un caractère pédagogique limité, voire inexistant pour des élèves ingénieurs. En effet, les ressources disponibles sont généralement des recueils de notions réglementaires, et / ou des descriptions de filières déconnectées les unes des autres, et / ou des documents très techniques.

L'apprentissage de la réglementation accompagnée de son lot de tests normalisés est considéré par les étudiants comme inutile et ennuyeux (leurs évaluations des enseignements sont parfois très sévères à ce sujet). Les recueils de lois et normes posent effectivement la question de la pérennité de la connaissance acquise. Cependant, cela fait partie du savoir de base d'un ingénieur opérationnel (ce que nos étudiants ne sont jamais assez, aux yeux des industriels). Un juste milieu doit donc être trouvé et il semble important d'expliquer la philosophie des lois ou directives, pour permettre de comprendre la structuration du monde du traitement des déchets. En particulier, la directive cadre de 2008 est fondamentale pour appréhender la fin de vie en filière « objet » et

pour comprendre qu'il n'existe pas, à proprement parler, de filière de recyclage dans la réglementation.

Le deuxième type de ressources, portant sur des filières spécifiques en décrivant les entrants, les procédés et les sortants, ne sont pas non plus au goût des étudiants. D'aucuns appelleraient cela « une liste à la Prévert », d'autres « un catalogue », mais il ne permet pas d'acquérir une autonomie de décision par rapport aux enjeux d'un cas particulier.

Enfin, le troisième ensemble de documentations, très technique s'adresse généralement à des professionnels. Il ne peut s'agir que d'une source d'illustrations pour la compréhension des étudiants.

1.2.2 D'autres approches

L'apprentissage de la réglementation et du fonctionnement des filières de traitement des déchets ne suffit pas pour mener à bien des missions dans ce domaine. Si l'on cherche à développer les compétences des étudiants, il est indispensable de revenir vers les sciences mobilisées par la fin de vie des matière et matériaux. En effet, les « sciences de l'environnement », ne sont pas à proprement parler un domaine scientifique. Il n'existe d'ailleurs pas de section spécifique du CNU. Il s'agit plutôt d'une « thématique » mobilisant des savoirs pluridisciplinaires (d'aucuns parleraient de « sciences aux interfaces »), appliqués dans des conditions particulières. On pense évidemment particulièrement :

- à la chimie et à la physico-chimie (mécanismes et cinétiques de dégradation, de dépolymérisation, de combustion *etc.*) ;
- à la biologie et particulièrement à la microbiologie (indispensable pour les filières de traitement de la matière organique, comme le compostage ou la méthanisation) ;
- à la mécanique, au génie mécanique (i.e. propriétés des matériaux recyclés).

Les conditions particulières mentionnées plus haut sont des conditions de températures et de pressions retrouvées dans l'environnement, ou dans des filières spécifiques. L'eau est le solvant de l'environnement.

Ainsi, en fonction des syllabus des formations et de la spécialité de l'enseignant, de nombreux contenus peuvent être développés en répondant parfaitement au terme « traitement des déchets ». Ils doivent s'appuyer sur des connaissances solides dans chaque science et doivent montrer l'application dans ce domaine particulier. Ce module en devient presque un cas concret d'application. Il est illusoire de faire l'inverse en prenant un parcours environnement sans vouloir commencer par une discipline fondamentale.

Nous pourrions espérer voir donc des livres pédagogiques intitulés « chimie, biologie ou mécanique pour le traitement des déchets ». Ils décriraient sur les fondamentaux des disciplines avec des exemples (exercices d'applications) adaptés au traitement des déchets. Ils sont aujourd'hui absents des catalogues des éditeurs. On pourrait émettre un bémol sur la chimie, car il existe des ressources pour la chimie de l'environnement. On peut seulement regretter qu'il

s'agisse de livres à destination d'un public plus mature avec très peu de retour vers des sciences fondamentales.

Ainsi, dans le cadre des cours dispensés à l'EEIGM et à l'ENSIC, il est apparu important de revenir à la chimie organique pour aborder la notion d'évaluation des risques d'une molécule organique. Les étudiants ont acquis au préalable lors de leur cursus, un certain nombre de concepts de base (comme sur la polarité de liaison covalente, l'électro-attractivité de certains groupes fonctionnels *etc.*) qui permettent d'être autonome et d'identifier très rapidement le comportement de ces molécules dans l'environnement, simplement par leur structure chimique. Il s'agit alors à l'enseignant de leur apporter les outils de quantification qu'ont développés les « environnementalistes » pour compléter leur savoir et ainsi développer leurs compétences.

Cette approche a amené à orienter et renforcer le cours de traitement des déchets en apportant aux étudiants les outils pour évaluer le risque d'un déchet contenant différents polluants pour l'environnement (et donc plus largement pour la santé humaine). D'autres notions fondamentales ont été introduites dans le cours, directement en lien avec une autre discipline, le génie des procédés.

1.3 Apport du génie des procédés dans l'enseignement du traitement des déchets

Le génie des procédés est une science dans laquelle « ce qui est important, c'est moins ce que l'on regarde que la manière de l'étudier » [27]. En particulier, il se base sur les bilans de matière et d'énergie, qui correspondent à un socle de base pour étudier les phénomènes et processus. Lavoisier, identifié comme chimiste, a sans doute érigé les premières pierres du génie des procédés dans sa célèbre citation retranscrite dans sa version complète :

« *car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération ; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications*. » [28]

Si l'on revient à l'échelle de l'atome (exception faite de quelques cas très particuliers, comme les éléments radioactifs), la conservation de la matière s'applique à toutes les filières de traitement de déchets, que cela soit du recyclage, de l'incinération ou des traitements organiques. La réalisation de bilans de matière et d'énergie est un outil formidable pour la compréhension scientifique des filières et des enjeux du traitement des déchets. L'objectif est de modifier la spéciation et formes chimiques des éléments entrants, pour diminuer les impacts des sortants (particulièrement en termes de toxicité). Le secteur industriel met alors en place différentes stratégies, parmi lesquelles l'oxydation, le changement de phase (de solide à gaz par exemple), ou encore la stabilisation / solidification.

Appréhender les filières de traitement des déchets par ce prisme, permet aux étudiants de modifier profondément leur vision du monde qui les entoure, de construire leur socle scientifique, en évitant de lire dans leurs copies la « disparition » de la matière et de répondre à l'interrogation de la transformation des déchets en « terre » dans les décharges. Il faut dans un premier temps se demander ce qu'est de la « terre » et de mettre en parallèle la composition des déchets. Ce chemin de pensée n'est pas une démarche évidente de prime abord pour des élèves ingénieurs.

L'approche présentée ici s'applique bien évidemment dans ces nouvelles filières développées que sont les filières de recyclage, aussi bien pour les éléments cibles que pour les contaminants présents. Naturellement, ce sont les bilans matières qui sont abordés dans un premier temps, puisque c'est de la valorisation matière et c'est cela qui concentre toute l'attention. Cependant, la même démarche doit être mise en œuvre du côté de l'énergie (contenu énergétique des matériaux, théorie des mélanges *etc.*).

L'inclusion de l'aspect énergétique est une des évolutions à apporter au cours sur le traitement des déchets sur le volet génie des procédés.

Le secteur de traitement des déchets n'est pas encore en lien direct avec les problématiques énergétiques. Il en va pour preuve que la nouvelle loi sur l'« économie circulaire », ne présente aucune occurrence du terme « énergie ». Cependant, il a fortement évolué par rapport à la limitation des ressources, d'un point de vue de la matière.

2 Génie des procédés et économie circulaire

2.1 Economie circulaire

Le terme « économie circulaire » n'a jamais été autant à la mode, même dans le milieu scientifique (Figure 6). Ce concept est maintenant bien défini par l'ADEME, par trois domaines d'action avec sept piliers nécessaires (Tableau 7). Il est observé cependant que le gouvernement développe un arsenal législatif de façon plus restreinte. Dans la dernière loi de 2020, l'économie circulaire concerne les objets de grande consommation et exclut toute notion de biomasse et d'énergie. Pour l'ADEME, la biomasse et les effluents aqueux ou gazeux peuvent être inclus (en particulier dans l'écologie industrielle). Ce terme est donc plus ou moins restrictif en fonction de son utilisateur.

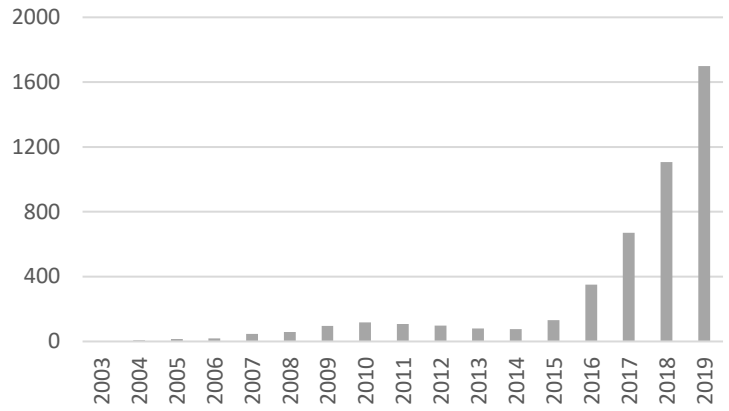

Figure 6 - Nombre de publications recensé par "Web of Science", contenant l'occurence "circular economy"

Tableau 7 - Domaines d'action et piliers de l'économie circulaire définis par l'ADEME [29]

Offre des acteurs économiques	Demande et comportement des consommateurs	Gestion des déchets
Extraction / exploitation et achats durables Eco-conception (produits procédés) Ecologie industrielle et territoriale Economie de la fonctionnalité	Consommation responsable Allongement de la durée d'usage	Recyclage (matière et organique)

Dans son groupe de travail sur l'économie circulaire, mis en place en septembre 2019, l'Académie des Technologies a choisi de se retreindre à l'approche gouvernementale en ne parlant que de déchets solides et en excluant la biomasse. Les premières réunions de travail tendent à montrer que les défis à relever dans ce domaine concernent en particulier :

- le changement complet dans la chaîne de valeur d'un produit. Par exemple, dans le cas d'un bâtiment, le constructeur n'est pas le déconstructeur. Il n'a, à l'heure actuelle, aucun intérêt à faire évoluer ses procédés, car ce n'est pas lui qui supportera les coûts de déconstruction, ou les gains liés à la valorisation des matériaux ;
- le besoin de traçabilité entre producteur et entre génération. Par exemple, la question du passé d'un matériau recyclé servant d'élément de sécurité se posera en cas de défaillance. Pour reprendre l'exemple précédent du bâtiment, il sera nécessaire de connaitre les matériaux utilisés lors de la déconstruction.

Les défis technologiques à court terme identifiés dans ce domaine restent proches de tâches organisationnelles, de logistique, et de modèle économique. Les verrous scientifiques et

particulièrement du génie des procédés ne remontent pas encore à ce niveau. Pourtant cette discipline a de nombreuses opportunités pour faire évoluer les concepts de l'économie circulaire.

2.2 Défis de la recherche dans l'économie circulaire

2.2.1 Objet mouvant

Dans la très grande majorité des cas, les questionnements scientifiques sur l'économie circulaire commencent par la présence d'un déchet, pour lequel il s'agit de trouver des solutions de valorisation. Ainsi, tout part d'un objet d'étude. Or, cet objet est « mouvant ».

Même si les chercheurs essaient de prélever des échantillons représentatifs, il n'en reste pas moins qu'il existe une variabilité importante en fonction de lieu de production et surtout au cours du temps. Un déchet étudié est souvent un cas particulier. Cette évolution rapide de la typologie du déchet est guidée par différent paramètres :

- la législation (réglementation, aides, pénalités) aussi bien au niveau local, gouvernemental ou européen, qui induit une modification des substances contenues dans les déchets ;
- l'évolution technologique, dans les procédés, pouvant modifier considérablement la composition, voire la forme physique d'un déchet. Cette phase est fortement liée au développement de nouveaux procédés et le développement par exemple de la chimie verte ;
- l'évolution de la demande sociétale. La consommation évolue en fonction des nouvelles solutions proposées et de la prise de conscience des citoyens qui induisent de nouvelles productions. Celle-ci est également très fortement en lien avec les modèles économiques, particulièrement avec le développement de solutions qui entrent dans le cadre de l'économie de la fonctionnalité.

Encadrement et suivi d'étudiants sur l'économie circulaire

Projets ATI

- 2019 - 2021 : Evaluation des impacts environnementaux de l'EEIGM.
- 2017 - 2019 : Valorisation de déchets industriels d'une entreprise d'usinage. Société Cabanes Industries.
- 2015 - 2016 : Etude d'un filtre pour les eaux de ruissellement à partir de déchets. Société Colas Est.
- 2014 - 2015 : Etude d'une filière pour la valorisation des fenêtres. Société Caloriver.
- 2013 - 2015 : Etude comparative et évaluation des performances du procédé de tri en vigueur. Société Corepa Derichebourg.

Projet GAIA

- 2019 - 2020 : La déchèterie du futur de la ville Les Forges. Société Sicovad.

Projet matériaux

- 2014 - 2015 : La filière de recyclage des panneaux photovoltaïques.

Projet de recherche et développement ENSIC (collaboration avec l'Académie des Technologies)

- 2019 - 2020 : Etude des procédés de recyclage : systèmes de collecte de déchets existants dans le monde et démarches d'optimisation.
- 2019 - 2020 : Economie circulaire : le recyclage des composites.
- 2019 - 2020 : Economie circulaire et recyclage des batteries des véhicules électriques.

Apprentissage Master SPIEQ

- 2015 - 2017 : Veille règlementaire environnementale et gestion globale des déchets de Novacarb. Société Novacap.

Stage de fin d'étude EEIGM

- 2020 : Développement d'un questionnaire RSE pour l'industrie du textile de luxe. Société DeRigueur.
- 2019 : Intégration de plastique recyclé dans la fabrication de pare-chocs de voiture. Société Plastic Omnium.
- 2018 : Evaluation du recyclage de joints par analyse de cycle de vie. Société Vertech Group.
- 2018 : Analyse du cycle de vie sur un procédé innovant utilisant la lignine oxydée en tant que plastifiant et dispersant. Société Vertech Group.
- 2016 : Mise en place d'un procédé de recyclage de composites. Société Cetim-Cermat.

Apprentissage CNAM filière éco-conception

- 2019 - 2022 : Intégration de pile usagées dans la fonte pour la fabrication de moyeux de camion et recyclage du sable des moules de coulée. Société Fiday Gestion.

Il en résulte souvent, sauf pour quelques cas particuliers, que les gisements stables sont difficiles à trouver et que le monde du déchet est en permanence en régime transitoire. Par conséquent, le temps du déchet n'est souvent pas compatible avec le temps de la recherche et les connaissances acquises peuvent s'avérer être dépassées rapidement.

2.2.2 Objet complexe

Outre son instabilité de composition en fonction du lieu et du temps de production, le déchet est un objet complexe. Il est souvent constitué d'un mélange d'éléments, dont une partie seulement est à valoriser. La présence conjointe de fractions organiques, minérales (souvent mal caractérisées), de facteurs biotiques et abiotiques viennent complexifier les approches scientifiques pour traiter un déchet.

De plus, qu'il s'agisse d'un objet de grande consommation, comme un équipement électrique et électronique ou un déchet industriel, comme une boue issue d'un traitement de surface, les éléments de valeur sont souvent dilués dans une matrice. Ainsi la carte électronique contenant des métaux précieux est emprisonnée dans un agrégat de plastiques (polymères chargés de toutes sortes). Les métaux sont alors concentrés puis séparés pour avoir une seconde vie. Il faut noter que le mélange d'éléments, et particulièrement de métaux, est souvent original et ne correspond pas à ce qu'il est possible de trouver lors de leur extraction dans les minerais. Ainsi, les procédés de séparation établis de longue date ne sont pas adaptés.

Enfin, les questions de stabilité thermodynamique sont fréquemment en jeu. En fonction des cinétiques mise en œuvre, le comportement d'un déchet peut être différent suivant son vieillissement. Ainsi les comparaisons scientifiques sont parfois difficiles, car finalement, il ne s'agit plus du même déchet.

2.2.3 Objet peu rentable

a. *Rentabilité économique*

La rentabilité du traitement d'un déchet peut se voir sous deux angles : l'aspect économique et l'aspect environnemental. Il n'est pas question ici de rentrer en détail sur le premier. De nombreux facteurs entrent en compte pour qu'une filière soit viable économiquement (pour plus de détails sur ces aspects voir [30]). La recherche peut simplement avoir une prise forte sur les coûts liés aux procédés de recyclage. En particulier, les procédés simples (avec peu d'opérations unitaires), automatisés, peu consommateurs de matière et d'énergie, peu producteurs de déchets et peu dangereux ont le plus de chance de diminuer les coûts de traitement. Ils doivent être également robustes pour s'adapter aux variations de compositions des gisements. Pour atteindre cet objectif de simplicité, il faut souvent du temps, des progrès pas à pas, parfois changer de stratégie. Malheureusement, la nécessité de montrer très tôt la rentabilité possible dès la demande de financement pour commencer le projet et très souvent incompatible avec ce temps nécessaire.

b. *Rentabilité environnementale*

La rentabilité environnementale est une exigence absolue lorsque l'on travaille sur les déchets. La valorisation d'un déchet ne doit pas s'accompagner de la création d'impacts plus importants que le gain généré par la substitution de matière première. Comme la rentabilité économique, elle n'est pas forcément immédiate dès le début des recherches, mais doit être atteinte.

Il existe différents moyens d'évaluer un procédé : des calculs développés dans le cadre des principes de la chimie verte permettent une première approche dans le développement de nouvelles voies de synthèse. Il s'agit du facteur d'utilisation atomique UA ou économie d'atomes (Équation 1) et le facteur E (Équation 2) [31].

$$UA\ (\%) = \frac{masse\ du\ produit\ désiré}{\sum masses\ des\ produits}.100 \qquad (1)$$

$$E = \frac{\sum masses\ des\ déchets}{masse\ du\ produit\ désiré} \qquad (2)$$

Plus UA est élevé, plus les atomes introduits par les réactifs servent à former le produit final et plus l'économie d'atomes est importante. Le Tableau 8 donne des ordres de grandeurs pour E, qui montrent que plus le composé produit est complexe, plus la quantité de déchet générée est importante.

Tableau 8 - Ordre de grandeur du facteur E en fonction du secteur d'activité (modifié de [31])

Secteur	Tonnage annuel pour une unité de production	E
Chimie lourde	10^4 - 10^6	1 - 5
Chimie fine	10^2 - 10^4	5 - 50
Chimie pharmaceutique	10 - 10^3	25 - 100

Seule l'analyse de cycle de vie (ACV) permet de quantifier les impacts sur un procédé. Il s'agit d'une analyse multicritère normalisée (14040 à 14044), qui prend en compte différents impacts en fonction des méthodes de calculs (comme le réchauffement climatique, l'épuisement des ressources ou encore l'eutrophisation) pour un système d'étude clairement défini [32]. Une unité fonctionnelle est préalablement explicitée pour permettre la comparaison des impacts entre des procédés, produits ou services, en se basant sur une même fonction. Ainsi, dans le cas de la comparaison de procédés de production d'un composé chimique, elle peut être : « produire un

kilogramme du composé contenant x impuretés, en France, en 2020 ». Cette analyse est intéressante car elle permet de prendre en compte les déplacements de pollution.

L'ACV est indispensable pour pouvoir qualifier un procédé de « vert », c'est-à-dire avec moins d'impacts que ses concurrents. Mais elle est longue, et requiert beaucoup de données et dont certains impacts sont encore mal quantifiés (comme l'érosion des sols, la prise en compte des services écosystémiques *etc.*). Elle se fait *a posteriori*, mais il est possible d'effectuer ensuite des modifications des procédés *in silico*, pour évaluer les améliorations possibles. On parle alors d'éco-conception. L'expérience permet de valider dans un second temps ces changements (d'un point de vue environnemental mais également d'un point de vue technique).

Les caractéristiques des déchets, et particulièrement la dilution des composés d'intérêt, font qu'il est souvent nécessaire d'additionner les opérations d'extraction et de concentrations (et de multiplier les entrants), rendant les procédés peu compétitifs environnementalement. Avec le coût économique, c'est sans doute une des raisons qui freinent le développement du recyclage.

2.3 Apport du génie des procédés dans l'économie circulaire

Une des grandes difficultés intrinsèques de l'économie circulaire est qu'elle part d'un objet, d'un produit fini, ou d'une matière qui est fortement dépendante des conditions de production et d'utilisation. Or le génie des procédés développe des concepts qu'il applique dans un second temps à des objets. Ces approches pourraient paraitre antagonistes mais pourtant au vu des défis scientifiques cités précédemment, le génie des procédés peut permettre de nombreuses avancées dans le traitement des déchets et l'évaluation environnementale des filières. En particulier :

- les défis en termes de concentration, de séparation sont immenses. La conception de nouvelles opérations unitaires de traitement ou l'adaptation des existantes aux objets considérés (matrices multi-élémentaires, alliant matière minérale et organique) est une nécessité ;
- l'intensification des procédés, pour réduire les entrants et déchets sortants, diminuer les temps des opérations et augmenter les rendements joue un rôle majeur dans la viabilité des nouvelles filières ;
- l'évaluation de la sécurité de nouveaux procédés est un élément important. Le dimensionnement des stockages (paramètres d'explosivité, d'inflammabilité), de la propagation des pollutions (dispersion atmosphérique, transport en milieu saturé ou insaturé), sont à prendre en compte pour la mise en œuvre de traitement de déchets ;
- la quantification des émissions (dans un premier temps) et des impacts environnementaux (dans un second) sont désormais incontournables pour concevoir un procédé. Ils se basent sur des bilans de matière et d'énergie, qui sont un socle fondamental du génie des procédés ;

- la montée en échelle des procédés de transformation. Les outils dimensionnels permettent de caractériser les systèmes (particulièrement les transferts) et de conserver les paramètres clés lors du passage du laboratoire à l'industrie.

3 Conclusion

L'enseignement portant sur le traitement des déchets, le recyclage, l'analyse du cycle de vie, l'écoconception, doit reposer sur des savoirs disciplinaires, comme la chimie, la physique, la biologie, et surtout sur le génie des procédés, qui est par nature, une science intégratrice, fondée sur les bilans de matière et d'énergie, les opérations unitaires et la modélisation. Cette discipline est essentielle pour le développement de l'économie circulaire.

De nombreux défis sont à relever en recherche, puisque la valorisation de la matière et de l'énergie contenues dans les déchets pose des questions scientifiques nouvelles, liées à la dilution des matières d'intérêt, à la variabilité des objets *etc.* Ainsi, de nouvelles approches sont à développer. Il est aussi essentiel de croiser les disciplines car les questions relèvent également de l'économie, du droit, et aussi de l'écotoxicologie, de la santé *etc.*

Chapitre 3

Problématique scientifique :
des délaissés
aux sources secondaires de métaux

Chapitre 3 :
Problématique scientifique globale :
des délaissés
aux sources secondaires de métaux

La croissance démographique et l'élévation du niveau de vie induisent une pression croissante sur l'extraction des matières premières. Qu'il s'agisse de métaux, de minéraux, de gravats ou de matériaux biotiques (*e.g.* caoutchouc), ces matières dites « non-énergétiques » sont indispensables pour l'activité humaine [33]. En 2011, l'Union Européenne a publié une première liste de quatorze matières premières critiques (CRMs : raw critical materials), actualisée tous les trois ans. La criticité est définie selon deux critères : l'importance économique et le risque d'approvisionnement. Ce second critère prend en compte les possibilités de substitution du matériau, des filières de recyclage existantes au sein de l'UE et la concentration des pays producteurs (en particulier ceux qui rencontrent des « problèmes de gouvernance »). En 2014, vingt CRMs ont été inscrits sur cette liste, et en 2017, 27 dont le cobalt, le magnésium et les terres rares légères ou lourdes (Figure 7). Ainsi d'année en année, le nombre de matières premières devenant critiques augmente et d'autres métaux pourraient se voir inscrits sur cette liste très prochainement. Une des stratégies pour endiguer ce phénomène est de limiter le risque d'approvisionnement en augmentant la part du recyclage et la récupération des métaux à partir de délaissés sur le territoire européen.

Ce chapitre a pour objectif de décrire les sources métallifères et les stratégies de traitement pour valoriser leur contenu métallique. Parmi ces dernières, l'utilisation de plantes pour l'extraction et la concentration de métaux sera détaillée.

1 Délaissés métallifères

[R1]

Le terme « délaissés » est ici choisi car il a une acception plus large que le terme « déchets ». Ce dernier, généralement employé pour les déchets de grande consommation, comprend les déchets industriels, les sédiments de dragage, les boues d'épuration, les sols pollués par une activité anthropique et les sols naturels (Figure 8). Il existe ainsi une très grande diversité de matrices contenant des métaux, dont la récupération doit être développée pour limiter la criticité d'approvisionnement. De plus, ces métaux présentent souvent un caractère de dangerosité pour l'homme et leur valorisation permet de limiter la toxicité des délaissés une fois traités.

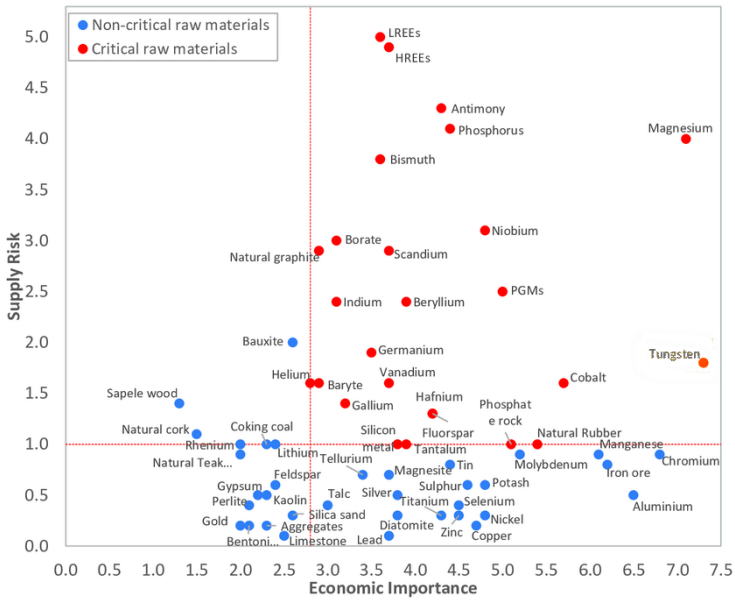

Figure 7 - Criticité des matières premières non-énergétiques pour l'UE (adaptée de [34])

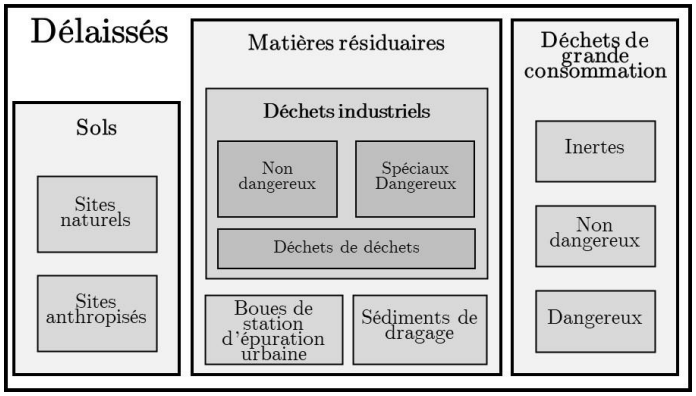

Figure 8 - Les catégories de délaissés métallifères

1.1 Objets

Parmi les déchets de grande consommation, les métaux sous forme métallique sont généralement bien recyclés s'ils sont bien triés [35]. Dans ce cas, les enjeux sont liés à la collecte et à l'organisation des filières de traitement. Le développement de nouveaux biens induit l'apparition de nouveaux travaux de recherche pour concevoir les procédés, comme cela a pu être le cas pour les cartes électroniques et comme c'est actuellement le cas pour les électroaimants et les batteries, en particulier de voiture électrique.

1.2 Déchets industriels

De nombreux déchets industriels contiennent également des métaux. Ils sont classés comme spéciaux (dangereux) en fonction de leur contenu métallique (substances toxiques supérieures à 1 % ou très toxiques à 0,1 %). Il est possible de les classer selon les catégories suivantes (adapté de [36]):

- les déchets solides provenant de l'industrie minière, avec majoritairement des gangues et les stériles miniers (respectivement avant et après traitement) ;
- les déchets solides provenant de l'industrie métallurgique, avec principalement les laitiers provenant de la production de fonte, d'acier et de métaux non-ferreux (Cu, Ni, Pb et Zn), ainsi que les boues rouges, lors de la production de l'alumine, et aussi les poussières des systèmes de traitement de l'air ;
- les déchets provenant de l'industrie de transformation des métaux, comme les scories métalliques et les résidus de traitement de surface ;
- les déchets solides provenant d'installations de production d'énergie, comprenant les cendres de foyers ou les cendres volantes ; l'origine du combustible peut être du charbon ou de la biomasse ;
- les déchets solides provenant de l'industrie chimique, comme les rebus de production, les catalyseurs désactivés, les matières premières qui n'ont pas réagi et les impuretés des matières premières ; ce sont également les solides issus de la fabrication et de la purification du produit, mais aussi les poussières des systèmes de traitement de l'air et les boues provenant du traitement des eaux usées ;
- les déchets solides provenant de l'industrie légère comme l'industrie agro-alimentaire (e.g. sucre, bière), papetière et d'impression, textile (filature, teinture) et de tannerie ;
- les déchets solides provenant du traitement de déchets contenant des métaux (stockage, incinération).

1.3 Sols

Les sols peuvent se définir comme la couche superficielle de la croûte terrestre. De compositions très variées (selon les régions du monde et les climats), ils peuvent être largement modifiés par les activités anthropiques. On parle alors de SUITMA (sols de zones urbaines, industrielles, de trafic, minières et militaires). Ils contiennent une fraction de matière minérale et de matière organique et peuvent être le siège d'une grande biodiversité. Les métaux sont naturellement présents dans les sols, mais en fonction de l'histoire géologique du site (formation, altération), des concentrations élevées peuvent être atteintes, sans pour autant permettre leur exploitation minière. Ils peuvent alors être considérés comme des délaissés. La Figure 9 montre, à titre d'exemple, une cartographie de la concentration en nickel dans les dix premiers centimètres des pâturages en Europe [37]. Outre le fait que ces sols ne sont pas exploités, la concentration en métaux (et particulièrement en métaux lourds) pose des problèmes de toxicité pour la population

qui consomme les produits agricoles issus de ces sols. Des dysfonctionnements sont présents sur l'ensemble de la chaine du vivant, se traduisant généralement par de faibles rendements agricoles pour les terres cultivées.

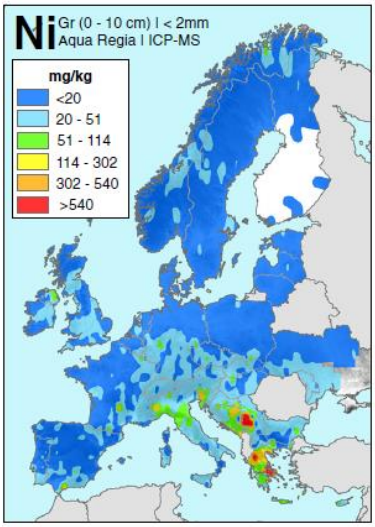

Figure 9 - Cartographie de la concentration en nickel dans les pâturages européens [37]

En plus des sols naturels, d'autres sites sont enrichis en métaux par l'activité humaine. Cette contamination anthropique (qui devient une pollution lorsqu'elle entraîne des dysfonctionnements des écosystèmes) peut avoir plusieurs origines et peut être plus ou moins importante. Ainsi, elle peut provenir d'une activité industrielle présente sur le site (comme la métallurgie, avec l'exemple emblématique de Metaleurop dans le nord de la France et la contamination au plomb), mais également d'une activité agricole. En effet, les engrais minéraux, les amendement calciques et magnésiens peuvent contenir des quantités d'ETM (éléments traces métalliques) importantes. Il en est de même avec l'épandage de déjection animale (avec un cheptel complémenté en microélements) ainsi qu'avec les boues de station d'épuration et cendres d'incinération. Enfin, les sols superficiels s'enrichissent en métaux par dépôt atmosphérique, principalement lié aux activités industrielles (majoritairement Zn, Pb, Ni, Cu, Cd). Ainsi, dans les sols agricoles français, le cadmium provient majoritairement des engrais minéraux, le nickel et le plomb des déjections animales [38].

2 Stratégies de traitement

Il existe deux stratégies de traitement pour tout type de déchets déjà produits : l'élimination ou la valorisation. Cette dernière se décline en trois sous-catégories : la valorisation énergétique, la valorisation matière (autrement appelée « recyclage ») et la valorisation objet (également appelée

« réutilisation »). En ce qui concerne les délaissés métallifères, la valorisation énergétique n'a pas véritablement de sens.

2.1 Élimination

L'élimination est un terme générique : il n'est bien sûr pas possible d'éliminer les métaux, mais il est possible d'éliminer le problème lié aux métaux, principalement en les stockant dans des conditions environnementalement acceptables et dans des structures spécifiques (comme les ISD, Installations de stockage de déchets). Il s'agit d'une voie encore très largement préférée dans le cas de déchets dangereux (plus de 50 % en 2016 [39]) et également dans le cas de sols fortement contaminés (après excavation). Ce choix résulte d'une stratégie économique, et par ailleurs, le traitement des déchets n'est pas le cœur de métier des industriels et est généralement sous-traité.

Dans le cas de sites et sols pollués, l'ensemble des techniques employées pourrait s'apparenter à de l'élimination au regard des métaux. Ils sont stabilisés (modification de la spéciation) ou extraits. Dans ce dernier cas, la terre peut ensuite être valorisée. Il existe plusieurs approches de remédiation : les approches physiques (rinçage et lessivage de sols), chimiques (oxydation chimique, remédiation électrocinétique, lixiviation réactive) ou biologique (avec des microorganismes par biolixiviation ou *via* des plantes par phytoremédiation).

Les paramètres clés sont le contenu total en métal, leur toxicité intrinsèque, également leur stabilité et leur biodisponibilité. La stabilité est généralement évaluée par des tests de lixiviation réalisés dans des conditions normalisées [40], [41]. Cependant ces tests sont parfois très restrictifs : en particulier en raison des solutions de lixiviation imposées par la règlementation et des échelles auxquelles ils sont effectués (très petites par rapport à la situation réelle).

Investissements pour le GISFI

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été financés pour pouvoir acquérir des connaissances scientifiques dans le domaine du traitement des sites et sols pollués et des déchets, et compléter ainsi la gamme d'essais de lixiviation disponible (Figure 10). Des lysimètres intermédiaires (de laboratoire) ont été installés pour étudier le comportement de matrices solides selon les traitements opérés (particulièrement chimiques, introduits sous forme de pluie). Outre le contrôle des conditions opératoires, ils permettent de répéter les expériences. Ceci est plus difficile sur des lysimètres de grandes tailles. Tout comme eux, il est possible de suivre les paramètres physico-chimiques à différentes profondeurs, mais la petite taille peut entrainer des effets de bords importants. Le dispositif de lixiviation normalisé, quant à lui, est un outil indispensable pour évaluer la possibilité de valorisation de certains solides après traitement selon la réglementation en vigueur.

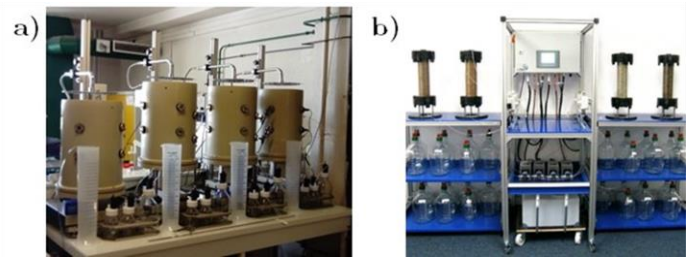

Figure 10 - Photographies de 4 des 12 lysimètres de laboratoires achetés (a) et du dispositif normalisé de lixiviation (b)

2.2 Phytoextraction pour l'élimination des pollutions métalliques

2.2.1 Phytotechnologies

La phytoremédiation consiste en l'utilisation de plantes (et des micro-organismes associés) pour « *contenir, inactiver, dégrader, stabiliser, concentrer, volatiliser ou éliminer les contaminants du sol* » [42]. Parmi les nombreuses techniques, seules deux s'appliquent véritablement aux polluants métalliques : la phytostabilisation et la phytoextraction [43].

La phytostabilisation consiste à installer un couvert végétal limitant, par les interactions métaux racines, les transferts horizontaux (envol de poussière) et verticaux (lessivage ou contamination des êtres vivants) des polluants. Un des projets de recherche emblématique en France sur le sujet est la stabilisation de l'arsenic par un couvert végétal sur le site de l'ancienne mine d'or de Salsigne (Aude) (Projet Phytoperf [44]). La phytoextraction, quant à elle, a pour objectif de

favoriser la translocation des ETM dans les parties aériennes des plantes, après absorption par les racines. L'avantage de cette approche est l'extraction du polluant du sol. En revanche, après récolte de la biomasse, celle-ci doit être traitée. Selon les concentrations, elle peut être considérée comme un déchet dangereux.

Dans les deux cas, la biodisponiblité des ETM est une notion fondamentale. Celle-ci se caractérise comme la capacité d'un polluant à être transféré du compartiment sol vers un organisme vivant (ici une plante). Elle est influencée par de très nombreux paramètres liés à la spéciation du métal dans le sol, à la nature de ce dernier et à l'organisme vivant considéré. Généralement ce transfert se fait *via* la solution du sol, c'est-à-dire que le compartiment aqueux est impliqué. Elle est généralement ainsi évaluée par la mesure des concentrations des métaux dans les lixiviats du sol, en présence d'extractants comme des sels (*e.g.* $CaCl_2$) ou des complexants (*e.g.* DTPA, acide diéthylènetriaminepentaacétique) [45]. La mise en place d'un couvert végétal peut modifier profondément la biodisponibilité des métaux : elle peut largement diminuer *via* les interactions (adsorption / absorption) avec la rhizosphère mais elle peut également augmenter. En effet, les exsudats racinaires (des protéines, des acides carboxyliques *etc.*) peuvent favoriser la mobilité des ETM en les solubilisant dans la solution du sol.

2.2.2 Utilisation de plantes hyperaccumulatrices

Plusieurs types de plantes peuvent être utilisés dans le cas d'une dépollution d'un sol par phytoextraction : des plantes accumulatrices d'ETM ou hyperaccumulatrices. La différence réside majoritairement dans le facteur de translocation (rapport des concentrations en métal dans les parties aériennes par rapport aux parties racinaires) qui est supérieur à un pour les plantes hyperaccumulatrices. Les plantes accumulatrices sont donc choisies par leur capacité à avoir une forte biomasse et un enracinement important [43]. Les hyperaccumulateurs contiennent des concentrations en métaux dans les parties aériennes généralement plus de dix fois plus importantes. Au fur et à mesure de leur découverte, des seuils d'hyperaccumulation ont été définis. Ceux-ci sont fixés relativement arbitrairement mais dépendent de la toxicité et de la disponibilité du métal considéré. Le Tableau 9 rassemble les seuils d'hyperaccumulation des principaux éléments hyperaccumulés.

Ainsi, une plante est considérée hyperaccumulatrice lorsqu'elle contient au moins 0,1 % de nickel (par rapport à la matière sèche). Ce seuil est de 1 ppm (0,0001 %) pour l'or. Les hypernickelophores (hyperaccumulateurs de nickel) sont les plus courants avec 532 espèces identifiées lors du dernier recensement (des herbacées, comme *Odontarrhena chalcidica* et également des ligneux, comme *Rinorea bengalensis*) (Figure 11). Ils sont naturellement présents dans de nombreuses régions du monde (sur zones ultramafiques riches en nickel), aussi bien en zones tempérées que tropicales.

Tableau 9 - Seuils d'hyperaccumulation et nombre de familles et d'espèces de plantes identifiées en fonction du métal considéré (adapté de [46])

Eléments	Seuil (g kg^{-1})	Familles	Espèces
Aluminium (Al)	1	-	-
Arsenic (As)	1	1	5
Cadmium (Cd)	0,1	6	7
Cuivre (Cu)	0,3	20	53
Cobalt (Co)	0,3	18	42
Manganèse (Mn)	10	16	42
Nickel (Ni)	1	52	532
Or (Au)	0,001	-	-
Plomb (Pb)	1	6	8
Terres rares (TR)	1	2	2
Zinc (Zn)	3	9	20

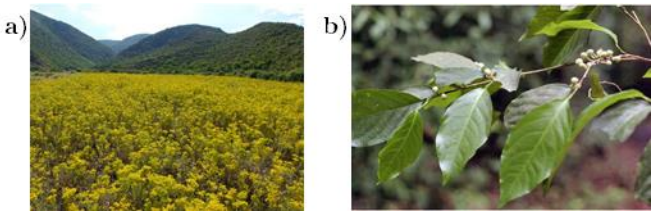

Figure 11 - Photographies d'un champ d'Odontarrhena chalcidica en Albanie (a) et d'une branche de Rinorea bengalensis en Malaisie (b)

Les essais les plus emblématiques de dépollution de sols avec des plantes hyperaccumulatrices ont été réalisés en Chine, sur dix sites contaminés à l'arsenic, avec la fougère *Pteris vittata.* Une part de la pollution à l'arsenic (10 %) a été extraite sur le site de Haunjiang (province du Guangxi) la première année, pour atteindre les normes des sols agricoles après quatre ans [47].

2.2.3 Gestion de la biomasse contaminée

Après récolte, la biomasse riche en métal doit être gérée. Comme la phytoextraction est une technologie de remédiation émergente, les voies de traitement de ce déchet restent encore à explorer. Tout comme pour les déchets industriels, la solution de facilité est le stockage. Cependant les volumes générés peuvent être très rapidement importants et les coûts de traitement élevés. Même s'il ne s'agit que d'un déplacement de pollution, l'incinération apparait alors comme un bon moyen de diminuer le volume, et la masse (de près de 90 %), en concentrant le métal. Cependant, le contrôle des fumées est essentiel car certains métaux (particulièrement Zn,

Cd et Pb) sont volatils aux températures de combustion. Ainsi pour l'arsenic contenu dans *P. vittata*, près de 25 % sont volatilisés à 800 °C [48].

Outre la limitation de la quantité de déchets, la combustion de la biomasse a pour avantage de produire de l'énergie qui peut être exploitée. D'autres voies thermiques sont aujourd'hui envisagées, comme la pyrolyse ou la gazéification, qui produit un biochar plus lourd que les cendres, et des biohuiles valorisables. Un des avantages de cette technologie est le contrôle des températures de combustion, permettant potentiellement de limiter la volatilisation des métaux. Cependant, les réactions impliquant les métaux sont complexes et il a été montré que la volatilisation du zinc et du cadmium des hyperaccumulateurs *Noccaea caerulescens* et *Sedum alfredii,* par exemple, a été favorisée lors de la pyrolyse [49], [50].

Tout comme pour les déchets de la vie courante, cette première approche tend à être supplantée par une vision circulaire. Ainsi, les plantes issues de la phytoextraction, tout comme les délaissés en général, sont des ressources secondaires qu'il est indispensable de valoriser pour contribuer à faire face à la pénurie de métaux.

2.3 Valorisation des délaissés

2.3.1 Pré-traitement et séparation physique

La valorisation des délaissés en matière première secondaire (recyclage) nécessite l'emploi de technologies de séparation. Historiquement transposés du génie minier, de nouveaux procédés évoluent maintenant séparément pour traiter les objets de grande consommation. Il s'agit d'opérations unitaires de séparations par voie sèche ou humide : le criblage (séparation par taille ou par forme), les séparations par densité (aéraulique ou hydraulique) et les séparations magnétique et électrostatique (selon la composition du matériau). Le tri optique (séparation par spectrométrie sur l'ensemble du spectre lumineux) est une nouvelle technologie spécifique aux déchets de grande consommation qui se développe très rapidement dans le monde industriel (tri des bouteilles en PET, séparation du verre de couleur, des plastiques selon le polymère *etc.*). Au préalable, des opérations de prétraitement sont généralement nécessaires, en particulier de réduction de taille (*i.e.* broyage, déchiquetage), pour homogénéiser le lot, ou des préconcentrations comme la flottation.

Dans un second temps, l'approche pour isoler le métal contenu dans les objets de grande consommation et les matières résiduaires (Figure 8) reste très semblable à celle utilisée pour un minerai conventionnel. La composition du gisement secondaire pouvant être bien différente d'une source primaire (en particulier en termes de mélange de métaux et de présence de matière organique), l'assemblage d'opérations unitaires est, en revanche, souvent original.

2.3.2 Pyro- et hydrométallurgie

La métallurgie extractive, à partir de minerai primaire ou secondaire (délaissés) comprend deux voies : la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie. La pyrométallurgie, employée dès l'Antiquité, est un procédé thermique pour purifier et homogénéiser la source de métal (grillage), effectuer des réactions chimiques permettant la séparation (calcination, fusion, électrofusion) et affiner le métal (convertissage, distillation). Elle est, en particulier, utilisée pour isoler les métaux volatils. L'hydrométallurgie s'est développée lors du siècle précédent, car moins coûteuse en énergie (avec des température plus basses) et la possibilité d'avoir des installations de plus petite taille [51]. Elle comprend généralement trois étapes séparées par des opérations de séparation solide / liquide : la lixiviation qui correspond à la mise en solution du métal, la purification des liqueurs en isolant les impuretés ou le métal cible, et la mise en forme du produit sous sa forme commercialisée. Ces dernières années, des installations de biométallurgie ont également vu le jour avec succès [52]. Cette technologie peut être incluse dans l'hydrométallurgie car seul le moyen (*via* des microorganismes) de transférer le métal en solution est différent (avec des liqueurs contenant de la matière organique).

La pyrométallurgie permet de traiter de grandes quantités de déchets. Elle requiert cependant des opérations de formulation (ajout de coke ou de charbon, de chaux *etc.*) et des mises en forme préalables. Ces dernières ont pour objectif d'éviter l'entrainement de matière particulaire dans les fumées par les courants de convection ascendants lors de l'introduction dans les « gueulards ». Les déchets sont généralement compactés (voie sèche), granulés (voix humide) ou frittés (voie thermique). L'ajout de liant (comme la mélasse) est parfois nécessaire.

L'hydrométallurgie, rassemble une grande diversité d'opérations unitaires choisies en fonction de la chimie du système. Outre les différentes conditions de lixiviation, les étapes de purifications peuvent être des cristallisations (formation de solides sans ajout de réactifs, mais par modification des conditions de température, de concentration ou de milieu), des précipitations (formation d'un composé insoluble par ajout d'un réactif), des cémentations (réactions électrochimiques par laquelle un métal dissous passe à l'état solide en jouant avec les potentiels d'oxydoréduction), la fixation sur solide (soit par adsorption sur un matériau à grande surface spécifique ou soit sur une résine portant des groupes fonctionnels chargés ou complexants), l'extraction par solvant ou liquide-liquide (contenant le plus souvent un agent extractant permettant un transfert sélectif), et l'électrodéposition (dépôt d'un métal sur une électrode sous l'action d'un courant électrique). Elles doivent permettre d'obtenir un rendement élevé de récupération avec un haut niveau de pureté, mais génère bien souvent en contrepartie de grandes quantités d'effluents et de déchets qu'il faut traiter.

Les procédés développés pour le traitement de déchets, mais également de minerais sont très fréquemment hybrides. Ils se composent d'opérations de pyrométallurgie et d'hydrométallurgie, cette dernière étant souvent utilisée pour traiter les concentrats produits par la première. Par exemple, le zinc contenu dans des déchets industriel (et particulièrement dans des résidus d'épuration de fumées) est volatilisé dans un four sous formes d'oxydes Waelz (oxydes mixtes

avec du plomb, du cadmium et de l'argent) et récupéré, isolé par hydrométallurgie (*e.g.* les sociétés Recytech et Jgi Hydrometal). Il peut également être valorisé directement par hydrométallurgie (procédé Rezeda). En ce qui concerne les batteries et accumulateurs, certains sont traités exclusivement par pyrométallurgie (*e.g.* société Fiday Gestion), par hydrométallurgie (*e.g.* société EuroDieuze) ou par des procédés mixtes (*e.g.* société Umicore).

3 Agromine : une nouvelle voix de valorisation des délaissés

3.1 Hyperaccumulation, une opération unitaire du génie des procédés

L'utilisation de plantes hyperaccumulatrices peut être vue comme une opération unitaire à part entière du génie des procédés (Figure 12). Le développement de la phytoextraction par les plantes hyperaccumulatrices permet de résoudre en partie l'un des grands défis du génie des procédés face à la valorisation des délaissés (*cf.* chapitre 2) : **la concentration**. En effet, les parties aériennes des plantes sont bien souvent plus concentrées que les délaissés. Les facteurs de bioconcentration sur sol naturel atteignent sans difficulté quatre pour le nickel *O. chalcidica* en Albanie [ACL13] et huit pour les terres rares avec *Dicranopteris linearis* en Chine [C-ACTI2].

L'hyperaccumulateur permet également de résoudre partiellement un second défi qui est **la séparation** des métaux. En effet, certaines plantes sont spécifiques à un métal donné, d'autres à plusieurs. Ces co-accumulations sont parfois originales et sans lien avec celles retrouvées dans les mines par la géochimie. Elles sont liées aux mécanismes de translocation des métaux dans les plantes et il est ainsi possible par exemple de retrouver des terres rares en mélanges avec de l'aluminium.

En revanche, les différents organes des plantes contiennent de nombreux éléments (et particulièrement de métaux) comme Ca (calcium), K (potassium), Na (sodium), Mg (magnésium), Fe (fer), dans des proportions variables. Le chlore, le sulfate et le phosphate sont aussi des composés largement présents dans la biomasse. Ainsi, quelle que soit la plante étudiée, les métaux à valoriser sont à séparer de ces espèces chimiques constitutives.

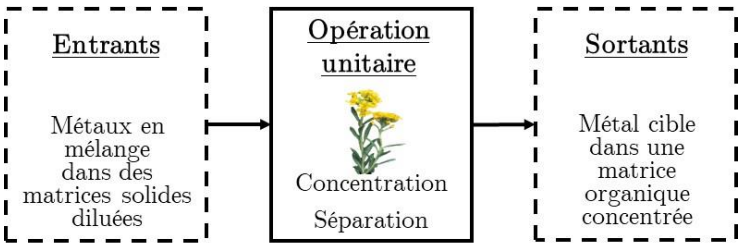

Figure 12 - L'hyperaccumulation, une opération unitaire du génie des procédés

Ce changement de vision de la plante s'est accompagné d'un changement de nom : le terme « Agromine » a été défini pour la première fois par le Professeur J.L. Morel en 2013, en remplacement du terme phytomine [53]. La plante n'est plus le centre de la production de métal mais devient l'une des opérations permettant d'y parvenir. Il s'agit de produire des métaux à partir de délaissés par une filière complète, alliant agronomie et génie des procédés (Figure 13).

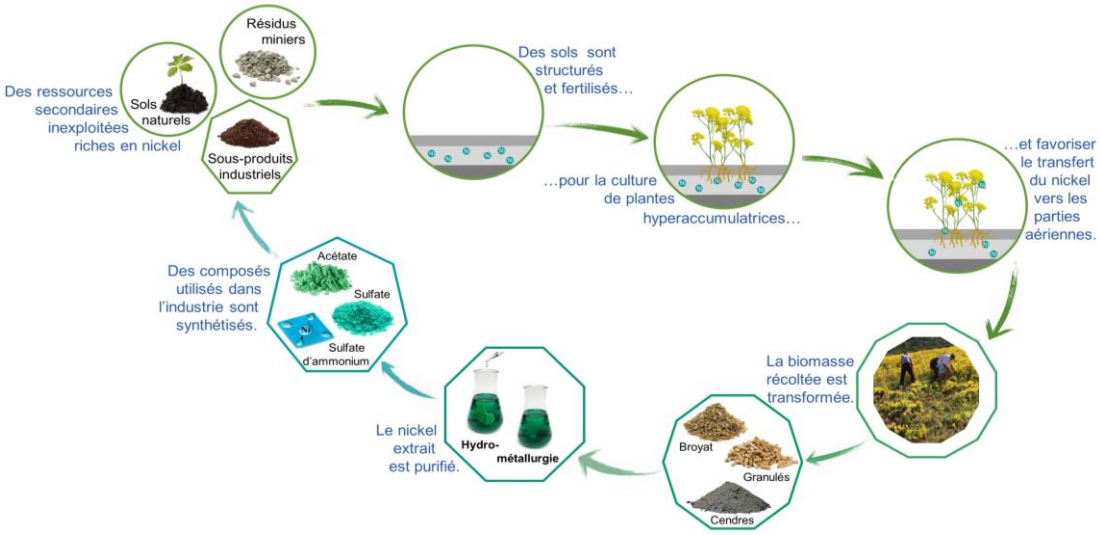

Figure 13 - L'agromine : une filière de l'économie circulaire [PV6]

3.2 Développement de l'agromine

3.2.1 Bref historique

Le concept de phytomine a été introduit pour la première fois par Dr. R. Chaney au début des années 1980 mais ce n'est qu'en 1990 que les premiers essais en champs ont été lancés aux Etats-Unis. En particulier, des expériences malheureuses de phytoextraction du plomb avec *Brassica juncea* (la moutarde), avec adjonction d'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) se sont révélées catastrophiques [53]. En effet, le plomb complexé a migré vers la nappe phréatique et non vers la plante. Cette décennie a été l'occasion de mieux comprendre le comportement d'hyperaccumulateurs de Zn, Cd et Ni et de mettre en place les premières parcelles d'*O. chalcidica* dans l'Oregon à la fin du xx^{e} siècle [53]. Cette thématique de recherche s'est alors développée en Europe avec les travaux des Professeurs Morel et Echevarria du LSE (Laboratoire Sols et Environnement, UL, INRAE, Institut National de Recherche pour l'Agriculture, l'Alimentation et l'Environnement), sur l'agronomie d'*O. chalcidica*, transposés en champ, en Albanie. En 2003, l'équipe de Chaney a effectué des tests de récupération du nickel contenu dans cette plante par pyrométallurgie. Ces essais restent toutefois très peu documentés [54].

La fin des années 2000 a été l'occasion pour deux équipes françaises de développer les premières pistes de valorisation de la biomasse d'hyperaccumulateurs, avec deux approches différentes

mais complémentaires par hydrométallurgie. L'équipe du Professeure M-O Simonnot du LRGP (et collaboration avec l'INRS ETE, Institut National de la Recherche Scientifique, Eau Terre Environnement, Québec, Canada) a choisi d'isoler les métaux sous forme de composés commercialisables et l'équipe du Professeure C. Grison (Centre d'Ecologie Fonctionnelle et Evolutive, CNRS, Université de Montpellier), sous forme de résidus solides servant de catalyseurs pour la chimie organique. Ainsi cette équipe a proposé des protocoles de préparation de catalyseurs à base de nickel, de zinc et de manganèse ou polymétalliques [55]–[57].

En parallèle, les connaissances sur la partie agronomique de l'agromine ont également progressé notablement [58]. Aujourd'hui, les rendements peuvent atteindre près de 300 kg de nickel extrait par hectare et par an [53].

3.2.2 Atouts de l'agromine

Outre le fait de pouvoir concentrer (voire de séparer) les métaux de délaissés, la culture de plantes présente d'autres atouts, par rapport à des procédés chimiques classiques :

- les plantes hyperaccumulatrices absorbent du CO_2 atmosphérique et leur culture peut donc entrer dans le mécanisme de la compensation carbone ;
- la biomasse produite peut également servir de source d'énergie, par combustion ou par d'autres technologies comme la méthanisation (méthane ensuite utilisé sous forme de chaleur ou d'énergie) ;
- en plus des services d'approvisionnement, la mise en place de culture sur des délaissés peut permettre de rendre d'autres services écosystémiques liés, entre autres, à la régulation des écosystèmes (comme la pollinisation, la gestion de l'eau). En particulier, la diminution de la toxicité du sol superficiel de terres agricoles est un véritable atout de cette opération unitaire. Elle génère économiquement de la valeur localement pour les paysans ;
- de façon plus anecdotique, tout produit provenant de plantes possède une image positive lors de la commercialisation des produits. Nous n'entrerons pas dans le détail du bien-fondé de cette image, mais elle est importante et peut permettre de gagner des parts de marché.

En revanche, cette technologie possède des inconvénients, particulièrement sur la durée nécessaire pour l'extraction (généralement une récolte annuelle). Elle n'est pas compétitive sur ce point par rapport à un procédé chimique qui va durer seulement quelques heures. Des rendements saisonniers fluctuants en fonction des aléas climatiques peuvent rendre des investisseurs hésitants. De nombreux problèmes de toxicité pour les délaissées polymétalliques ou trop fortement chargés peuvent également apparaitre. Cependant, l'agromine est globalement capable de concentrer des métaux présents à des niveaux que la métallurgie n'est pas capable d'extraire. Ainsi, les retours d'expérience tendent à montrer qu'il est plus pertinent de traiter par hydrométallurgie un délaissé contenant plus de 1 %. En deçà de ce seuil, l'agromine prend tout

son sens. Des combinaisons de traitements par hydrométallurgie suivis d'agromine semblent pertinentes dans de nombreux cas.

3.2.3 Stratégies de l'agromine

Tout comme pour la valorisation des déchets de grande consommation (en traitant les grands gisements contenant le plus de valeur), des stratégies sont mises en place pour développer les filières d'agromine. Elles s'appuient sur des choix éclairés de délaissés, de plantes et de métaux cibles.

Les délaissés sur lesquels la culture des plantes est testée vont des milieux les plus propices aux plus difficiles, en termes de qualité agronomique (texture de sol, propriétés physiques, compositions agronomiques *etc.*) et de contamination métallique. Ainsi, un sol naturel sera privilégié à un substrat formulé à partir d'un déchet industriel concentré, et un milieu avec un métal dominant, par rapport à une contamination polymétallique.

Les plantes sélectionnées pour l'agromine doivent permettre une extraction importante à l'hectare (souvent choisie comme référence). Cette quantité de métal extraite est liée à la concentration dans les parties aériennes et à la biomasse produite. Ainsi, une plante à forte biomasse pourra parfois être privilégiée à une espèce très fortement hyperaccumulatrice. D'autres paramètres entrent également en compte, comme le nombre de récoltes par an, et l'aptitude à être cultivée (amendements nécessaires, voies de multiplication, traitements phytosanitaires *etc.*).

Les choix des métaux à valoriser s'établit principalement sur la valeur économique du métal. L'observation du marché (London Metal Exchange) peut être une première approche mais n'est certainement pas suffisante. En effet, il faut tenir compte également des dérivés du métal en question (sels, oxydes) dont le prix varie très largement en fonction de l'application et de la pureté nécessaire. La pureté n'est pas toujours simple à appréhender car il peut s'agir d'une quantité minimale du métal à atteindre ou d'un seuil d'impuretés à ne pas dépasser. Enfin, l'histoire, la démarche derrière un produit peut grandement modifier son prix, selon les secteurs d'applications (comme dans l'industrie du luxe) sans réelle relation avec sa valeur. Ainsi des produits provenant de plante, dits « biosourcés » peuvent être plus valorisés dans la société actuelle. En 1999, Anderson *et al.* ont établi une liste fondée sur la quantité nécessaire de biomasse pour avoir un revenu de 500 US $ par hectare (sans prendre en compte les revenus de la combustion) (Équation 3). Très certainement perfectible et à mettre à jour (absence par exemple des terres rares), elle constitue une première bonne approche [59].

$$Pt > Au > Pd > Tl > Ag > Co > U > Sn > Ni > Cd > Cu > Mn > Zn > Pb \quad (3)$$

L'ensemble de ces critères justifie le choix d'étudier en premier lieu le nickel, extrait de sols ultramafiques. Il s'agit de milieux naturels très largement répandus sur la planète, où les

hyperaccumulateurs grandissent spontanément. De plus, le grand nombre de familles d'hyperaccumulateurs de Ni augmente les chances de trouver des espèces avec de bonnes propriétés agronomiques. Enfin, le nickel est un élément avec une certaine valeur, dont les dérivés sont utilisés dans une large gamme d'applications (de l'acier inoxydable produit en grande quantité, jusqu'au colorant pour la verrerie de luxe).

3.3 Valorisation de la biomasse d'hyperaccumulateurs

[COS1 - COS4]

3.3.1 Deux grandes voies

Les procédés de valorisation de la biomasse d'hyperaccumulateurs peuvent se scinder en deux groupes : avec ou sans traitement thermique (Figure 14). Le traitement thermique a l'avantage d'éliminer tout ou partie de la matière organique. Il concentre ainsi le métal, soit dans le résidu solide (dans le cas d'un métal non volatil), soit dans le condensat (pour un volatil), même si aucune expérience de condensation de métaux depuis des hyperaccumulateurs n'a été jusqu'à aujourd'hui clairement testée. Le traitement thermique peut être une pyrolyse ou une combustion. Ainsi, la formation de cendres par combustion permet d'obtenir un bio-minerai minéral très fortement chargé.

La maîtrise du traitement thermique est un point fondamental, car il permet très souvent de gérer le degré d'oxydation du métal cible : une pyrolyse réduit, une combustion oxyde. Le choix de cette étape est stratégique pour la suite du procédé, en fonction de la forme du métal souhaitée. Mais des régimes intermédiaires peuvent apparaitre, diminuant drastiquement les rendements des étapes suivantes.

Il faut également noter, que lors du choix d'une fusion par pyrométallurgie (réduction suivie d'une fusion du métal), l'apport en biomasse, et donc en matière organique, modifie très largement les gaz émis (formation d'HCl, de NOx, de SOx *etc.*). Le traitement des émissions sur une installation n'utilisant que du minerai minéral est alors à adapter. La combustion peut être une étape préalable nécessaire.

L'extraction directe (depuis la biomasse sèche et sans traitement thermique) est une voie séduisante. Elle évite les difficultés liées à la volatilisation des métaux et à la phase de combustion qui peut avoir des impacts environnementaux forts (si elle est mal contrôlée). Elle peut être, de plus, extrêmement simple à mettre en œuvre. En revanche, les étapes suivantes sont difficiles en raison *(i)* de la présence de matière organique, qui modifie profondément les opérations classiques d'hydrométallurgie (interactions possibles entre métaux et molécules organiques) et *(ii)* des milieux dilués engendrés.

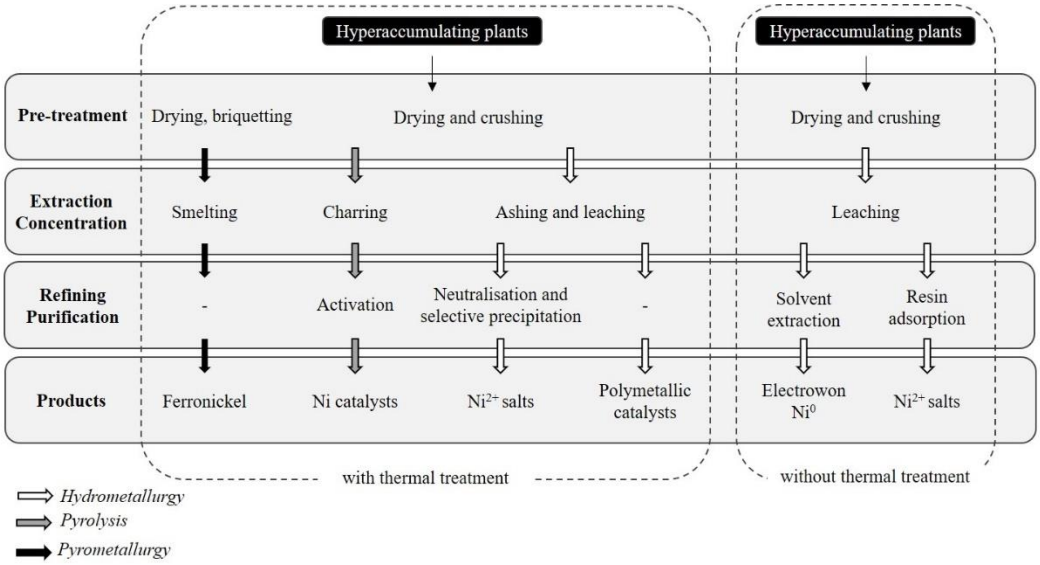

Figure 14 - Les différentes voies de récupération de la biomasse depuis les hyperaccumulateurs de nickel [COS1]

3.3.2 Hydrométallurgie appliquée aux plantes hyperaccumulatrices

a. *A partir des cendres*

Avant le début du travail de recherche engagé, trois types d'opérations avaient été testées pour valoriser le métal contenu dans des cendres d'hyperaccumulateurs : précipitation / cristallisation, adsorption, extraction liquide-liquide.

Il a été démontré qu'il était possible de lixivier le nickel depuis les cendres d'*O. chalcidica* (obtenues à 550 °C), avec de l'acide sulfurique pour produire un sel appelé l'ANSH (sel de Tutton, sulfate double d'ammonium et de nickel hexahydraté) [60]. Après un lavage à l'eau (pour éliminer le potassium), et une lixiviation à chaud (90 °C) pendant deux heures, le lixiviat acide est neutralisé avec de la chaux $Ca(OH)_2$. Le fer est ainsi précipité. Le magnésium est ensuite éliminé par ajout de NaF pour donner MgF_2. La solution purifiée est finalement concentrée et le sel précipité par ajout de sulfate d'ammonium et par diminution de la température. Cette synthèse repose sur la faible solubilité à 0 °C du produit. Ce procédé a fait l'objet d'un dépôt de brevet [61].

La synthèse de catalyseur à base de nickel à l'échelle du laboratoire consiste en une lixiviation à l'acide chlorhydrique de cendres de *Psychotria douarrei* et *Geissois pruinosa* obtenues à 500 °C. Le lixiviat est ensuite dispersé sur de l'argile pour produire un acide de Lewis. Ce dernier s'est montré particulièrement efficace (en comparaison avec $NiCl_2$) pour l'acétylation de l'anisole et pour d'autres réactions organiques [55]. Cette stratégie a également été adoptée pour valoriser le zinc à partir de *Noccaea caerulescens* [62] et le manganèse à partir de *Grevillea exul ssp. rubiginosa* [63].

Au début des années 2000 et avec la découverte des hyperaccumulateurs d'or, des expériences de récupération ont été mises en œuvre. Après combustion et lixiviation des cendres avec HCl, l'or est isolé en phase méthyl-isobutyl-cétone. L'addition de borohydrate de sodium (agent réducteur) induit la formation d'un précipité d'or noir qui est alors chauffé à 800 °C [64].

b. *A partir de la biomasse sèche*

En 2011, l'équipe du LRGP a conçu les premiers procédés permettant de valoriser le nickel directement à partir de plantes séchées. Le nickel a pu être lixivié en condition acide à partir d'*O. chalcidica*, mais aucune précipitation ni électrodéposition n'a pu être obtenue à partir du lixiviat. Une étape supplémentaire d'extraction liquide / liquide avec du Cyanex 272 a été nécessaire pour obtenir du nickel métallique (par électrodéposition) [65].

3.4 Défis scientifiques

Pour la conception et l'optimisation de procédés de récupération des métaux depuis des délaissés, les défis scientifiques généraux à relever consistent à :

- mieux comprendre et modéliser des processus qui gouvernent le comportement d'un composé-cible à l'état de trace dans une matrice complexe ;
- adapter les opérations unitaires de séparation à ces milieux particuliers ;
- établir les règles de dimensionnement et de montée en échelle de ces procédés ;
- développer des méthodes permettant de mieux caractériser l'impact environnemental de ces procédés.

La partie précédente montre qu'à mon arrivée en 2013, des pistes de récupération des métaux depuis les hyperaccumulateurs avaient été développées avec succès. Des questions restaient encore à traiter. Les procédés n'étaient pas encore complètement optimisés, et les rendements restaient difficiles à quantifier en raison des très petites quantités de plantes disponibles. Les expériences étaient effectuées à l'échelle du laboratoire et n'avaient pas encore été évaluées du point de vue environnemental. Il était nécessaire de :

- caractériser les biomasses, les cendres, et en particulier connaître et modéliser (grâce à des calculs thermodynamiques) le comportement des éléments constituant la biomasse (dont le métal cible) lors des combustions. Ce travail est nécessaire pour identifier les éléments jouant un rôle dans les étapes suivantes ;
- isoler le métal cible des autres éléments contenus dans les cendres (Mg, K, Fe, P *etc.*), avec de hauts rendements et des puretés acceptables pour le marché (qu'il faut définir) ;
- développer des procédés hydrométallurgiques robustes, c'est-à-dire qui s'adaptent aux variations de composition liées « au terroir » de la plante, mais également à d'autres espèces d'hyperaccumulateurs.

Le changement d'échelle requiert, quant à lui, des connaissances mécanistiques plus fines, la détermination des phénomènes limitants (cinétiques, énergie d'activation *etc.*), afin d'optimiser chaque opération. Les études granulométriques, de morphologie des solides générés sont également essentielles pour les opérations de filtration, principal verrou de la montée en échelle.

Enfin, dans l'objectif de développer à l'échelle industrielle des procédés à faibles impacts environnementaux, les défis sont les suivants :

- développer une architecture de procédés (une succession d'opérations unitaires) limitant l'utilisation de réactifs et la production de déchets et d'effluents ;
- contrôler et traiter les émissions gazeuses, lors de la combustion de la biomasse ;
- transporter, stocker, transformer les matières premières en toute sécurité ;
- quantifier les impacts environnementaux de la filière par analyse de cycle de vie (en développant de nouveaux indicateurs, particulièrement liés aux impacts du travail du sol).

Ce travail doit comporter une part d'études prédictives, car elles permettent d'agir ensuite sur le système et montrent la bonne compréhension des mécanismes impliqués. Elles sont fondées en particulier sur des simulations d'équilibres thermodynamiques, corroborées par des expériences en laboratoire. Ces dernières s'appuient sur des bilans de matière pour évaluer les rendements de chaque opération unitaire.

Ainsi, les quatre chapitres suivants détaillent les travaux menés dans ce contexte. Le premier a pour objectif d'expliquer les résultats obtenus sur la caractérisation des cendres d'hyperaccumulateur, le second sur les procédés développés à partir de ces cendres. Le troisième fait le point sur les faits marquants de la valorisation des métaux depuis la biomasse sèche et le dernier montre les travaux menés pour faire de l'agromine une réalité industrielle.

Cet ordre de présentation est inhabituel : il est de coutume de publier les résultats métal par métal. Ici, il est choisi de montrer les points communs ou différences liés au type de métal accumulé, pour chaque opération du procédé.

Chapitre 4

Les cendres d'hyperaccumulateur,
un nouveau minerai

Chapitre 4 :
Les cendres d'hyperaccumulateur, un nouveau minerai

1 Introduction

Depuis l'Antiquité, les cendres de plantes ont été utilisées sans transformation par exemple pour apporter du carbonate dans la fabrication de verre [66], [67]. Lavées, elles ont permis la fabrication d'agents desséchants dans la lutte contre les insectes [68], [69]. Les eaux de lavage, quant à elles, ont été utilisées comme ingrédients pour la saponification (fabrication de savons) [70], [71] ou encore, après évaporation comme sel d'alimentation ou thérapeutique [72], [73].

Les cendres d'hyperaccumulateurs représentent un nouveau minerai, riche en un ou plusieurs métaux, et cette matrice reste encore mal connue. Le travail scientifique entrepris a pour objectif de répondre aux questions suivantes : lors de la combustion, les hyperaccumulateurs ont-ils un comportement similaire à celui d'autres biomasses utilisées pour l'énergie ? Quel est le rôle du métal lors de la combustion ? Est-il possible de prédire la composition des cendres à partir de celle de la plante sèche ?

Plus largement, des critères de choix des espèces botaniques pour l'agromine fondés sur la qualité du minerai obtenu, ont été formalisés. Ils sont de trois ordres :

- la quantité de métal cible retrouvée dans les cendres ;
- la composition en chlore, soufre, et azote principalement. Le premier contribue à la corrosion de l'installation de combustion et les deux derniers participent à la formation de gaz à effet de serre (SOx et NOx).

Les études entreprises ont donc eu pour objectif de permettre de sélectionner des hyperaccumulateurs en dehors de tout critère agronomique.

2 Matériels, méthodes et moyens

2.1 Hyperaccumulateurs étudiés

Les plantes étudiées comportent des hyperaccumulateurs de nickel, de terres rares et d'aluminium, et de zinc et de cadmium, herbacés ou ligneux, provenant de régions tempérées ou sub-tropicales (Tableau 10).

Tableau 10 - Espèces d'hyperaccumulateurs étudiées

Eléments	Type	Région	Famille	Nom	Appellation antérieure
Ni	H	Te	*Asteraceae*	*Berkheya coddii*	-
	H	Te	*Brassicaceae*	*Bornmuellera emarginata*	*Leptoplax emarginata*
	H	Te	*Brassicaceae*	*Bornmuellera tymphea*	-
	H	Te	*Brassicaceae*	*Odontarrhena chalcidica*	*Odontarrhena muralis*
				Janka	*Alyssum murale*
	H	Te	*Brassicaceae*	*Alyssum serpyllifolium*	*Alyssum pintodasilvae*
	L	Tr	*Euphorbiaceae*	*Phyllanthus rufuschaneyi*	-
			Phyllanthaceae		
	L	Tr	*Violaceae*	*Rinorea bengalensis*	-
Terres rares	F	Tr	*Gleicheniaceae*	*Dicranopteris linearis*	*Dicranopteris dichotoma*
	H	Te / Tr	*Phytolaccaceae*	*Phytolacca americana*	
Zn - Cd	H	Te	*Brassicaceae*	*Noccaea caerulescens*	*Thlaspi caerulescens*

avec H : herbacée, L : ligneux, Te : tempérée, Tr : tropical, subtropical

Les progrès de la génomique végétale entraînent une remise en cause fréquente de la classification phylogénétique. Ainsi les noms des espèces évoluent et ceux cités dans les articles peuvent ne pas correspondre à ceux retrouvés dans ce document.

2.2 Méthodologie

Une démarche en quatre points a été adoptée sur l'ensemble des travaux effectués :

- analyse de la composition élémentaire des plantes et des cendres (en particulier par ICP-OES, inductively coupled plasma - optical emission spectrometry, et par analyseur CHONS) ;
- mesure thermogravimétrique en microbalance (ATG, analyse thermogravimétrique) et en four ;
- analyse de la composition cristallographique (par DRX, diffraction des rayons X et SEM-EDX, scanning electron microscopy - energy-dispersive X-ray spectroscopy) ;
- modélisation de la composition des cendres (avec le logiciel FactSage).

Cette démarche a été entièrement mise en œuvre pour des hyperaccumulateurs de nickel. La composition des cendres n'a pas encore été modélisée pour les autres métaux.

La détermination de la composition élémentaire de la biomasse a quatre objectifs : *(i)* effectuer les bilans de matières sur les éléments présents dans les plantes, en particulier sur le métal d'intérêt, et ainsi déduire leur comportement lors des opérations mises en œuvre, *(ii)* mesurer la

concentration en éléments d'importance lors des combustions, comme le chlore, le soufre ou l'azote, *(iii)* obtenir les compositions en CHONS pour déterminer les pouvoirs calorifiques, et *(iv)* obtenir des données d'entrée pour réaliser les simulations.

Les analyses thermogravimétriques, quant à elles, permettent de déterminer le comportement de la biomasse lors de la combustion et de choisir les températures idéales de traitement selon la volatilité des métaux.

2.3 Collaborations et moyens

Les résultats présentés dans la suite ont majoritairement été obtenus dans le cadre du projet européen Agronickel et du post-doctorat de C. Hazotte, pour le nickel, du doctorat de Z. Chour pour les terres rares, et du post-doctorat de C. Hazotte dans le cadre du projet LORVER sur *N. caerulescens* (Figure 4). Les recherches ont été effectuées en partenariat avec des membres de l'équipe SAFE, Sécurité - Aérosols - Filtration - Explosions (du LRGP) dont le Professeur O. Dufaud et de l'équipe du Chargé de Recherche L. Cassayre du LGC de Toulouse (Laboratoire de Génie Chimique).

Les plantes ont été obtenues grâce aux collaborations avec les membres du LSE avec les partenaires du projet européen (dont AEEMC, Agro-Environment and Economic Management Center, Tirana, Albanie) et avec les membres du LIA Ecoland (LEPCRT, Provincial Key Lab Environmental Pollution Control and Remediation Technology, Canton, Chine).

3 Comportement des hyperaccumulateurs lors de la combustion

[ACL1-2,4,9 ; C-ACTN1 ; C-COMI18,25 ; C-COMN3,5-6]

3.1 Composition élémentaire de la biomasse

3.1.1 Cas des hyperaccumulateurs de nickel

Le Tableau 11 montre un exemple de caractérisation élémentaire de trois hyperaccumulateurs de nickel (teneur > 0,1 %), herbacés (*Alyssum et Leptoplax,* appelés par la suite *O. chalicidica* et *B. emarginata*) et ligneux (*Rinorea bengalensis*). Les éléments majeurs présents dans les plantes (outre la matière organique, CHONS) sont, par ordre d'importance, K (potassium), Ca (calcium), Si (silicium), Cl (chlore), P (phosphore), S (soufre) et Mg (magnésium). Ces résultats montrent que les compositions peuvent être très différentes d'une plante à l'autre, en fonction de l'espèce.

Tableau 11 - Exemple de caractérisation de la biomasses d'hyperaccumulateurs de nickel [ACL2]

Analytical technique	Element	Elemental composition of dry plant					
		Alyssum		*Leptoplax*		*Rinorea*	
		wt%	σ (%)	wt%	σ (%)	wt%	σ (%)
CHON	C	47.62	0.9	47.36	1.1	49.70	[a]
	H	5.18	0.1	6.25	0.2	6.53	[a]
	O	42.13	1.4	39.31	0.6	34.80	[a]
	N	1.24	0.3	1.68	0.1	1.76	[a]
ICP-AES	Ca	0.79	0.05	0.61	0.06	1.96	0.06
	Fe	0.04	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00
	K	0.87	0.03	1.98	0.23	1.33	0.10
	Mg	0.15	0.01	0.19	0.04	0.59	0.01
	Na	0.05	0.01	0.04	0.01	0.02	0.00
	Ni	**1.06**	0.05	**0.59**	0.17	**1.46**	0.05
	P	0.23	0.01	0.22	0.03	0.09	0.00
	S	0.16	0.01	0.65	0.13	0.30	0.01
	Si	0.21	0.05	0.23	0.05	0.17	0.05
	Zn	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Ion chromatography	Cl	0.26	[a]	0.85	[a]	1.30	[a]
Total before normalization (wt%)		96.6		94.4		94.0	
Moisture content (wt%)		8.94	0.17	8.49	1.71	8.02	[a]
Ash yield (wt%)	550 °C	7.28	0.09	9.23	0.15	11.35	[a]
	815 °C	11.1[b]	[a]	8.6	[a]	9.0	[a]
	900 °C	5.81	0.12	7.87	0.05	–	[a]

[a] Standard deviation is not provided when measurement is repeated only once.
[b] The ash yield for *Alyssum* at 815 °C was unexpectedly high and the measurement could not be repeated. This value was discarded in the rest of the article.

La plante plus concentrée en Ni, *R. bengalensis*, contient également le plus de chlore (respectivement 1,46 et 1,3 %). La concentration en chlore est très élevée par rapport à celle d'une biomasse classique (généralement < 0,1 % pour des ligneux [74]). En revanche, elle contient peu de phosphore. Entre les deux herbacées, *O. chalcidica* est optimale car elle contient le plus de nickel, et le moins de chlore et de phosphore.

Les variabilités au sein d'une même espèce restent cependant encore mal identifiées. Elles peuvent être dues au lieu de culture et au type d'amendements reçus (on peut alors parler de terroir), aux individus eux-mêmes, et également à l'organe considéré (cela s'applique surtout pour les arbres avec les écorces, les troncs, les feuilles *etc.*). Une optimisation multicritère, par exemple par analyse en composantes principales, semble maintenant nécessaire pour différencier les traits des espèces, des variations de compositions liées aux modes de cultures.

Ce travail sera effectué dans le cadre du projet européen Life-Agromine. En effet, les mêmes espèces d'hyperaccumulateurs sont cultivées depuis trois ans sur des sols ultramafiques différents (en Espagne, en Autriche, en Grèce, en Albanie) avec des amendements maitrisés.

L'analyse du chlore dans la biomasse est une mesure importante. Un investissement vient d'être fait avec le soutien du GISFI, pour équiper l'analyseur CHONS du LRGP d'une ligne Cl (environ 10 k€).

3.1.2 Cas des hyperaccumulateurs de terres rares

L'hyperaccumulateur étudié dans le cas de l'agromine des terres rares est la fougère *Dicranopteris linearis*. L'analyse élémentaire de plusieurs lots, récoltés sur les stériles miniers de la province chinoise du Jiangxi, a montré la présence de terres rares dans les parties aériennes (jusqu'à 0,39 %), majoritairement des terres rares légères (jusqu'au samarium). Elle a également mis en évidence la forte concentration en aluminium (au-dessus du seuil d'hyperaccumulation de 1 g kg^{-1}) et en silicium (plus de 1,6 %). Pour ce dernier, il s'agit d'une caractéristique connue pour ce type de végétaux [75]. Cette concentration est huit fois plus élevée que dans les hyperaccumulateur de Ni.

Cette quantité de silicium joue un rôle prédominant dans la morphologie des cendres. En effet, cette dernière est amorphe et inerte lors de la lixiviation en milieu acide. Il s'agit là d'un résultat marquant de la thèse de Z. Chour, qui a conduit à adopter une nouvelle stratégie d'analyse, en incluant la mesure du silicium pour tous les échantillons Un investissement dans un appareil de digestion alcaline, permettant de transférer le silicium en phase liquide avant analyse ICP, a permis d'analyser correctement cet élément dans les échantillons. Cet investissement a été fondamental pour pouvoir faire des bilans massiques sur les autres éléments, notamment sur les terres rares.

Le silicium est un paramètre qu'il faut impérativement intégrer dans le développement de procédés pour l'agromine. Aujourd'hui, aucune quantification de la concentration maximale acceptable de cet élément n'a été faite, en vue de développer un procédé de lixiviation des cendres en milieu acide. Cela pourrait faire l'objet d'une étude spécifique.

3.2 Caractéristiques thermiques des hyperaccumulateurs

3.2.1 Pouvoir calorifique et auto-inflammation

Les pouvoirs calorifiques supérieurs et inférieurs (PCS, PCI) d'hyperaccumulateurs herbacés de nickel ont été calculés par des corrélations fondées sur les compositions élémentaires, et mesurés en bombe calorimétrique. Les résultats ont démontré que la relation de Boie était pertinente pour ce type de biomasse (Équation 4) et que les pouvoirs calorifiques étaient inférieurs à ceux du bois, mais similaires à d'autres biomasses utilisées comme combustible (feuilles de gingko ou de peuplier) (PCS et PCI respectivement supérieurs à 16 et 15 MJ kg^{-1}).

$$PCS = 34{,}03\ C + 124{,}31\ H - 9{,}836\ O + 6{,}278\ N + 19{,}09\ S \quad (4)$$

avec C, H, O, N et S, les fractions massiques de ces éléments dans la biomasse sèche

La présence de métal au sein de la biomasse peut modifier la température d'auto-inflammation. En effet, le métal contenu dans les parties aériennes peut jouer un rôle de catalyseur dans la dégradation de la matière organique. Des essais avec *O. chalcidica* contenant différentes concentrations en Ni (0,25 et 0,65 %) ont mis en évidence une baisse de 15 °C de la température initiale de combustion. Ces résultats montrent que le métal influe peu sur les comportements thermiques. Ceci peut être mis en relation avec sa forme chimique dans la biomasse, chélaté sous forme Ni^{+II} [76]. Ce degré d'oxydation n'est certainement pas le plus favorable pour favoriser les réactions catalytiques.

Cette thématique serait à poursuivre avec des hyperaccumulateurs capables de stocker le métal sous forme de nanoparticules (degré 0), comme c'est le cas pour le palladium [77].

3.2.2 Émissions gazeuses d'origine organique

Les émissions gazeuses lors de la combustion des plantes hyperaccumulatrices peuvent avoir trois origines : le squelette carboné qui se dégrade (gaz majeurs), les minéraux qui réagissent (comme le potassium avec le chlore) pour former des composés gazeux, ou les métaux hyperaccumulés qui se volatilisent.

L'étude des gaz majeurs émis dans un four Godbert Greenwald de trois hyperaccumulateurs de nickel (*O. chalcidica*, *B. emarginata* et *B. coddii*) a permis de mettre en évidence que les ratios de monoxyde de carbone sur d'oxyde de carbone (CO / CO_2) sont plus élevés lorsque la quantité de combustible augmente en proportion d'air introduit. Ceci s'explique par une combustion incomplète, mais ces ratios augmentent également lorsque la température du four passe de 550 à 900 °C. Ce résultat s'explique car l'équilibre de Boudouard, correspondant à la réduction du CO_2 en CO par le carbone solide, est déplacé vers la formation de CO lorsque la température atteint 700 °C.

Très peu de différences dans les gaz majeurs générés ont pu être mises en évidence lors de la combustion de ces trois plantes. Seul le ratio CO / CO_2 est supérieur pour *B. coddii*, qui pourrait s'expliquer par une disponibilité plus faible de l'oxygène dans cette plante.

3.2.3 Thermogravimétrie et taux de cendres

L'étude thermogravimétrique des hyperaccumulateurs a permis de faire ressortir des comportements similaires sous air, quel que soit le métal étudié. La Figure 15 montre un exemple de pertes de masses caractéristiques, observées pour l'ensemble des échantillons : *(i)* autour de 100 °C, l'eau s'évapore, *(ii)* entre 150 et 450 °C, l'hémicellulose et la cellulose se dégradent, *(iii)* entre 400 et 550 °C, la matière organique résiduelle est éliminée et *(iv)* entre 650 et 850 °C, les cendres se décarbonatent.

Deux différences majeures apparaissent cependant selon de la biomasse étudiée :

- le taux de cendres : le fort pourcentage de matière résiduelle après calcination est une des caractéristiques des hyperaccumulateurs des métaux non volatils : le métal hyperaccumulé fait augmenter ce taux. Ainsi, il est de 9 % à 815 °C pour *R. bengalensis*, ce qui correspond à une valeur haute pour un ligneux (de 2 à 10 %) [74].
- la perte en métaux volatils : des expériences en four, analysées par ICP, à des températures caractéristiques, prouvent que le cadmium et le zinc se concentrent dans les cendres de *N. caerulescens* jusqu'à 620 °C, température à partir de laquelle le cadmium se volatilise (Figure 16). Du fait des concentrations anormales de métaux dans les parties aériennes, leur volatilisation s'observe en ATG, comme le montre la Figure 15 (perte en masse à 620 °C).

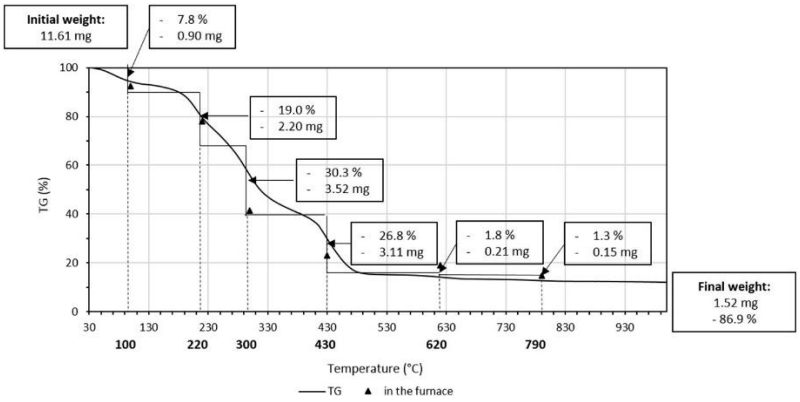

Figure 15 - Profil thermogravimétrique obtenu pour l'hyperaccumulateur de zinc et de cadmium N. caerulescens [ACL9]

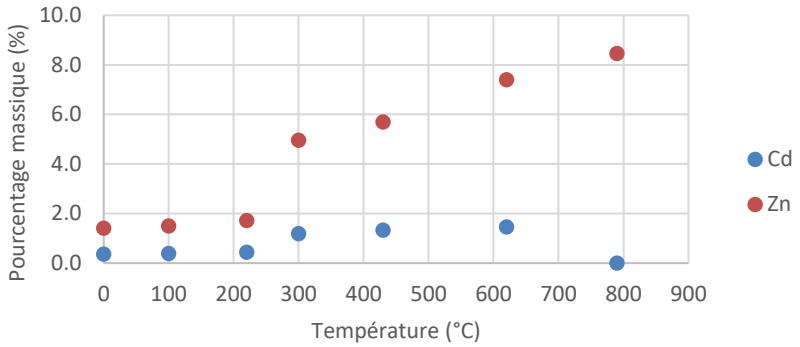

Figure 16 - Pourcentage massique de cadmium et de zinc dans les cendres de N. caerulescens selon la température de combustion

La méthode employée (analyse élémentaire et profil thermogravimétrique) constitue un premier guide pour le choix des températures de combustion pour un procédé d'agromine. Cependant, dans le cas des métaux volatils, le changement d'échelle est un défi majeur, à plusieurs titres :

- pour un procédé hydrométallurgique, le choix d'une température suffisamment basse pour éviter la volatilisation des métaux empêche la récupération d'énergie et donc un des principaux gains (économique et environnemental) de l'agromine ;
- pour un procédé pyrométallurgique, la volatilisation (voire la séparation des métaux) est très fortement liée aux conditions opératoires. Les expériences effectuées sur les plantes de la famille des *Sedum* donnent des résultats parfois contradictoires, en raison de conditions souvent peu comparables [COS2]. La production de cendres volantes et l'adsorption des métaux sur ces solides peuvent fausser les interprétations. La production en grande quantité de biomasse et la mise en place d'essais avec des lots conséquents est certainement la seule solution pour établir des bilans de matière corrects et donc de tirer des conclusions valides.

4 Caractérisation des cendres de plantes hyperaccumulatrices

[ACL2,10 ; C-COMI15,17 ; COMI3]

4.1 Granulométrie des cendres

La granulométrie est un paramètre important dans le traitement de minerais : *(i)* le broyage jusqu'à la maille de libération est souvent une étape indispensable pour que le minéral à lixivier puisse être en contact avec le lixiviant, et *(ii)* du point de vue du procédé, plus la granulométrie est fine, plus les surfaces d'échanges sont importantes (accélérant les cinétiques en favorisant les transferts).

Différentes analyses granulométriques ont été effectuées sur les cendres d'hyperaccumulateurs. Il n'a pas été constaté de différence majeure. La Figure 17 propose une distribution caractéristique, pour l'hyperaccumulateur *O. chalcidica*. Le diamètre moyen (d0,5) est inférieur à 100 µm, avec une distribution monomodale. C'est une faible granulométrie en comparaison à des minerais de l'industrie métallurgique extractive, qu'il est très difficile de modifier. C'est un atout pour les transferts de masse ; en revanche, cela pose des problèmes d'empoussièrement lors des manipulations et également de mouillabilité, lors de l'introduction dans une solution.

4.2 Caractérisation des phases cristallines

L'analyse élémentaire des cendres permet d'établir des bilans de matière sur les métaux lors de la combustion. Ainsi, il a pu être prouvé que le nickel et les terres rares restaient en phase solide jusqu'à 900 °C. Cependant cette seule analyse ne suffit pas, elle doit être accompagnée de l'étude des phases cristallines. Cette étude a prouvé, en particulier, le caractère amorphe des cendres de fougère *D. linearis*. Elle a été accomplie plusieurs fois pour les hyperaccumulateurs de nickel : des résultats préliminaires sur *O. chalcidica* ont permis de mettre en évidence le caractère cristallisé des cendres, de confirmer la disparition des carbonates lorsque la plante est brûlée à 900 °C, et d'identifier les phases principales en présence.

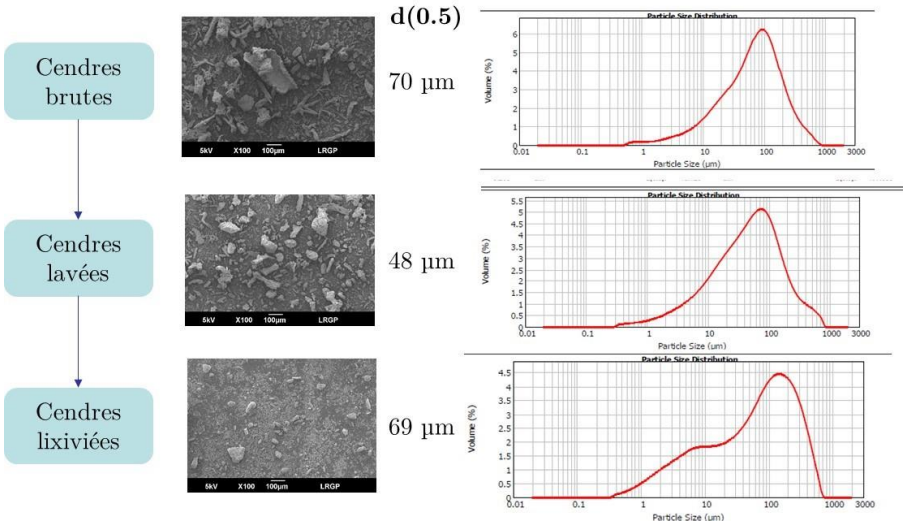

Figure 17 - Évolution morphologique des cendres de l'hyperaccumulateur O. chalcidica au cours du procédé de récupération du Ni

Une étude plus complète a alors été entreprise sur trois hyperaccumulateurs de nickel : *O. chalcidica*, *B. emarginata* et *R. bengalensis*, à deux température différentes (550 et 900 °C). Alors que l'hydroxyapatite ($Ca_5HO_{13}P_3$) est identifiée dans tous les cas, les phases contenant le magnésium, le potassium et le silicium sont différentes (et ceci est d'autant plus vrai pour le

ligneux). Le silicium est impliqué dans différents silicates ($Ca_3MgSi_2O_8$, $CaMgSi_2O_6$, Ca_2SiO_4, Mg_2SiO_4). Le chlore est absent de toutes les phases cristallisées à 900 °C. Un des résultats majeurs de ce travail est l'identification du nickel sous forme exclusive NiO, qui peut être mélangé avec MgO pour former des solutions solides (Ni,Mg)O. Les analyses SEM-EDX confirment les analyses DRX (Figure 18).

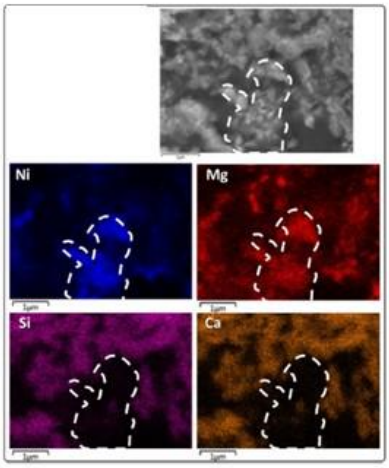

Figure 18 - Analyse SEM-EDX des cendres de feuilles de R. bengalensis brûlées à 900 °C [ACL2]

5 Approche thermodynamique de la combustion des hyperaccumulateurs

Une approche thermodynamique de la combustion des trois hyperaccumulateurs a été mise en œuvre par l'équipe du Dr. L. Cassayre avec le logiciel FactSage (version 7.2), afin de répondre à deux questions scientifiques :

- est-il possible de prédire la composition des cendres d'hyperaccumulateurs en connaissant la composition de la biomasse ? Il s'agit d'un enjeu fort pour le développement de l'agromine car les cendres est un intermédiaire important pour produire du métal biosourcé ;
- quels sont les gaz inorganiques produits théoriquement lors de la combustion des hyperaccumulateurs ? Il s'agit là d'une donnée essentielle pour mettre en œuvre l'agromine et pour prévoir des installations adéquates (en termes de corrosion et de traitement des gaz). L'analyse expérimentales des gaz est difficile à réaliser, car les quantités sont faibles, et les régimes stationnaires ne sont pas atteints lors de la combustion de petits échantillons.

5.1 Prédiction du taux de cendres et de la composition

L'approche thermodynamique a été utilisée dans un premier temps pour déterminer le taux de cendres. Il est important de connaître ce taux puisque, dans le cas d'un développement industriel, il s'agit de la quantité de matière première à traiter. Comme le montre la Figure 19 dans le cas de *R. bengalensis*, les simulations modélisent bien le comportement de la masse résiduelle sur l'ensemble de l'intervalle de température. En revanche, il existe toujours un décalage, avec une minoration d'environ 2 % pour les trois plantes.

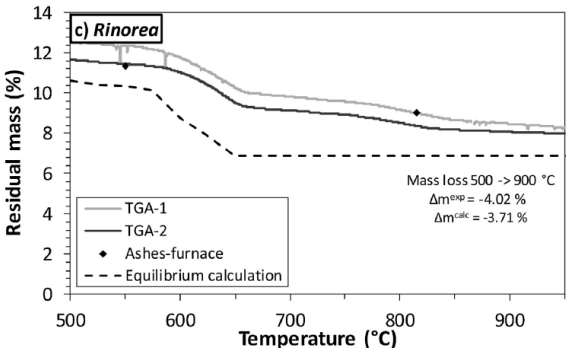

Figure 19 - Simulation de la masse résiduelle lors de la combustion de R. bengalensis et comparaison avec les valeurs expérimentales [ACL2]

En ce qui concerne la composition cristallographique des cendres, une bonne correspondance entre les simulations et les analyses DRX a été obtenue. La formation de l'ensemble des phases majeures et mineures identifiées sur les diffractogrammes a été prédite par les calculs d'équilibre. De plus, la plupart des phases majeures identifiées expérimentalement correspondent à des phases représentant plus de 15 % du solide lors des calculs. La seule limitation semble être sur la présence intense de carbonate de calcium ($CaCO_3$) dans les cendres d'O. *chalcidica*, non prévue par le calcul (en raison de sa décomposition en CaO et CO_2).

5.2 Simulation de la volatilisation des inorganiques

L'approche thermodynamique permet d'évaluer les composés inorganiques volatilisés lors de la combustion. La démarche se déroule en trois étapes : *(i)* valider le modèle établi en comparant les prédictions de composition des inorganiques dans les cendres, *(ii)* déterminer les gaz émis et *(iii)* « jouer avec le modèle » afin d'en tirer les paramètres importants.

Comme le prouve la Figure 20a, les simulations correspondent aux concentrations d'inorganiques retrouvées dans les cendres. Les éléments Zn, Ni, Fe, Ca, P, Si, Mg restent en phase solide, alors que K, Na et Cl se volatilisent, dès 550 °C pour les deux premiers. Le modèle est donc pertinent.

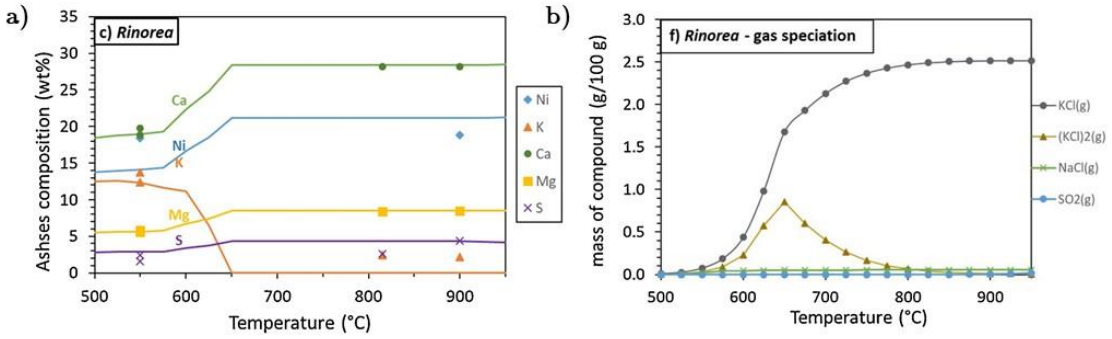

Figure 20 - Simulations du comportement des éléments de R. bengalensis lors de sa combustion en fonction de la température : composition des cendres et comparaison avec l'expérience (a), masse de gaz liés aux inorganiques émise (b) [ACL2]

Pour les trois hyperaccumulateurs, des différences majeures de comportement sont observées (comme par exemple sur la Figure 20b) :

- la volatilisation du potassium à 900 °C atteint respectivement 100, 41,9 et 43,1 % pour *R. bengalensis*, *O. chalcidica* et *B. emarginata*, et se fait majoritairement sous forme de KCl(g) et de son dimère $(KCl)_2$(g) ;
- le sodium se volatilise presque complètement pour *R. bengalensis* et *B. emarginata* sous forme NaCl(g), alors que c'est très marginal pour *O. chalcidica* ;
- de l'acide chlorhydrique HCl(g) se forme dès 500 °C (sauf pour *O. chalcidica*). Le chlore se volatilise complètement à des températures plus élevées (mais différentes) pour l'ensemble des plantes sous forme HCl(g), NaCl(g) et KCl(g) ;
- le soufre, quant à lui, reste en phase condensée sous formes K_2SO_4 et $CaSO_4$, mais une petite fraction est émise au-dessus de 800 °C en SO_2(g).

Les observations sur les gaz émis sont en accord avec celles de la littérature [78], [79]. Il y est indiqué qu'un rapport molaire Si/K élevé (> 2,5) entraine une diminution de la volatilisation du potassium, en raison de la formation de silicates. Cependant dans le cas présent, les rapports sont trop faibles (< 0,4) pour pouvoir l'anticiper. Les valeurs typiques de volatilisation de K sont entre 10 et 30 %, ce que l'on retrouve pour *O. chalcidica* et *B. emarginata*. Un des résultats marquant de cette étude est la très forte perte de K pour *R. bengalensis*. Elle peut très certainement être attribuée au faible rapport molaire K/Cl (< 1), alors qu'il est supérieur à deux pour les deux autres plantes. Ainsi la mesure de ce ratio est un indicateur intéressant pour évaluer la quantité de potassium retrouvé dans les cendres. Cette information est importante pour le procédé hydrométallurgique car le potassium peut être valorisé en sous-produit, s'il reste dans les cendres.

La formation des carbonates n'est pas encore bien prédite par le modèle. Cela provient sans doute du système $CaO–MgO–K_2O$, qui restait mal décrit dans les bases de données jusqu'à récemment. Une nouvelle version est maintenant disponible. Les travaux vont donc pouvoir se prolonger, afin d'améliorer la prédiction et de la déployer pour d'autres hyperaccumulateurs, en particulier pour ceux accumulant les terres rares.

6 Conclusion

Les études menées sur la combustion des hyperaccumulateurs permettent de répondre en partie aux questions posées : les hyperaccumulateurs ont des comportements similaires à toute biomasse (comme le pouvoir calorifique, les gaz émis lors de la combustion, qu'il est possible de prédire). Cependant, ils ont quelques particularités de composition, en dehors du métal accumulé, qui n'en font pas des combustibles optimaux, en particulier en raison de la richesse en chlore. La forte concentration en métal ne semble pas avoir d'impact significatif sur le comportement de la biomasse lors de sa combustion. Le nickel est localisé dans une phase cristallographique isolée.

Ce travail a permis d'obtenir des données sur de nouvelles plantes qui n'étaient jusqu'alors pas envisagées comme combustibles.

Chapitre 5

Récupération des métaux
depuis les cendres

Chapitre 5 :
Récupération des métaux depuis les cendres

1 Introduction

Une fois les hyperaccumulateurs brûlés et leurs cendres caractérisées, des procédés de récupération peuvent être conçus et testés. Plusieurs stratégies peuvent être mises en place, comme dans l'industrie métallurgique extractive : préparer des concentrés (« liqueurs ») riches en métal, qui sont ensuite raffinés par des procédés existants ou aller jusqu'au produit final. Cette dernière option a été privilégiée dans le cas du nickel, et a été choisie dans le cas du cadmium et du zinc. En revanche, pour les terres rares en mélange, il a été décidé de proposer des concentrés, qui seraient ensuite séparés par des procédés existants, comme l'extraction liquide-liquide bien établie de Solvay - La Rochelle [80].

Les travaux menés ont eu pour objectifs de répondre aux deux questions suivantes :

- est-il possible de concevoir des procédés capables de concentrer et / ou d'isoler le métal cible depuis les cendres d'hyperaccumulateurs ?
- quel sont les mécanismes qui régissent les transferts de matière ? Cette compréhension permet alors de choisir des conditions opératoires optimales en laboratoire pour atteindre de haut rendements et puretés du produit final.

2 Matériels, méthodes et moyens

2.1 Méthodologie

Les réactions mises en jeu sont propres à chaque métal étudié, en revanche, les opérations unitaires sont souvent similaires. Comme le montre la Figure 21, les deux voies privilégiées jusqu'à présent sont la précipitation sélective et l'adsorption sur résine. D'autre opérations pourraient être mises en œuvre comme l'extraction liquide / liquide. Au préalable, les cendres sont généralement lavées, pour éliminer une partie importante de la salinité (dont le potassium) et pour diminuer l'alcalinité (pH aux alentours de 13). Elles sont ensuite lixiviées pour transférer le métal en phase liquide. Cette opération requiert souvent des conditions chimiques assez fortes.

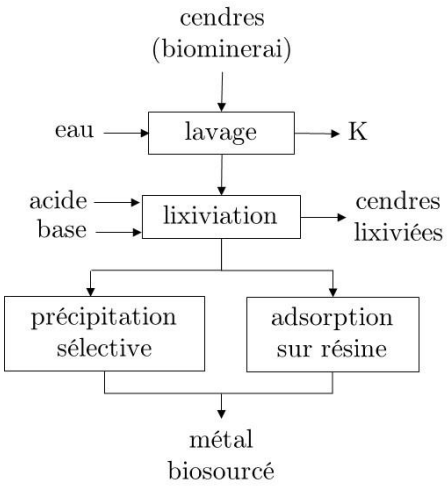

Figure 21 - Démarche générale mise en œuvre pour la récupération d'un métal par hydrométallurgie depuis les cendres d'hyperaccumulateurs

Ainsi, le procédé de production de l'ANSH *(cf.* chapitre 3 partie 3.3.2), développé au début des années 2010 a été optimisé. L'utilisation de plans d'expérience (logiciel DesignExpert) permet d'évaluer l'influence des paramètres opératoires sur les procédés. Puis la démarche a été élargie vers d'autres métaux, dont le cadmium et les terres rares.

2.2 Collaborations et moyens

Les travaux décrits dans la suite ont été effectués dans le cadre des doctorats de X. Zhang, de M. Guilpain (ANR Agromine), de l'ATER de V. Houzelot, et des stages de M. François, A.R. Soares De Melo et de B. Jally, pour le nickel. La plante *O. chalcidica* a fait l'objet de l'essentiel des études. C. Hazotte (post-doctorat sur le projet LORVER) a développé le procédé de récupération du cadmium et du zinc sur *N. caerulescens*, et les doctorants Z. Chour et B. Jally (projet REEcovery) des terres rares sur *D. linearis*.

Dans le cadre du travail sur les terres rares, une collaboration a été établie avec le centre de recherche et d'innovation de Solvay (Dr. D. Horbez), afin de définir les prescriptions optimales des concentrés produits.

3 Procédé ANSH sur les hyperaccumulateurs de nickel

[ACL8,10,12 ; C-ACTI1,5 ; C-COM7,8]

3.1 Mécanisme de lixiviation des cendres d'*O. chalcidica*

Dans un premier temps, une étude mécanistique de la lixiviation en milieu acide (H_2SO_4, 2 M, 90 °C, S/L de 10 %) a été entreprise sur les cendres d'*O. chalcidica*. D'une part, le modèle du cœur rétrécissant a été choisi [81]. Il consiste à considérer que la taille du grain de cendre ne diminue pas au fur et à mesure de la lixiviation, mais que le front acide se déplace depuis la surface du grain vers le cœur. Les résultats de l'évolution granulométrique (Figure 17) confirment la pertinence de cette approche, puisque le diamètre moyen d'une grande partie des particules n'est pas modifié (en partie en raison de la précipitation du sulfate de calcium concomitante à la lixiviation en milieu sulfurique). D'autre part, l'hypothèse que la réaction de lixiviation est du premier ordre a été faite. Ainsi, le transfert du nickel en solution peut être décrit en cinq étapes (Figure 22) :

- 1 : diffusion du réactif (H^+) de la solution vers la surface de la particule (par la couche limite) ;
- 2 : diffusion du réactif de la surface de la particule vers le cœur réactif ;
- 3 : réaction à la surface du cœur ;
- 4 : diffusion du produit (Ni^{2+}) du cœur vers la surface de la particule ;
- 5 : diffusion du produit de la surface de la particule vers la solution (par la couche limite).

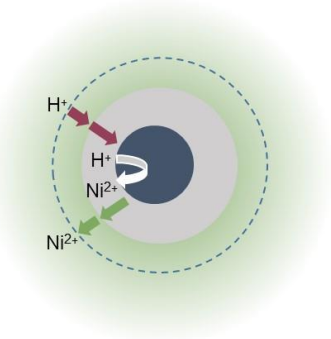

Figure 22 - Schéma mécanistique des différentes phases de transfert lors de la lixiviation des cendres d'hyperaccumulateurs

Si la lixiviation était gouvernée par la diffusion externe à travers la couche limite de liquide (étapes 1 et 5), la fraction de nickel lixivié X varierait linéairement en fonction du temps

(Équation 5). Si elle était contrôlée par la diffusion dans le grain (étapes 2 et 4), l'Équation 6 serait vérifiée et si elle l'était par la réaction (étape 3), elle obéirait à l'Équation 7.

Ainsi, l'étude cinétique de la lixiviation à plusieurs température a montré que cette opération est gouvernée par la diffusion des réactifs et des produits dans les cendres (étapes 2 et 4). Pour diminuer le temps de réaction, il faudrait donc soit diminuer la granulométrie (ce qui est difficile, car elle est déjà petite), soit éviter la précipitation de sulfate de calcium. Cette dernière solution pourrait en partie augmenter la vitesse de lixiviation mais change trop radicalement le procédé dans son ensemble.

$$X = \left(\frac{3k_l C_l}{\rho R_0}\right)\mathrm{t} = k_{d,l}t \qquad (5)$$

avec X la fraction de nickel lixivié, C_l sa concentration dans la phase liquide (kg m^{-3}), ρ la masse volumique des cendres (kg m^{-3}), R_0 le rayon initial des grains (m), k_l le coefficient de transfert de matière dans le liquide (m s^{-1}) et $k_{d,l}$ la constante de vitesse apparente de diffusion dans la couche limite (s^{-1})

$$1 - 3(1-X)^{\frac{2}{3}} + 2(1-X) = \left(\frac{6DC_l}{\rho {R_0}^2}\right)\mathrm{t} = k_{d,s}t \qquad (6)$$

avec X la fraction de nickel lixivié, C_l sa concentration dans la phase liquide (kg m^{-3}), ρ la masse volumique des cendres (kg m^{-3}), R_0 le rayon initial des grains (m), D le coefficient de diffusion effectif (m^2 s^{-1})et $k_{d,s}$ la constante de vitesse apparente de diffusion interne (s^{-1})

$$1 - (1-X)^{\frac{1}{3}} = \left(\frac{k_r C_l}{\rho R_0}\right)\mathrm{t} = k_{r,s}t \qquad (7)$$

avec X la fraction de nickel lixivié, C_l sa concentration dans la phase liquide (kg m^{-3}), ρ la masse volumique des cendres (kg m^{-3}), R_0 le rayon initial des grains (m), k_r la constante de vitesse de la réaction chimique intrinsèque (m s^{-1}) et $k_{r,s}$ la constante de vitesse apparente de la réaction de surface (s^{-1})

Une énergie d'activation apparente de la lixiviation a également été déterminée. Elle est de l'ordre de 60 kJ mol^{-1}, c'est-à-dire très similaire à celle des minerais latéritiques de nickel [82].

3.2 Optimisation de la lixiviation

Un travail exhaustif sur la lixiviation des cendres d'*O. chalcidica* a permis de montrer que :

- la température de combustion n'a pas d'influence sur les cinétiques ni sur les rendements de lixiviation du nickel ;
- la vitesse d'agitation n'a pas d'influence sur les cinétiques (corroborant les observations précédentes de l'étude mécanistique) ;

- K, P sont extraits en quelques minutes (ils sont associés dans $KCaPO_4$), suivis de Mg, Fe et Mn. Ni est beaucoup plus long à extraire et est lixivié à 50 % en 1 h. Le calcium, quant à lui, reprécipite sous forme de sulfate de calcium dont la solubilité est très faible dans le milieu (moins de 3 % est lixivié) ;
- la température de lixiviation joue un rôle très important sur l'extraction du nickel, avec moins de 20 % lixivié à 60 °C après 1 h. Le magnésium est également concerné. Ceci est logique au regard de la forme d'oxyde mixte (Ni, Mg)O présent dans les cendres ;
- il en est de même pour la concentration en acide sulfurique. Elle permet de passer de 50 à 60 % d'extraction en passant de 2 à 5 M.

Un plan d'expérience de type Box-Behnken a permis d'établir une relation pour prédire le taux d'extraction de nickel (Ni en %) en fonction des conditions de température (A en °C), de concentrations d'acide (B en mol L^{-1}) et de temps (C en min) (Équation 8).

$$LnNi = 0,513 + 0,025A + 0,23B + 0,004C + 0,001AB - 0,33B^2 \quad (8)$$

De plus, les paramètres optimaux ont été déterminés pour obtenir une solution de lixiviation la plus riche possible en nickel avec le moins d'impuretés possible (K, Fe, P et Mg). On définit ainsi un degré de « désirabilité ». Les résultats montrent que pour cela, il faut effectuer la lixiviation à 1 M en H_2SO_4 à 64 °C pendant 120 min (Figure 23). Mais alors, seuls 19 % du nickel sont extraits contre plus de 65 % pour les autres éléments. Cette piste est abandonnée, car il est préférable de maximiser le rendement en nickel et de le séparer dans les opérations unitaires suivantes.

3.3 Optimisation des autres opérations

De la même façon que pour la lixiviation, chaque étape du procédé ANSH a été optimisée à l'échelle du laboratoire. En particulier, l'étape de lavage des cendres à l'eau déminéralisée (rapport S / L de 20 %, sous agitation et à température ambiante) a été étudiée et caractérisée. Cette étape est fondamentale pour le procédé, car lors de la

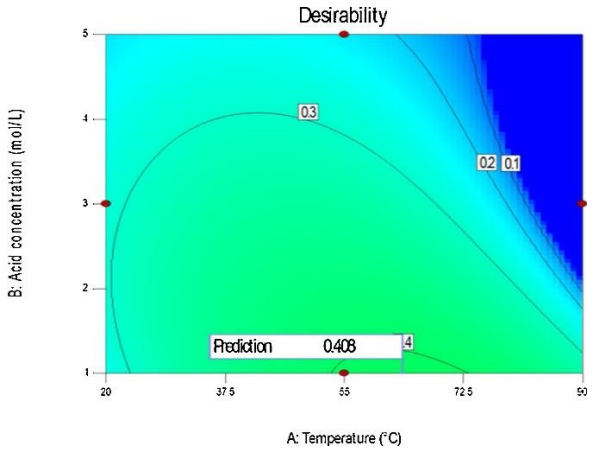

Figure 23 - Surface de réponse de la désirabilité en fonction des conditions de lixiviation des cendres de l'hyperaccumulateur O. chalcidica [ACL8]

cristallisation de l'ANSH, le composé KNSH (sel de sulfate double de potassium et de nickel hexahydraté) peut également se former lorsque le potassium se trouve en grande quantité. Le potassium est donc une des impuretés majeures. Les principaux résultats obtenus sont :

- une fraction du potassium ne peut pas être éliminée par lavage car elle se trouve dans des structures cristallines insolubles (environ 20 %) ;
- pour *O. chalcidica*, le changement de température de combustion modifie les quantités de potassium extraites à chaque lavage, mais globalement le taux final est le même ;
- les lavages sont extrêmement rapides (de l'ordre de la minute). Le coefficient effectif de diffusion du potassium dans les cendres est de l'ordre de $5\ 10^{-12}$ $m^2\ s^{-1}$, proche des valeurs généralement trouvées pour la diffusion du potassium dans d'autres solides [83] ;
- l'optimisation de l'élimination du potassium est liée au taux résiduel d'eau lors des filtrations. Cette fraction massique se situe autour de 13 % du milieu filtré. Dans ce cas, deux étapes successives de lavages permettent d'éliminer plus de 0,98 % du potassium extractible (valeur déterminée par calcul et confirmée par l'expérience) ;
- les solutions de lavage contiennent également de grandes quantités de sulfate (autour de 20 g L^{-1}), de chlorure (4 g L^{-1}) et de carbonate (1 g L^{-1}).

Au global, le procédé permet de récupérer un solide contenant 14,94 ± 0,11 % de Ni. Le produit commercial en contient 14,86 %. Les impuretés principales sont le potassium, le magnésium, et le zinc. Cette pureté élevée a été obtenue grâce à la recristallisation du solide final (passant de 13,74 à près de 15 % de Ni), mais s'accompagne d'une perte de rendement, passant de 91 à 64 %. La solution finale est cependant largement recyclable.

Il reste à comparer les résultats de la modélisation de la composition des cendres et des fractions extractibles déterminées par l'expérience, avec pour objectif de relier la composition cristallographique et les phases se solubilisant rapidement.

D'un autre côté, l'étape de remontée du pH à la chaux pour neutraliser le lixiviat (autour de 4, 5) peut engendrer une perte importante de nickel, en raison de précipitations localisées, sous forme hydroxyde ou hydroxycarbonate. Cette étape mériterait d'être étudiée plus en détail (et particulièrement les conditions d'ajout) pour la maitriser davantage.

3.4 Tests de robustesse du procédé

La variabilité des espèces d'hyperaccumulateurs et des itinéraires agronomiques de culture influence la composition de la biomasse et donc des cendres. Il est donc nécessaire de vérifier que le procédé puisse fonctionner à partir de différentes plantes. Le travail s'est focalisé dans un premier temps sur les étapes de lavage et de lixiviation. Un travail important est mené dans le cadre du projet Life Agromine pour évaluer le comportement de cendres de plusieurs espèces, dont *B. tymphea* et *B. emarginata*, ainsi qu'*A. serpyllifolium*. Il est actuellement trop tôt pour en tirer des conclusions.

Cependant, une première étude a été entreprise pour tester le procédé sur les feuilles de l'hyperaccumulateur tropical *R. bengalensis*. Deux lots de cendres provenant du même échantillonnage ont été testés : un brûlé en conditions contrôlées dans un four à 900 °C et un qui a été brûlé de façon artisanale, en plein air, directement en Malaisie. La teneur en nickel est respectivement de 22,6 et 15,8 % (les variations s'expliquent par la différence de températures de combustion et donc de masse de résidus). Le nickel a pu être extrait dans les même conditions que celles du procédé ANSH, avec un rendement de 97 %, pour donner des liqueurs de concentrations proches de 20 g L^{-1}. Le potassium est éliminé par lavage (90 %) et par lixiviation (10 %). Le calcium reste immobile (moins de 5 % lixivié). Le magnésium suit le même comportement que le nickel, comme cela a déjà été observé pour les cendres d'*O. chalcidica.*

Un résultat marquant est la faible lixiviabilité du nickel dans les cendres brûlées en Malaisie (57 % au maximum). L'analyse DRX a révélé une présence importante de Ni^0, s'expliquant par les conditions de combustion, avec peu d'oxygénation. Cette expérience montre encore une fois l'importance de la maitrise de la combustion.

Cette observation préliminaire incite à poursuivre l'étude de l'influence des conditions de combustion sur la proportion de nickel sous forme réduite et de sa capacité à être lixivié. Ainsi le projet européen H2020 PRIME (Plants to RemedIate land, Mine nickel and make biofuEls) coordonné par le LRGP et déposé en 2020 – mais refusé – consacrait une partie à cet objectif.

4 Valorisation du nickel par d'autres procédés

[C-COM15]

La synthèse de l'ANSH permet de produire un composé du nickel commercialisable. Cependant, cette voie comporte de nombreuses étapes et l'élimination du magnésium par l'ajout de NaF est coûteuse et génère des déchets difficilement valorisables (MgF_2). Par conséquent, d'autres voies plus directes ont été testées, par précipitation sélective et également par fixation sur résine.

4.1 Par précipitation sélective

Un travail exploratoire a commencé sur l'utilisation d'acide décanoïque comme complexant et précipitant sélectif du nickel. D'un point de vue environnemental, l'intérêt de cette voie de synthèse est que l'acide peut être biosourcé (il provient de la noix de coco) et qu'il est en très grande partie recyclé lors du procédé. Il est solide à température ambiante et il a l'avantage de :

- complexer sélectivement les métaux lorsque le logarithme des rapports des concentrations molaires des éléments cibles est supérieur à deux ;
- précipiter lorsqu'il complexe les métaux, car les décanoates sont peu solubles à température ambiante ;
- permettre une récupération simple du métal par dissolution du solide en milieu acide. Le métal se solubilise et l'acide protoné cristallise.

Les résultats préliminaires de ce procédé original sont très encourageants. A partir des lixiviats neutralisés, l'acide décanoïque permet de récupérer 91 % du nickel tout en ne piégeant que 5 % du magnésium. Il a été montré que de nombreux paramètres influençaient les rendements, dont le pH, la stœchiométrie et la présence de calcium.

Ces résultats sont à conforter et à étudier plus en détail, en particulier en effectuant un plan d'expérience. La recyclabilité doit être évaluée et le changement d'échelle doit être anticipé. En effet les solides formés sont cireux voire visqueux, ce qui pourrait mettre en péril cette voie.

4.2 Par adsorption sur résine

De la même façon, un travail préliminaire a été effectué à l'aide d'une résine complexante spécifique du nickel (DOWEX M4195). L'isolement du nickel pourrait être envisagé directement à partir de la solution de lixiviation (très acide). En effet, il a été montré qu'en milieu sulfate

(acide sulfurique 2 M), la résine a une capacité de 1,28 eq L^{-1} de nickel. Des essais avec un lixiviat d'*O. chalcidica* à pH 2 ont permis de retenir 97 % de cet élément et d'en éluer 99 % (H_2SO_4 1 M), pour une pureté de 99 %. Les solutions les plus chargées atteignent 14 g L^{-1} de nickel purifié.

Ces résultats sont très encourageants, car ils permettraient la réduction drastique de déchets. Le lixiviat, privé de nickel, pourrait servir pour neutraliser les cendres d'un autre lot, et diminuer ainsi la consommation d'acide.

Comme pour l'acide décanoïque, une part importante de travail reste à faire pour valider ce procédé. En particulier, le nombre de cycles de la résine est à mesurer, mais les expériences sont longues et répétitives. C'est pourquoi, un détecteur UV-visible en ligne en sortie de colonne a été acquis. Il faut maintenant l'installer et valider les protocoles d'analyses.

---

5 Valorisation du zinc et du cadmium depuis *N. caerulescens*

[ACL9 ; C-COMI14,25]

Une stratégie similaire à celle employée pour *O. chalcidica* a été développée pour l'étude de la récupération du zinc et du cadmium depuis *N. caerulescens*. Les cendres ont été lavées, puis lixiviées avec de l'acide sulfurique à 2 M. De la même façon, une part importante du potassium a été éliminée lors de la première étape (ici 85 %) et plus de 97 % du zinc et du cadmium ont été solubilisés en phase aqueuse.

L'originalité de ce travail réside dans les étapes de récupération du cadmium et du zinc. L'ajout de Zn^0 (sous forme de poudre métallique) permet, par cémentation, de transformer Cd^{2+} en Cd^0 (en raison de la différence des potentiels d'équilibre électrochimique des couples Zn / Zn^{2+} et Cd / Cd^{2+}) (Équation 9). La solution de Zn^{2+} est alors précipitée sous forme d'hydroxyde pour récupérer celui contenu dans la plante et celui ajouté pour la valorisation du cadmium.

$$Cd^{+2} + Zn \rightarrow Cd + Zn^{2+} \qquad (9)$$

Un plan d'expérience avec des solutions synthétiques a permis d'optimiser les paramètres de cémentation (température, ratios molaires de Zn / Cd, temps), aussi bien en pureté qu'en rendement (Figure 24). Le cadmium et de zinc (respectivement 68 et 83 %) ont été récupérés avec une pureté de 81 % pour le cadmium.

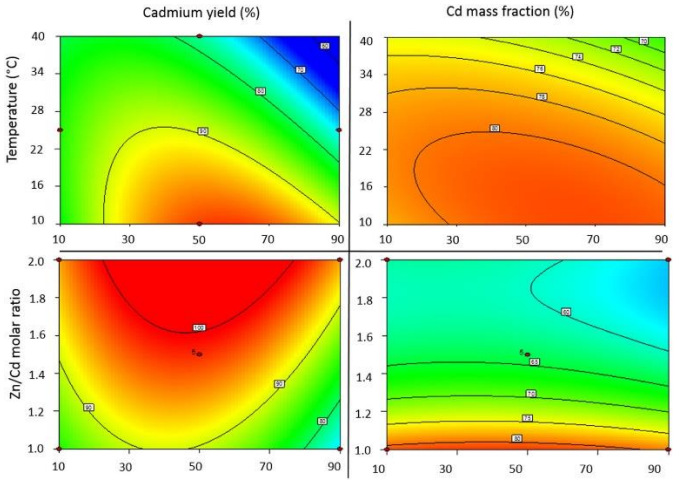

Figure 24 - Surfaces de réponse liées à la récupération du cadmium par cémentation (rendement et pureté) en fonction du ratio molaire Zn / Cd et de la température [ACL9]

Des améliorations peuvent encore être apportées, mais les spécifications obtenues sont suffisantes pour synthétiser des colorants, comme le montre la Figure 25. Un défi majeur de cette voie reste la maitrise de la température lors de la combustion.

Figure 25 - Colorants obtenus à partir du cadmium récupéré depuis la biomasse de N. caerulescens.

6 Valorisation des terres rares depuis *D. linearis*

Dans le chapitre précédent, il été montré que les cendres de *D. linearis* contenaient une forte quantité de silicium et d'aluminium. Ainsi la même démarche a été mise en place (Figure 21), mais en proposant une lixiviation alcaline (Figure 26), Si et Al sont alors lixiviés et les terres rares restent en phase solide, sans doute sous forme d'hydroxydes ou de carbonates.

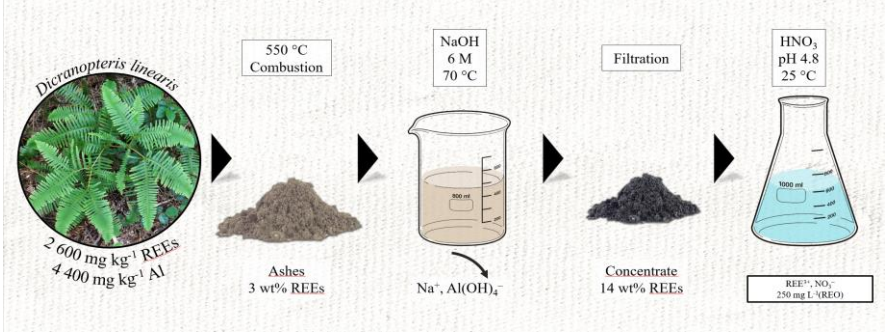

Figure 26 - Résumé graphique du procédé de récupération des terres rares depuis les cendres de D. linearis

Un plan d'expérience a, là encore, permis d'étudier l'influence de plusieurs paramètres opératoires sur l'extraction de l'aluminium (dont la température et la concentration en soude, le milieu lixiviant). Toutefois, cette étude a simplement mis en évidence qu'il fallait maximiser les deux paramètres pour optimiser le troisième. Cependant, ces expériences ont pu mettre en exergue les processus suivants :

- malgré la prédiction du plan d'expérience, une fraction de l'aluminium n'est pas dissoute, et cela ne provient pas d'une carbonatation de la soude ;
- la forte concentration en silicium dans la solution de lixiviation favorise la formation d'aluminosilicates insolubles (sodalite ou cancrinite), appelés DSP (desilication products) dans le procédé Bayer [84] ;
- contrairement à ce qui a été observé lors de la lixiviation des cendres en milieu sulfurique, la granulométrie diminue drastiquement en milieu alcalin.

Après rinçage, le concentrat contenant près de 14 % de terres rares est lixivié sélectivement en milieu nitrique à pH 2 (Figure 26). Cette solution, contenant 0,3 g L^{-1} de terres rares peut être utilisée directement dans le procédé de Solvay La Rochelle, pour séparation. Ce travail de doctorat de B. Jally est en cours. Une analyse environnementale de ce procédé doit être maintenant faite.

7 Conclusion

Les procédés développés ont permis de mettre en évidence qu'il était possible de récupérer les métaux depuis les cendres d'hyperaccumulateurs, aussi bien pour le nickel, le cadmium et le zinc, que pour les terres rares. Les travaux se sont appuyés sur un schéma de procédé incluant un lavage et une lixiviation, qui peut être suivie d'une précipitation sélective ou d'une étape d'adsorption sur résine. L'utilisation de plan d'expérience permet d'optimiser les conditions opératoires.

Bien que les rendements ne soient pas toujours optimaux, les voies de récupération permettent d'atteindre les spécifications du marché. De plus, un des résultats saillants de ce travail est l'étude

mécanistique de la lixiviation, qui a démontré que l'étape limitante était le transfert du réactif et du produit au sein du grain de cendre.

De nouvelles pistes très prometteuses ont été ouvertes, qu'il faut maintenant consolider.

Chapitre 6

Récupération des métaux
par extraction directe

Chapitre 6 :
Récupération des métaux par extraction directe

1 Introduction

La localisation et la spéciation des métaux dans les plantes a fait l'objet de nombreuses investigations (particulièrement au synchrotron). Des mesures isotopiques ont pu mettre en évidence des fractionnements élémentaires lors de l'absorption et du transport des métaux dans la sève [85]. Concernant les hyperaccumulateurs *B. emarginata* et *O. chalcidica*, il a été prouvé que le nickel était transporté dans le xylème sous forme de citrate et qu'il était stocké dans les vacuoles des feuilles majoritairement sous forme de malate [76]. Les terres rares, quant à elles, sont localisées dans les régions nécrosées de la fougère *D. linearis*, sans doute sous forme de phytolythes contenant du silicium [86]. Ainsi, dans certaines plantes, notamment les hyperaccumulateurs de nickel, le métal est simplement complexé à de la matière organique et il est donc hydrosoluble. La plante pourrait donc être le minerai de base pour l'agromine, à la place des cendres.

L'extraction directe depuis la biomasse sèche présente un intérêt énergétique et environnemental. *A contrario* des cendres, oxydées et stables, le métal est apte, dans ce cas, à être transféré directement en phase aqueuse. En revanche, les extraits obtenus sont des solutions aqueuses contenant un grand nombre de composés organiques dilués. L'enjeu du travail scientifique est alors de répondre aux questionnements suivants :

- est-il possible d'extraire les métaux directement depuis la biomasse en conditions « douces » ?
- les rendements d'extraction dépendent-ils de l'hyperaccumulateur choisi ?
- est-il possible ensuite d'isoler le métal avec des rendements suffisants, par des opérations unitaires classiques de l'hydrométallurgie ? En d'autres termes, la matière organique extraite de la plante influence-t-elle la récupération du métal ?
- plus globalement, un procédé passant par une extraction directe depuis la biomasse est-il viable pour l'agromine ?

2 Matériels, méthodes et moyens

2.1 Méthodologie

Tout comme pour la récupération du métal depuis les cendres d'hyperaccumulateurs, la précipitation sélective et l'adsorption sur résine sont privilégiées (Figure 27). Pour évaluer l'influence de la matière organique, les réactions sont testées au préalable avec des solutions synthétiques aux concentrations en métaux mesurées dans les extraits. Ces extractions se font soit dans des réacteurs fermés agités (appelés réacteurs batch), soit en colonnes ouvertes (réacteurs piston). Dans ce cas, différentes fractions sont collectées en sortie puis analysées (Figure 28). Les cinétiques et l'hydrodynamique des réacteurs sont modélisées pour les extractions *via* le logiciel Matlab.

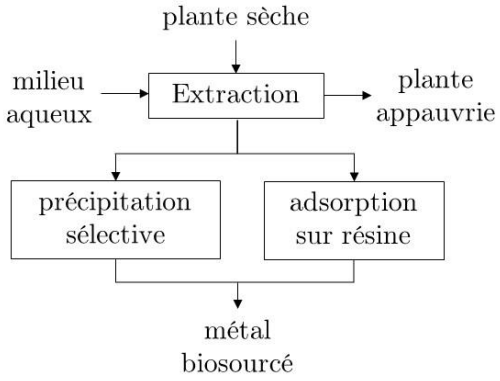

Figure 27 - Démarche générale mise en œuvre pour la récupération d'un métal par hydrométallurgie depuis la biomasse d'un hyperaccumulateur

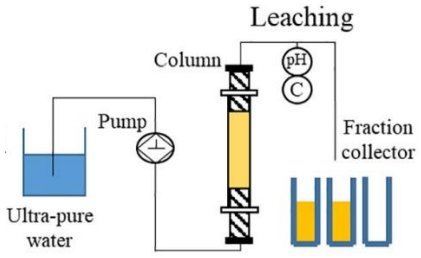

Figure 28 - Schéma expérimental d'un dispositif en colonne d'extraction depuis la biomasse (adaptée de [ACL5])

Des simulations d'équilibres thermodynamiques en solution (via le logiciel Chess, Mines Paris-Tech) ont été faites tout au long du travail expérimental. Elles ont permis de :

- déterminer la spéciation du métal en solution, en présence de matière organique dissoute ;
- trouver les conditions opératoires optimales (particulièrement de pH), pour mettre en œuvre les précipitations sélectives en présence de plusieurs espèces compétitrices.

Un travail conséquent d'ajout de constantes d'équilibre dans la base de données du logiciel a été réalisé, en s'appuyant sur les recueils de Smith & Martell (exemple [87]) et du NIST (National Institute of Standards and Technology), « Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes » (Version 8.0) [88].

2.2 Collaborations et moyens

Le projet ANR Agromine et le doctorat de M. Guilpain ont permis de tester les voies de récupération de nickel depuis la biomasse d'hyperaccumulateurs provenant de régions tempérées, à la suite d'un travail préalable effectué dans le cadre de la thèse de X. Zhang. Ces expériences ont été complétées par le stage de B. Jally sur les feuilles de l'arbre tropical *R. bengalensis*.

Les analyses des plantes et des extraits ont été faites en partenariat avec l'équipe du Professeur N. Brosse du LERMAB (Laboratoire d'Etudes et de Recherche sur le Matériau Bois, UL) et l'axe Biopromo (bioprocédés - biomolécules) du LRGP (Dr. X. Framboisier).

3 Lixiviation des métaux à partir des plantes sèches

[ACL3,5,6 ; C-ACTI1-2,4 ; C-COMI10-11]

3.1 Influence de l'hyperaccumulateur

En fonction de l'espèce d'hyperaccumulateurs de nickel, particulièrement entre une herbacée et un ligneux, le comportement à la lixiviation peut être différent. Les essais d'extraction de la biomasse broyée dans de l'eau déminéralisée en réacteur fermé, ont permis de mettre en évidence trois résultats marquants :

- il est possible d'extraire le nickel en conditions douces (dans de l'eau, sans chauffage), avec un très bon rendement (94 %) pour *O. chalcidica* (Tableau 12) ;
- dans les mêmes conditions, deux hyperaccumulateurs peuvent avoir des comportements à la lixiviation différents et particulièrement pour le nickel et pour le calcium ;
- des extractions successives d'un même échantillon montrent que les taux atteints ne dépendent pas de la saturation de la solution d'extraction, mais qu'il s'agit bien d'un transfert chimique limité (avec des équilibres thermodynamiques très peu favorables).

Tableau 12 – Exemples de taux d'extraction dans l'eau d'éléments depuis la biomasse sèche d'hyperaccumulateurs (15 min, 20 °C, rapport massique solide/liquide 4 %) [C-ACTI1]

Éléments	*O. chalcidica*	*R. bengalensis*
Ca	57 %	8 %
Ni	94 %	47 %
K	98 %	88 %
Mg	64 %	60 %

Ces premiers résultats indiquent que selon l'hyperaccumulateur, l'extraction directe sera possible ou non.

Il est important maintenant de tester la réponse à l'extraction d'autres hyperaccumulateurs, dans l'objectif de savoir s'ils peuvent être classés en deux catégories, les herbacées d'une part et les ligneux d'autre part.

3.2 Optimisation des extractions

Plusieurs expériences d'optimisation ont été mises en place, portant sur le rendement, et sur les concentrations dans les extraits. Elles consistent à jouer sur deux types de paramètres : *(i)* la composition des solutions d'extraction (pH, complexant), et *(ii)* la modification des conditions de transfert de matière pour une même solution d'extraction (granulométrie, température *etc.*). Cette dernière peut se faire en modifiant les paramètres opératoires mais également en associant deux opérations unitaires, pour déplacer les équilibres réactionnels.

3.2.1 Par modification des solutions d'extraction

Pour des plantes pour lesquelles les extractions par l'eau sont peu efficaces, (comme *R. bengalensis*), des tentatives d'amélioration des rendements ont été déployées en modifiant les caractéristiques des extractants. Deux stratégies ont été adoptées :

- diminuer le pH, en considérant que l'acidité permet de rompre les complexes organométalliques présents dans la plante (particulièrement s'il s'agit d'acides carboxyliques) ;
- ajouter un complexant en solution, avec une affinité pour le métal (une constante de complexation) plus élevée que ceux présents dans la plante.

Pour des raisons environnementales, et parce que l'extraction à l'eau fonctionne de façon très satisfaisante dans certains cas, l'extraction dans des conditions trop fortes ou en phase organique n'a pas été envisagée. La Figure 29 prouve que dans le cas du nickel et de *R. bengalensis*, l'acidification de la solution (H_2SO_4 pH 2) a un effet sur l'extraction et permet d'augmenter le rendement de plus de 20 %. Cependant, cela reste toujours inférieur aux résultats obtenus pour *O. chalcidica*.

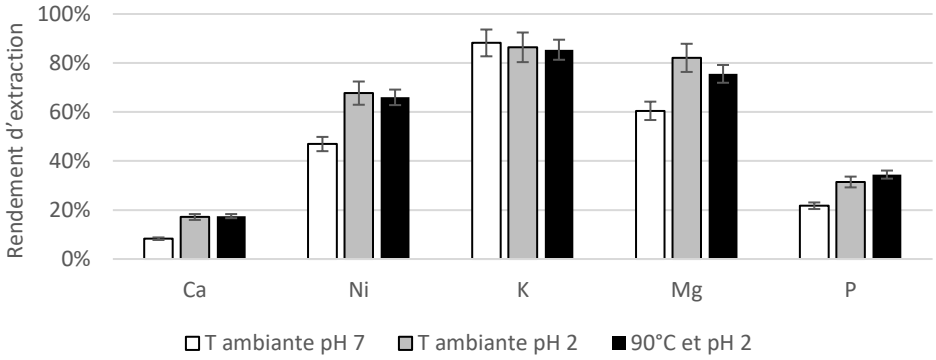

Figure 29 - Effets du pH et de la température sur les rendements d'extraction en nickel et minéraux à partir des feuilles broyées de R. bengalensis

Un travail similaire mais plus complet a été entrepris dans le cas de l'hyperaccumulation des terres rares par *D. linearis*. L'ensemble des terres rares majoritaires (les légères) ont un comportement similaire ; l'extraction à l'eau ne permet d'en transférer un peu plus de la moitié vers la phase aqueuse (Figure 30). L'acidité joue un rôle dans l'augmentation de ces rendements : l'acide citrique à pH faible (et donc au pouvoir complexant faible également) donne de meilleurs résultats d'extraction que l'eau. Des solutions plus acides (H_2SO_4 ou HNO_3, résultats non présentés ici) améliorent de la même façon l'extraction, mais leur très forte acidité n'augmente pas de façon drastique les rendements. Enfin, l'ajout d'un complexant fort comme l'EDTA a permis d'atteindre les meilleurs taux d'extraction obtenus en présence d'acide. Cependant, la solubilisation ne dépasse pas 95 %. Ainsi la présence d'acides et de certains complexants d'améliore cette étape.

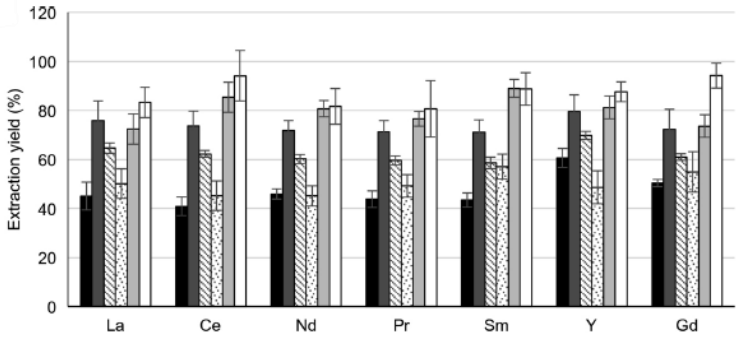

Figure 30 - Taux d'extraction des terres rares dans l'eau ■, l'acide citrique (1 M, pH 1,6)■, l'acide citrique (1 M, pH 4) ▨, le citrate (1 M, pH 8) ⊡, H_2SO_4 (0,25 M)■ et Na_2EDTA (0,05 M) □ [ACL3]

3.2.2 Par modification des conditions de transfert

Pour les hyperaccumulateurs de nickel, la modification de la granulométrie (et donc de la surface d'échange), de la durée et de la température (Figure 29) n'ont pas permis d'optimiser l'extraction. Ainsi, de bons rendements sont obtenus dans des conditions simples pour certaines plantes (20 °C, dans de l'eau), mais il n'est pas possible de jouer sur les paramètres physiques du transfert. Seule la modification des solutions a un effet. Ces résultats montrent que la spéciation du métal dans la plante, en particulier sa spéciation vis-à-vis de la matière organique dissoute, détermine les possibilités d'extraction depuis la biomasse.

Fort de ces constatations, des expériences ont été mises en place pour enrichir les extraits, et obtenir des liqueurs chargées, plus simples à mettre en œuvre dans les opérations suivantes. Quels que soient les rapports S / L les rendements sont les mêmes dans le cas d'*O. chalcidica* (plante dont l'extraction fonctionne bien). En revanche, la concentration de nickel dans les extraits est plus élevée lorsque la masse de plante par unité de volume d'eau augmente. Cependant, une limite liée à une mauvaise mise en contact du solide avec le liquide est atteinte pour un rapport S / L de 8 %.

Pour concentrer les extraits, un changement de réacteur a été opéré, en passant d'un réacteur agité fermé, à une colonne ouverte (Figure 28). De cette façon, le rapport S / L a été augmenté jusqu'à 16 % sans perte de rendement. La concentration de nickel dans la fraction la plus chargée atteint alors près de 700 mg L^{-1}. Un des résultats marquant de cette expérience est qu'il a été mis en évidence que les éléments K, Ni, Ca et Mg sont extraits proportionnellement à la quantité de matière organique dissoute en phase aqueuse (au COT, carbone organique total).

Par conséquent, le changement de type de réacteur permet d'améliorer grandement cette opération d'extraction.

3.2.3 Par déplacement d'équilibre

Dans le cas de la valorisation des terres rares depuis *D. linearis*, une stratégie quelque peu différente a été adoptée. La séparation de ces métaux des autres éléments présents dans les extraits (métaux et matière organique) a été effectuée à l'aide d'une résine. Ainsi, cette dernière a été directement introduite dans le milieu réactionnel (Figure 31). L'extraction et l'absorption se font donc simultanément. La résine (Dow Amberlite IRN77), portant des groupements fonctionnels complexants proches de l'EDTA, correspond ainsi à l'ajout d'un extractant efficace, « fixé » sur support solide.

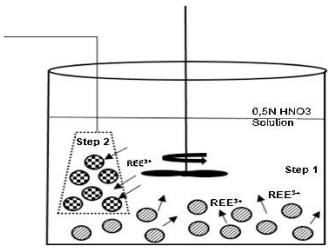

Figure 31 - Schéma expérimental de l'extraction des terres rares depuis la biomasse de D. linearis, intensifiée par l'ajout d'une résine complexante [ACL6]

Les problèmes de séparation des deux solides en présence ont été résolus en les séparant grâce à des sacs perméables. L'absence de limitation physique au transfert a été mise en évidence. De l'acide nitrique a été ajouté au milieu réactionnel, car requis par la résine choisie, tout en favorisant l'extraction des terres rares. Cette mise en œuvre « compacte », « intensifiée » a permis d'augmenter les rendements pour qu'ils atteignent 99 %. Ainsi, il est prouvé que dans ce cas, que la solubilisation des métaux est bien gouvernée par des équilibres chimiques.

D'un autre côté, les cinétiques des deux transferts (depuis la plante vers la solution, et de la solution vers la résine) ont été mesurées indépendamment et modélisées par une loi du premier ordre (Figure 32). Les constantes de vitesse sont respectivement de 13,8 et 6,4 min^{-1} (20 °C), indiquant que la cinétique d'adsorption est plus lente que celle d'extraction.

A partir de ces résultats, un travail d'optimisation de cette étape a été proposé *in silico* (Matlab). En effet, la présence de deux solides dans le même réacteur oblige à les séparer physiquement et engendre de nombreuses manipulations, dont le transfert de la résine dans une colonne. Trois configurations ont été modélisées et l'influence des paramètres opératoires, comme les volumes des réacteurs et les débits, évaluée (Figure 33). La configuration numéro 1 correspond à l'expérience décrite précédemment. Les configurations 2 et 3 séparent la plante de la résine, respectivement dans un réacteur batch ou un piston (considéré comme 50 mélangeurs en cascade).

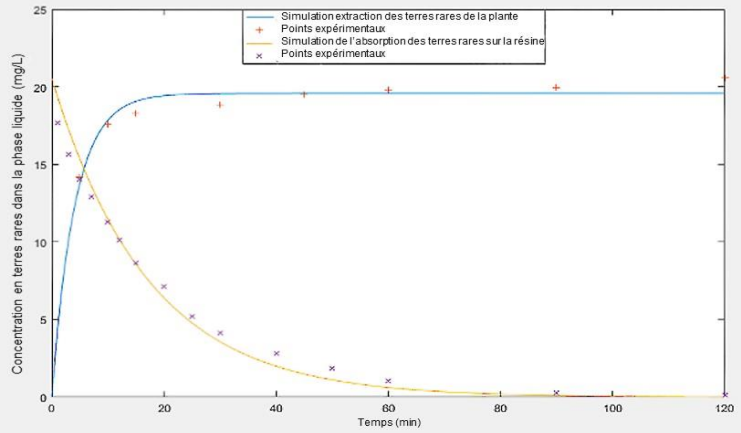

Figure 32 - Cinétiques de transfert des terres rares par mesure de concentrations en phase liquide, de D. linearis à la solution (points expérimentaux en rouge et modélisation en bleu), de la solution à la résine (points expérimentaux en violet, et modélisation en orange)

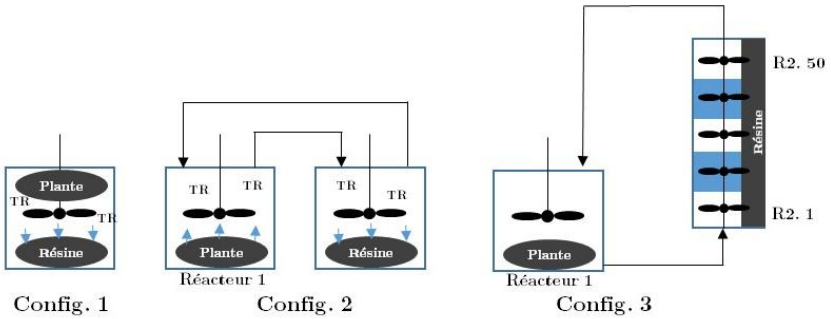

Figure 33 - Schéma des différentes configurations d'extraction des terres rares modélisées [S4]

La Figure 34 propose un exemple de résultats obtenus. Il s'agit de cinétiques de saturation en terres rares des différentes sections de la résine (en considérant 50 sections), selon le débit injecté. Lorsque le débit est élevé, les éléments se fixent de façon homogène sur la résine et une portion revient dans le réacteur d'extraction. A l'inverse, lorsqu'il est divisé par dix, les premières couches adsorbent préférentiellement : les terres rares ont le temps de se fixer.

Ainsi, l'étude des cinétiques permet de dimensionner un procédé optimisé selon les conditions initiales et en particulier en fonction de la concentration en terres rares dans la plante. Il s'agit d'un travail préparatoire fondamental lors d'un changement d'échelle, qui pourra s'effectuer lorsque des quantités de biomasse plus importantes seront à traiter.

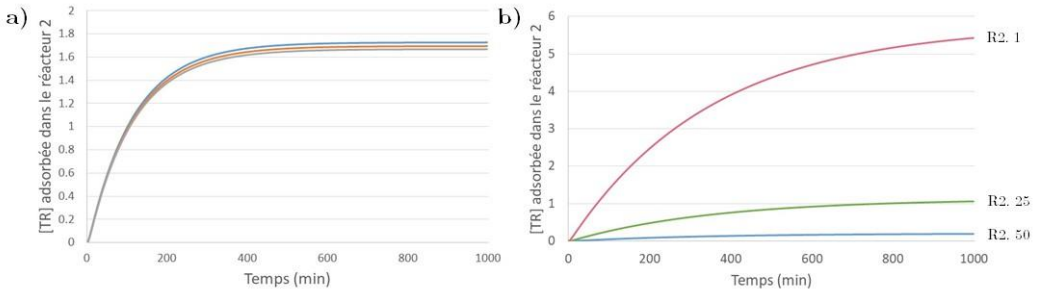

Figure 34 - Modélisations des concentrations en terres rares adsorbées dans la résine selon la section, dans le cas de la configuration 3, avec un débit élévé (a) et un débit divisé par 10 (b)

4 Spéciation du métal dans les extraits

[ACL5 ; C-COMI10]

4.1 Caractérisation moléculaire des extraits

Des expériences destinées à précipiter sous forme d'hydroxyde le nickel contenu dans les extraits aqueux ont montré que ce n'était pas possible, même à pH très élevé (10). L'augmentation du pH n'a pas suffi à casser les complexes entre le nickel et la matière organique dissoute. Pour identifier les complexants du nickel en solution aqueuse, une caractérisation approfondie des extraits a été effectuée au moyen d'une analyse quantitative des éléments présents, et d'analyses moléculaires (en particulier par chromatographie ionique). Il a été d'abord été constaté que les solutions étaient très riches en carbone organique : 7,0 et 12 g L^{-1}, respectivement pour *D. linearis* et *O. chalcidica*).

Dans les extraits à l'eau de l'hyperaccumulateur *O. chalcidica*, les cinq sucres majoritaires (xylose, arabinose, mannose, glucose et galactose) et deux acides uroniques (acide glucuronique et galacturonique) pouvant provenir de l'hydrolyse de la cellulose et de l'hémicellulose, représentent moins de 1 % du carbone organique total (COT) dissous. Il en est de même pour les acides aminés (susceptibles de complexer les métaux) qui ne comptent que pour 2 % du carbone organique. Les majoritaires sont la proline, l'alanine et la glutamine. Les acides carboxyliques à faible poids moléculaire, quant à eux, représentent environ 14 % du COT, avec l'acide malique, l'acide malonique et l'acide citrique (respectivement de l'ordre de 2,5, 1,2 et 0,7 g L^{-1}). Par conséquent, la composition des solutions d'extraction reste encore mal connue.

Des essais de mesure de distribution des poids moléculaires de la matière organique ont été tentées par chromatographie par perméation de gel, mais sans réel succès. Ces expériences sont à consolider pour déterminer la masse molaire des porteurs du nickel.

4.2 Simulation des équilibres

Afin d'évaluer l'influence des acides carboxyliques à faible poids moléculaire sur la spéciation du nickel en solution, des simulations d'équilibre en solution se basant sur les données thermodynamiques ont été mises en œuvre. En plus des données contenues dans la base du logiciel Chess, les constantes de complexation entre Na, K, Mg, Ni, Cu et Zn et l'acétate, le citrate, le formate, le fumarate, le lactate, le malate, le maléate, le malonate, l'oxalate, le pyruvate, le succinate et le tartrate à force ionique nulle et à 25 °C. ont été ajoutées. L'hypothèse émise est que les autres molécules non identifiées n'interfèrent pas dans la spéciation du nickel.

La Figure 35 donne un exemple de la spéciation du nickel en solution en fonction du pH, calculée pour un extrait aqueux d'*O. chalcidica*. Le résultat principal est que même dans ces conditions de calculs « optimistes » (moins de 15 % de la matière organique dissoute est identifiée), le nickel sous forme libre (Ni^{2+}) ne représente que 3 %. Ainsi, d'après ce calcul, le nickel se trouve majoritairement sous forme de malate au pH de l'extrait (5,7). Les anions (chlorure, sulfate, phosphate) n'ont qu'une influence très marginale sur ces résultats. Ainsi, la spéciation du nickel dépend essentiellement de la matière organique dissoute, ce qui aura une influence importante que les opérations de séparation applicables par la suite.

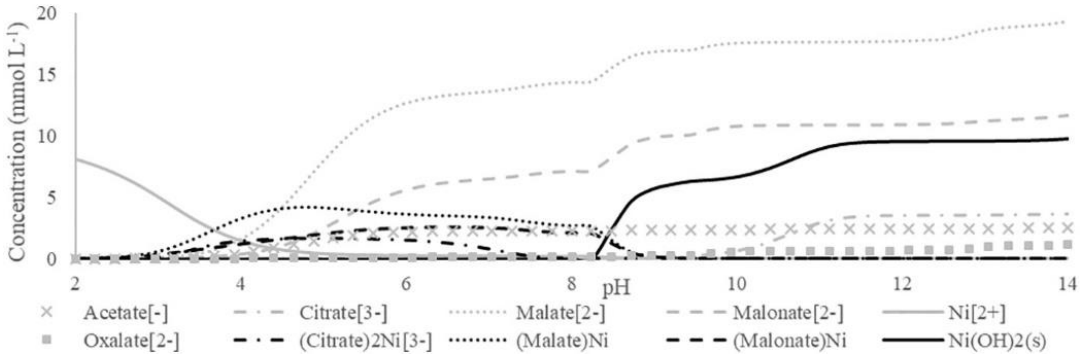

Figure 35 - Simulation de la spéciation du nickel dans les extraits aqueux obtenus avec O. chalcidica en fonction du pH [ACL5]

En dessous de pH 4, la proportion de nickel libre augmente et au-dessus de 8,5, l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ commence à précipiter. Pourtant, lorsque l'expérience de précipitation est réalisée, aucun précipité n'apparaît, ce qui montre que soit la cinétique est très longue et la croissance des cristaux est ralentie par la matière organique, soit d'autres molécules jouent un rôle dans la spéciation du nickel. Des simulation inverses ont permis de démontrer qu'il fallait un complexant très fort (avec une constante de complexation log K supérieure à 8) pour empêcher la précipitation de ce composé. Des essais avec du décanoate (*cf.* chapitre 5 4.1), dont la constante de complexation a été estimée à 6,5, montrent l'absence de précipité, confirmant la validité de l'hypothèse précédente.

5 Isolement et purification du métal

[ACL3,5-6 ; C-ACTI2-4 ; C-COMI2,5]

5.1 Depuis les extraits aqueux riches en nickel

Au vu des résultats précédents sur la force de complexation du nickel en solution par la matière organique dissoute, deux stratégies ont été proposées, en choisissant des réactions dont les logarithmes des constantes thermodynamiques de formation log K sont supérieures à 8 (25 °C) :

- précipiter le nickel sous forme sulfure (NiS) (avec un log K de 8,03 à 25 °C, approximable au logarithme de la constante de solubilité) ;
- adsorber le nickel sur la résine complexante Dowex M4195 (également échangeuse d'ions) portant le groupement fonctionnel bispicolylamine (log K 9,3, avec le nickel).

5.1.1 Par précipitation sélective

Le principal verrou de la précipitation du nickel sous la forme de sulfure (à pression atmosphérique) est la formation de très fines particules rendant la filtration très difficile. La nucléation est souvent favorisée au détriment de la croissance des nucleii. Ainsi, trois paramètres jouant sur la précipitation ont été testés : le pH, le ratio molaire Ni / S et la présence de matière organique dissoute provenant de la plante. Pour cela, dans un premier temps, le NiS a été synthétisé en conditions synthétiques.

Les simulations à l'équilibre thermodynamique effectuées avec le logiciel Chess, ont montré qu'il était possible de précipiter le NiS à partir de pH 1,7 et ceci jusqu'à 14, sans co-précipiter d'autres éléments, en l'absence de matière organique. Les expériences ont prouvé qu'à pH 1,5, le sulfure de nickel ne précipite pas et que le rendement augmente avec le pH, pour atteindre 87 % à pH 5,5. De même, en augmentant les rapports molaires Ni : S de 1 : 1 à 1 : 2, le rendement de précipitation à pH 3,5 passe de 71 à 85 %. En revanche, les taux d'impuretés croissent de 5 à 12 % de la masse (principalement du magnésium). Ainsi un pH de 5,5 et un ajout stœchiométrique (1 :1) ont été choisis pour les tests sur des extraits réels.

Comme le montre la Figure 36, la filtration à 0,45 µm (même porosité que lors des essais en conditions synthétiques) n'a pas permis de filtrer NiS, ce solide noir reste en suspension. Ici, la matière organique dissoute joue un rôle fondamental dans la morphologie des cristaux. Pour pallier cela, le milieu a été ensemencé avec du NiS synthétisé à 100 g L^{-1}. Cette concentration est très élevée par rapport à celle du nickel dans les extraits, ce qui rend les bilans de matière difficiles. Un ajout excédentaire en S^{2-} (Na_2S) a été nécessaire pour augmenter les rendements de 30 à 72 %, mais a, dans le même temps, augmenté la quantité d'impuretés (Ca et Mg). Cette opération a permis de produire 3,9 g de NiS à partir d'un kilogramme de plante sèche.

Contrairement à la formation d'hydroxyde, impossible en présence de matière organique, il est envisageable de récupérer le nickel sous forme de sulfure. Cependant, il reste encore beaucoup de travail sur cette synthèse, particulièrement sur la maitrise de la filtration. L'ajout très lent des réactifs pour limiter la nucléation implique des temps opératoires extrêmement longs. De plus, le solide d'ensemencement synthétisé au laboratoire à partir de $NiSO_4$, contient encore beaucoup de sulfates, qui n'ont pas pu être éliminés. Il a également la particularité de s'oxyder lorsqu'il est exposé à l'air. Par conséquent, le produit final contient de nombreuses impuretés (dont l'oxygène), et sans doute de la matière organique co-précipitée (qui n'a pas encore pu être quantifiée). Au total, cette voie demande de maitriser parfaitement la filtration (en jouant sur les ajouts de réactifs), mais est prometteuse pour prépare un concentré de nickel, qui pourrait alors rejoindre une filière classique de métallurgie (NiS étant un des principaux intermédiaires de cette industrie).

L'addition de réactif sous forme gazeuse à pression élevée (comme cela se fait dans l'industrie métallurgique extractive) peut être un moyen de maitriser la nucléation de NiS. L'acquisition d'un réacteur de laboratoire a été inscrite sur la liste des plans de financement pluriannuel.

5.1.2 Par résine complexante

Les conditions optimisées pour isoler le nickel des extraits d'*O. chalcidica* à l'aide de la résine Dowex M4195 sont les suivantes :

- un conditionnement avec HCl à 1,6 M ;
- un chargement avec un extrait à pH 2, à un débit d'un volume de lit (1 BV) par minute ;
- un rinçage avec de l'eau déminéralisée ;
- une élution avec HCl 1,6 M à 0,07 BV par minute.

Figure 36 - Photographie des filtrats après précipitation de NiS dans les extraits d'O. chalcidica

La capacité de la résine est alors de 0,4 eq L^{-1}. Un mécanisme global d'adsorption a été proposé (Équation 10). Dans ces conditions, 95,5 % du nickel sont fixés et 99 % élués lors d'un premier cycle. La résine n'a pas perdu son efficacité lors d'un deuxième cycle. Ca, K et Mg ne sont pas

détectés dans la solution d'élution finale. En revanche, une part importante de matière organique (35 %) est également retenue par la résine, avec une préférence pour les acides carboxyliques à chaine courte, qui passent de 14 à 21 %. La Figure 37 montre un profil classique d'élution, où l'on peut constater que le nickel est en présence de sulfates et de matière organique (dont majoritaire de l'acide citrique et oxalique). Les fractions les plus riches contiennent environ 4 g L^{-1} de nickel.

$$\overline{R-2H^+} + \overline{SO_4^{2-}} + Ni^{2+} \leftrightharpoons \overline{R-Ni^{2+}} + \overline{SO_4^{2-}} + 2H^+ \qquad (10)$$

avec R, la résine, et les espèces fixées matérialisées par la barre supérieure

Encore une fois, la présence de matière organique joue un rôle prépondérant dans cette opération. L'établissement d'un procédé simple depuis la biomasse sèche d'*O. chalcidica* semble encore loin d'être abouti, malgré des très forts taux d'extraction. Il est sans doute nécessaire d'adapter d'autres stratégies.

Limiter le rôle de la matière organique en la dégradant par ajout d'acide ou par augmentation de la température n'a pas fonctionné. Le fractionnement par ultrafiltration est une piste qui permettrait de limiter son influence. Un stage de niveau master est en cours sur le sujet.

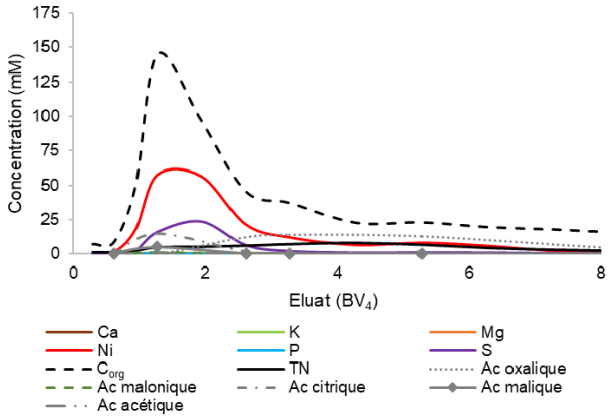

Figure 37 - Courbes caractéristiques de l'élution (HCl 1,6M) d'un extrait d'O. chalcidica avec la résine Dowex M4195

5.2 Depuis les extraits riches en terres rares

Dans la mesure où l'extraction des terres rares depuis la biomasse sèche de *D. linearis* s'est montrée efficace en présence d'extractants dissous en solution (acides forts et EDTA) ou fixés

sur une résine, les deux pistes de récupération par précipitation sélective et adsorption ont été explorées.

5.2.1 Par précipitation sélective

La présence de matière organique dissoute ne permet pas de précipiter les terres rares sous forme d'hydroxydes, la stratégie employée a été de les précipiter sous forme d'oxalate (quelle que soit la solution d'extraction), puis de les brûler pour obtenir des oxydes. La problématique est de savoir si cette opération classique de l'hydrométallurgie des terres rares est applicable dans le cas de solutions très chargées en matière organique.

a. *Cas de l'extraction à l'EDTA*

Dans le cas de l'extraction à l'EDTA, des simulations d'équilibre en solution, avec le lanthane comme référence, ont permis de trouver des conditions optimales de précipitation dans ce milieu contenant deux complexants polyacides (acide oxalique et EDTA). Dans un premier temps, le problème a été simplifié en ne tenant pas compte de la matière organique apportée par la plante et les simulations ont été vérifiées par l'expérience (Figure 38). On voir alors qu'entre pH 1,2 et 2,3, les terres rares sont exclusivement sous forme oxalate malgré la présence d'une forte quantité d'EDTA. Les proportions optimales d'acide oxalique à ajouter ont pu ainsi être quantifiées.

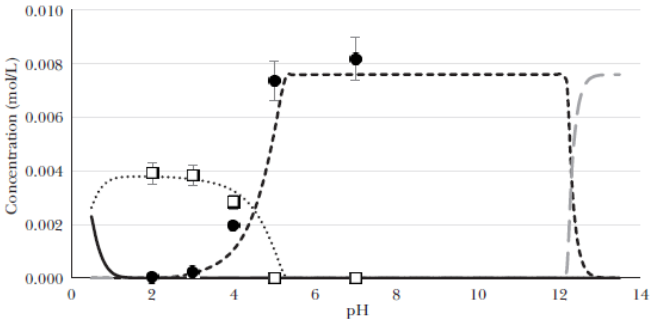

Figure 38 - Spéciation du lanthane dans une solution contenant de l'acide oxalique et de l'EDTA (l'expérience est représentée par des points, les simulations par des lignes) : La^{3+} ▬, La2Ox3 ..... et □, LaEDTA- ▬ ▬ et ●, et La(OH)2 ▬ ▬

La précipitation en conditions réelles (sur extrait de *D. linearis*) a permis de précipiter environ 70 % des terres rares, pour un rendement global (depuis l'extraction) de plus de 60 %. Contrairement à *O. chalcidica*, la matière organique présente dans l'extrait n'a que peu d'influence sur l'hydrométallurgie du système. Cependant, cette voie de synthèse présente deux inconvénients majeurs :

- l'utilisation d'un complexant coûteux (l'EDTA). Il peut, certes, être recyclé en partie (il précipite sous forme totalement protonée lors de l'ajustement du pH pour effectuer

la précipitation à l'acide oxalique), mais, il contamine le solide final, donnant des oxydes riches en carbone ;

- la co-précipitation de calcium, qui est l'impureté principale du solide final.

b. *Cas de l'extraction avec des acides forts*

Un raisonnement similaire a été adopté dans le cas de la précipitation des terres rares en présence d'acide sulfurique, comme extractant. Une augmentation de pH est nécessaire pour pour atteindre 2 à 3 et éviter la formation de sulfate de terre rares ($TRSO_4^+$). Dans ce cas, le rendement de précipitation dépasse 90 %, et atteint 72 % pour l'ensemble du procédé. La principale impureté détectée est le sodium, provenant de l'ajout de soude pour la remonté de pH. Le solide calciné est cristallisé et contient plus de 25 % en masse de lanthane et de néodyme, 10 % de cérium et 5 % de praséodyme. Finalement ce procédé permet de concentrer les terres rares du sol par un facteur 2 500.

Alors que l'extraction est un peu meilleure avec l'acide nitrique, la précipitation à l'acide oxalique ne donne lieu à la formation d'aucun précipité. Un retour vers la bibliographie a permis de montrer que les nitrates stabilisent les terres rares et qu'il faut soit augmenter leur concentration, soit celle d'acide oxalique. Le très large excès nécessaire rend ce procédé non viable.

5.2.2 Par résine complexante

L'utilisation de la résine Amberlite IRN77 permet de s'affranchir de la problématique liée à la matière organique. En effet, les terres rares sont adsorbées et éluées sans que cette dernière n'ait d'influence. Les étapes successives sont les suivantes :

- adsorption avec 0,5 M d'HNO_3 ;
- lavage de la colonne à l'eau déminéralisée (pour éliminer la solution résiduelle) ;
- élution des cations (principalement divalents) avec l'injection de HNO_3 0,75 M ;
- élution des terres rares avec HNO_3 3 M.

Les inconvénients majeurs de ce procédé résident dans le fait :

- qu'il consomme beaucoup d'acide nitrique et / ou que les solutions finales sont extrêmement diluées. En effet, il y a une co-adsorption de l'aluminium présent dans la plante. Pour éluer intégralement l'aluminium, il faut augmenter soit les volumes de solution d'élution des cations (et donc les temps opératoires), soit la concentration en acide. Dans ce cas, une partie des terres rares est éluée et donc perdue. Un compromis semble être atteint autour de 0,75 M d'acide nitrique (Figure 39) ;
- qu'il est surdimensionné (large excès de résine) et que la durée de vie de la résine reste encore à étudier.

Cependant, son atout majeur réside dans le fait que les terres rares se trouvent en solution nitrique, milieu optimal pour une séparation *via* le procédé Solvay La Rochelle.

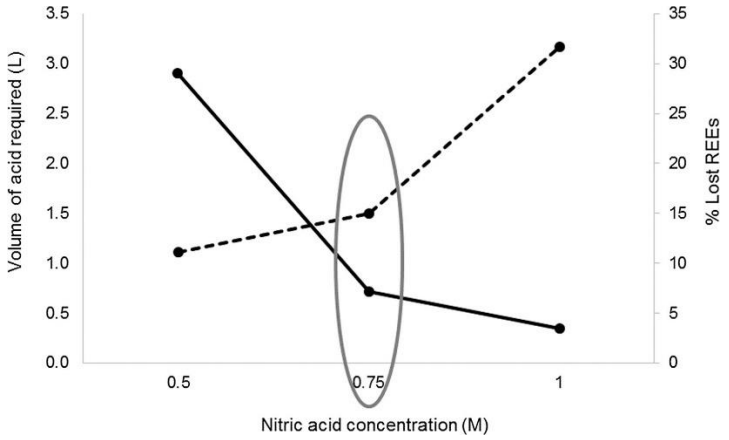

Figure 39 - Volume (trait plein) et perte en terres rares (pointillés) en fonction de la concentration d'acide nitrique nécessaire pour éliminer l'aluminium de la résine Amberlite IRN77 [ACL6]

Ce procédé reste cependant encore largement à étudier pour pouvoir faire l'objet d'un réel intérêt industriel. Un procédé mixte alliant lixiviation des cendres en condition alcaline (avec élimination de l'aluminium lors de cette phase) et séparation des divalents des trivalents par cette résine est aujourd'hui une voie qui semble plus pertinente. Il s'agit, en partie, du travail de doctorat de B. Jally.

---

6 Conclusion

Les différentes actions menées sur l'étude de la récupération des métaux directement depuis la biomasse des hyperaccumulateurs ont permis de répondre en partie aux questions soulevées. Il est effectivement possible d'extraire le métal de la plante par une lixiviation aqueuse avec de très bons rendements mais avec une grande hétérogénéité selon la plante choisie. Il est encore trop tôt pour catégoriser les hyperaccumulateurs, mais les rendements vont dépendre de la spéciation de l'élément cible dans les parties aériennes des plantes et un lien avec les études physiologiques doit pouvoir être établi.

Deux cas très différents sont apparus dans les études menées sur le nickel et les terres rares. Alors que dans ce dernier cas, la matière organique n'a pas posé de problème majeur pour mettre en œuvre les opérations d'hydrométallurgie classiques, la récupération du nickel s'est avérée plus ardue. De forts complexant organiques sont extraits de la plante en même temps que le nickel,

modifient la morphologie des solides précipités et polluent les solutions d'élution depuis les résines.

Aujourd'hui, les procédés proposés ne sont pas encore viables mais ont permis d'en comprendre les grands défis, de confirmer qu'il était possible de s'appuyer sur des simulations, et de dégager des pistes qui pourraient se révéler extrêmement pertinentes dans le développement de l'agromine.

Chapitre 7

Évaluation environnementale
et changement d'échelle

Chapitre 7 :
Évaluation environnementale et changement d'échelle

1 Introduction

Dans le domaine du recyclage des métaux, particulièrement par hydrométallurgie, un grand nombre de procédés sont proposés pour traiter un déchet spécifique. Ils sont souvent comparés sur leurs performances « chimiques », de transformation, c'est-à-dire leur rendement ou les puretés des produits finaux. Il en est ainsi par exemple de la récupération des terres rares dans les boues rouges ou encore dans les aimants permanents [89]. Pourtant, très peu d'entre eux se développent à l'échelle industrielle, notamment en raison des difficultés techniques de montée en échelle et de viabilité économique. Cependant, la valorisation des délaissés doit répondre à une exigence : les impacts environnementaux des procédés imaginés doivent être moins importants que ceux servant à traiter les ressources primaires. Sans cela, ils ne se justifient pas.

Il serait intéressant de comparer les procédés de récupération des métaux dans les délaissés, proposés dans la littérature scientifique, non plus d'un point de vue purement chimique, mais en regardant leur impact environnemental, en utilisant les outils d'analyse à notre disposition.

Ainsi, une part importante du travail de recherche menée depuis le développement du procédé ANSH a pour objectif d'en faire une réalité industrielle. Les questions qui se posent sont les suivantes :

- est-ce que le procédé développé est viable du point de vue environnemental ?
- est-ce que la production d'ANSH correspond à une demande du marché (à un prix abordable) ?
- quelles sont les améliorations environnementales possibles ? En particulier, est-ce que la montée en échelle permet un gain environnemental ?
- quels sont les verrous du changement d'échelle et est-il possible de mettre en place des démonstrateurs fonctionnels ?

2 Matériel, méthodes, moyens

2.1 Méthodologie

La montée en échelle se fait pas à pas. Des réacteurs de quelques litres ont permis de se rendre compte des premières difficultés, notamment en termes de filtration et de manipulations requises. Cette première étape a été indispensable pour investir dans un pilote de soixante litres. Un des défis majeurs est également l'approvisionnement en quantité suffisante en plante et leur combustion à plus grande échelle. Des appareils de combustion de taille conséquente ont dû être acquis et installés.

A chaque fois, des essais supplémentaires sont mis en place, pour essayer de lever les verrous techniques. Des opérations unitaires doivent être modifiées et réétudiées. Les résultats, fondamentaux pour le développement de l'agromine, n'ont souvent pas de portée scientifique majeure. Ils sont difficilement publiables malgré la rigueur apportée.

Ces premières expériences ont permis d'acquérir des données plus réalistes pour l'analyse de cycle de vie, qui a été mise en œuvre avec le logiciel SimaPro (version 8.5) avec la méthode d'analyse d'impacts ILCD (International reference life cycle data system).

2.2 Collaborations et moyens

L'évaluation environnementale du procédé ANSH s'est faite en parallèle du doctorat de J. Rodrigues, dans le cadre du projet LORVER. L'installation des pilotes a été effectuée dans le cadre de plusieurs projets : Maturation (ATER V. Houzelot, post-doctorat de F. Ferrari) et Life-Agromine (post-doctorat de C. Hazotte, stage ingénieur d'E. Diemer). Aujourd'hui, ce travail continue au sein du projet Life-Agromine, directement en collaboration avec l'entreprise Econick (qui en est devenue partenaire).

L'ensemble du travail ne pourrait être réalisé sans le support technique et financier du GISFI et particulièrement grâce à sa plateforme expérimentale, où sont stockées et brûlées les plantes.

3 Analyse de cycle de vie de l'agromine du nickel

[ACL11 ; C-INV2 ; COMI4]

L'analyse de cycle de vie du procédé ANSH a été définie avec une unité fonctionnelle de production d'un kilogramme de cendres d'hyperaccumulateur *O. chalcidica*, en Albanie, pour produire 353 g d'ANSH. Les données s'appuient sur des expériences faites à l'échelle de quelques dizaines de mètres carrés pour la culture et du litre de lixiviat pour la production d'ANSH (petits pilotes). Les déchets produits ont été considérés comme non valorisables (cf.

partie 5.2). Les impacts liés à l'érosion des sols par la mise en culture ont été pris en compte et les émissions de métaux lors de la combustion majorées à 5 % du contenu total.

Dans une première approche, l'agromine a été considérée comme une extraction minière de matières premières conventionnelles, c'est-à-dire que l'extraction des métaux du sol est considérée comme une perte de ressources. Les résultats montrent que la mise en culture des plantes représente les impacts majeurs sur toute la chaine (Figure 40), ceci étant principalement lié à la toxicité humaine et envers l'environnement. La culture sur des sols non agricoles engendre une érosion importante avec mobilisation du nickel et du chrome du sol vers l'eau, augmentant les impacts sur les risques carcinogéniques. Mais ces effets sont largement compensés par l'absorption du zinc par les plantes, limitant son transfert dans l'environnement puis dans l'alimentation humaine (diminution de la toxicité). En revanche, l'agromine est toujours favorable dans le cas d'un sol déjà cultivé, en évitant l'absorption de métaux lourds par les consommateurs.

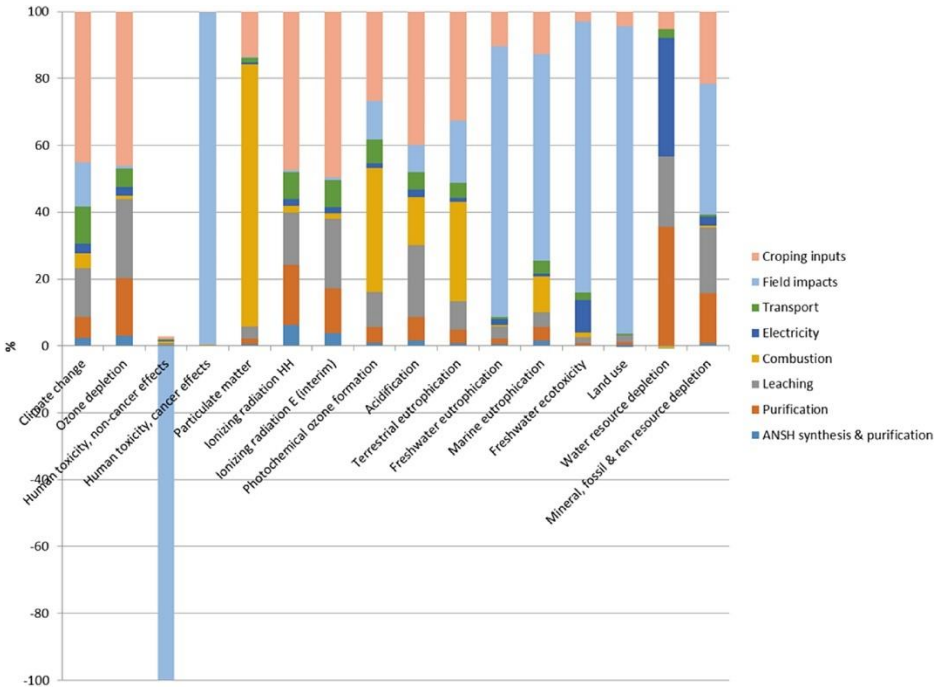

Figure 40 - Contributions environnementales des différentes étapes du procédé de production de l'ANSH par agromine à partir de O. chalcidica avec un transport de la biomasse de 50 km [ACL11]

L'évaluation d'itinéraires agronomiques particuliers a démontré qu'il était possible de limiter les impacts, en procédant par exemple à des couverts végétaux entre les cultures. L'émission de 5 % du nickel lors de la combustion augmente de 10 % l'écotoxicité du cycle de vie. Mais la combustion permet en retour de réduire les impacts de 20 à 25 % dans le cas où l'énergie se

substitue à un réseau hydroélectrique (avec des barrages en Albanie) et à plus de 100 % (impact positif) en fonction du mix énergétique considéré.

L'approche développée n'a pas permis de comparer la production de nickel biosourcé avec du nickel extrait de mine. En effet, les données sur le procédé industriel de production de l'ANSH sont difficiles à obtenir. De plus, la question de l'utilisation des ressources lors de l'exploitation d'un délaissé doit être éclaircie. C'est pourquoi, dans le cadre du projet Life-Agromine, il a été décidé de concentrer l'étude sur la production d'une liqueur riche en métal. Les données industrielles seront plus faciles à obtenir et la comparaison plus aisée. L'étude est en cours.

4 Mise en place de démonstrateurs

L'analyse du cycle de vie requiert de nombreuses données. Elles sont d'autant plus pertinentes qu'elles sont issues d'un procédé industriel. Ainsi, pas à pas, les opérations sont extrapolées et mises en place à une échelle intermédiaire de production. L'installation de pilotes de combustion et de transformations hydrométallurgiques permet d'identifier également les verrous techniques et scientifiques liés à cette montée en échelle.

4.1 Pilote de combustion

Comme évoqué précédemment (cf. chapitre 5 3.4), la combustion requiert un milieu riche en oxygène et avec peu de cendres volantes (qui peuvent contenir des métaux lourds comme le nickel, par adsorption). Le dispositif doit aussi permettre la récupération d'énergie, comme le préconise l'ACV.

L'équipement choisi est présenté sur la Figure 41d. Il a la caractéristique de permettre la combustion en fine couche de biomasse qui se déplace sur un tapis roulant. Un broyage préalable est requis (et pris en compte dans l'ACV) (Figure 41b). Les essais ont permis de brûler environ 7 kg par heure d'*O. chalcidica* sèche, ce qui correspond à la production de 0,85 kg h^{-1} de cendres (Figure 41a et f). Récemment, les gaz émis ont été mesurés selon la norme NF EN 15259 [90]. Il apparait que la concentration en nickel dans les fumées dépasse très légèrement la limite autorisée dans un environnement de travail (autour de 0,5 mg m^{-3} d'air, CNTP, soit 80 mg de nickel émis par heure). Autrement dit, les gaz d'échappement pourraient (presque) être émis à l'intérieur du bâtiment qui accueille la chaudière. Pour une installation française, les émissions ne doivent pas dépasser 25 g h^{-1} ou 5 mg m^{-3} de Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + V + Zn. L'installation pourrait être multipliée par 125 sans difficulté réglementaire. Les données de l'ACV peuvent être mises à jour.

Cependant pour des raisons de granulométrie, l'introduction de la plante broyée n'est pas optimale (bourrage au niveau de l'introduction). La fabrication de granulés a été testée (Figure 41c) et un autre type de chaudière plus rudimentaire permettant d'introduire directement la

biomasse sans broyage est en cours d'évaluation (sur la qualité des cendres principalement) (Figure 41e). L'ensemble des dispositifs est raccordé au chauffage de la plateforme du GISFI.

Le comportement des autres biomasses dans ce type de chaudière devra être testé. L'utilisation de ligneux modifiera les conditions de la combustion et les émissions associées.

Figure 41 - Photographies des dispositifs liés aux changements d'échelle de l'étape de combustion de la biomasse de l'hyperaccumulateur de nickel O. chalcidica : bottes récoltées en champs (a), plantes broyées (b), granulés de biomasse (c), appareil de combustion à tapis roulant (d), appareil de combustion pour botte entière (e), cendres produites (f) (adaptée de [COS1])

4.2 Pilote hydrométallurgique

De la même façon, pour évaluer plus précisément les quantités de déchet produits, les consommations d'énergie, la durée des opérations et les étapes de préparation, il est nécessaire de passer à l'échelle pilote pour les opérations de traitement des cendres. Ainsi depuis 2014, un premier pilote de laboratoire a été conçu avec différents réacteurs représentant les différentes étapes du procédé (Figure 42a). Après un travail d'optimisation, l'installation a pu évoluer vers un petit pilote de production, correspondant à un réacteur à fond filtrant de 60 L, avec injection automatique de réactif, et protocole géré depuis ordinateur (Figure 42b). Un travail important sur l'optimisation de la filtration a été fait, car il s'agit des étapes limitantes en termes de rendement et de temps de manipulation. Il a permis, en particulier, de choisir les toiles filtrantes en fonction des tailles des pores désirées.

Les questions techniques qui se posent sont par exemple :

- les imbrûlés contenus dans les cendres sont-ils un frein au rendement du procédé ? Faut-il les éliminer et par quel moyen (tamisage, combustion) ?
- quels matériaux doivent être utilisés pour les toiles filtrantes ?
- peut-on combiner les opérations de lixiviation et de remontée de pH sans débâtir le gâteau ?
- en combien d'heures peut-on réaliser le procédé dans sa globalité ?

Les réponses à ces questions sont des éléments précieux pour affiner les données de l'analyse environnementale et de l'analyse économique.

Figure 42 - Photographies des pilotes de transformation des cendres d'hyperaccumulateurs : pilote de laboratoire (a), petit pilote de production (b) (adaptée de [COS1])

5 Diminution des impacts environnementaux

[ACL7]

Afin de diminuer les impacts environnementaux du procédé hydrométallurgique et particulièrement des étapes de lavage et de lixiviation (Figure 21), des actions ont été conduites pour réduire les consommations et caractériser les déchets pour identifier des pistes de valorisation.

5.1 Réduction des consommations

Deux essais principaux ont été menés. Dans un premier temps, il a été démontré qu'il était possible de remplacer l'eau déminéralisée utilisée lors des lavages des cendres, par de l'eau de réseau. Le gain environnemental reste à quantifier mais il est important.

De plus, une gestion en parallèle des lots de cendres permet d'économiser de grandes quantités d'entrants, que cela soit de l'eau pour les lavages ou d'acide pour les lixiviations. En effet, plusieurs éléments sont à prendre en compte :

- le rapport solide sur liquide des étapes de lavage ne peut pas dépasser 20 % pour des raisons d'homogénéité, mais les solutions de lavage ne sont pas saturées. Elles peuvent être concentrées par un facteur 2, sans précipitation parasite ;
- l'acide est consommé pour neutraliser les cendres, puis pour lixivier le nickel, mais environ 30 % des protons n'ont pas réagi (même si ces H^+ sont essentiels pour une bonne lixiviation). Or, il faut les neutraliser dans les étapes suivantes et donc consommer des réactifs et générer des déchets). Les solutions de lixiviation peuvent être concentrées par deux sans perdre de rendement (pas de précipitation de nickel dans les cendres).

La réutilisation d'une partie des solutions d'un lot vers un autre lot permet ainsi de concentrer les solutions par deux et de limiter la consommation d'eau par deux et d'acide de 30 % (Figure 43). Pour l'étape de lavage, la concentration d'éléments (comme le potassium par exemple) du lot k s'exprime par l'Équation 11 et le régime permanent est atteint au septième lot (avec une différence de moins de 1 % par rapport à l'asymptote), lorsque V' = V'' = 0,5 V (autrement dit, la solution de lavage d'un lot est divisées en deux volumes équivalents, le premier servant de lavage pour un lot suivant après avoir été complété, et le second étant éliminé).

$$C_k = n\left[\frac{1}{V - V'} + \left(\frac{V'}{V}\right)^{k-1}\left(\frac{1}{V} - \frac{1}{V - V'}\right)\right] \qquad (11)$$

avec C_k, la concentration de l'élément en phase aqueuse pour le lot k, V, le volume de liquide de l'étape considérée et V', le volume de liquide servant au lot k+1

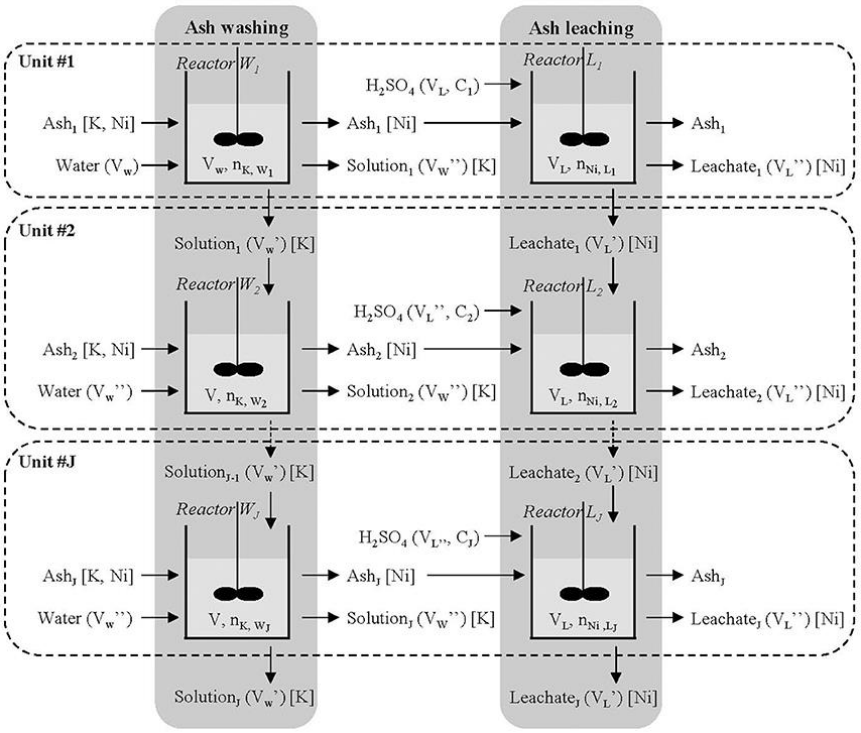

Figure 43 - Schéma de principe de gestion des lots de cendres d'hyperaccumulateurs permettant de diminuer la quantité d'entrants [ACL7]

5.2 Valorisation des déchets

Les premières étapes du procédé ANSH produisent trois types de déchets : le solide issu de l'évaporation des eaux de lavage des cendres, les cendres lixiviées, et le solide de neutralisation de la solution de lixiviation (ajout de lait de chaux dans une solution sulfurique) (Figure 44). Dans une démarche d'économie circulaire, ces trois déchets ont été caractérisés pour identifier des pistes de valorisation.

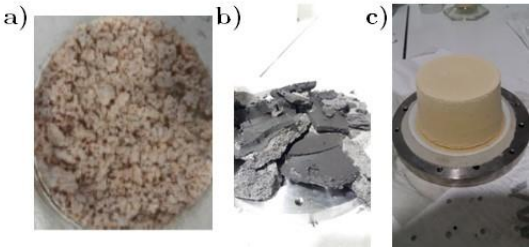

Figure 44 - Photographies des trois déchets issus des premières étapes du procédé ANSH : solide obtenu après évaporation des eaux de lavage (a), cendres lixiviées (b) et gâteau de neutralisation du lixiviat (c)

Il a été démontré que le solide de lavage avait les mêmes caractéristiques qu'un fertilisant potassique (83 % d'arcanite) et qu'il pourrait être commercialisé comme tel selon la norme NF U42-001, à l'exception du chrome qui dépasse très légèrement les prescriptions [91]. Cet engrais est actuellement en test sur des essais d'agromine en milieu contrôlé. Les cendres lixiviées contiennent, quant à elles, encore 1 % de nickel (98 % sont lixiviés mais les cendres ont perdu les deux tiers de leur masse initiale). Ce solide, après neutralisation, pourrait parfaitement convenir comme « délaissé » pour l'agromine. Le gâteau de neutralisation est composé, pour sa part, de sulfate de calcium et de gypse (sulfate de calcium hydraté) et 0,3 % de nickel. Dans certains itinéraires agronomiques d'agromine, l'apport de quantité importante de gypse est indispensable comme amendement. Il s'agit là d'une voie de valorisation qui pourrait être intéressante (si les barrières réglementaires sont levées).

La présence du chrome doit être élucidée. Provient-il des outils de coupe en acier inoxydable ou du sol directement ? Ce facteur pourrait avoir une influence sur le choix des lieux de culture.

---

6 Adéquation entre production et marché

[B1]

Après le projet Maturation d'Econick, un partenariat avec CEA-Tech a permis de réaliser une étude de marché sur les produits du nickel. Elle a pu mettre en évidence que l'ANSH est un produit à forte valeur ajoutée, mais qu'il n'a que très peu d'applications et un marché pratiquement inexistant. La production d'oxyde de nickel ou de sulfate sont plus prometteurs mais leur prix de vente est très bas (de l'ordre de l'euro ou de la dizaine d'euros le kilo). Le marché du luxe pourrait absorber le coût supplémentaire lié à l'agromine et à la production en petite quantité.

Ainsi, l'ensemble des travaux de développement (non présentés et non publiés) ont permis de mettre en place une production de d'oxyde de nickel d'une pureté supérieure à 98 %, licenciée à la société Econick, sous forme d'un savoir-faire secret. Ces spécificités correspondent parfaitement à la demande des cristalleries pour des applications de coloration. Un sulfate de nickel hexahydraté a également été produit à plus de 96 % de pureté.

La recherche de clients, le développement du marché est, depuis sa création en 2016, à la charge de la société Econick.

7 Conclusion

Les travaux scientifiques ont montré que même avec des données obtenues à petite échelle, l'agromine avait un intérêt environnemental. La culture représente la majorité des impacts, mais la récupération de la chaleur permet de rendre le bilan environnemental très intéressant. De nombreuses optimisations ont été mise en œuvre lors du changement d'échelle, permettant de grands gains de réactifs. Mais il reste encore des questions techniques en suspens, qui devront être réglées pour que le pilote de production soit opérationnel l'année prochaine. En particulier, l'influence sur les rendements d'imbrûlés, qui peuvent être présents en quantité importante selon les conditions de combustion, est un point à éclaircir.

D'autres procédés doivent maintenant être testés à une échelle supérieure, afin de pouvoir les comparer d'un point de vue environnemental (et économique).

Chapitre 8

Projet de recherche

Chapitre 8 :
Projet de recherche

1 Introduction

Mon projet scientifique s'inscrit dans la continuité du travail effectué depuis ces sept dernières années. Il s'agit de continuer à développer des procédés de séparation de métaux à partir de matrices solides non conventionnelles. Ce travail s'effectuera au LRGP, dans l'axe Perseval. Il s'appuiera sur le Labex Ressources 21, et le GISFI. La recherche continuera à porter sur le génie des procédés de séparation en voie liquide, par hydrométallurgie, pour la valorisation de ressources secondaires, en lien avec le GDR Prométhée.

Les travaux de recherches s'inscriront toujours dans des enjeux sociétaux plus globaux, qui sont la pénurie des matières premières, le recyclage et l'économie circulaire, d'une part et la réduction des émissions environnementales en proposant des procédés mettant en œuvre les principes de la chimie verte, d'autre part.

Dans les prochaines années, mon projet de recherche s'articule en quatre grands axes :

- la création de connaissances et d'outils pour la mise en place de substrats pour l'agromine ;
- le développement de nouveaux procédés de récupération du nickel, du zinc, du cadmium et des terres rares, avec une meilleure efficacité environnementale ;
- l'élargissement de la gamme de métaux et d'hyperaccumulateurs ;
- la récupération d'éléments à partir d'autres ressources secondaires.

Ce document donne déjà des pistes concrètes d'études à réaliser prochainement, qui ne sont pas réexpliquées ici. L'approche restera la même que celle appliquée, car elle a permis d'apporter de nombreuses réponses aux questionnements scientifiques. Il s'agira de développer un travail expérimental important, se basant sur les bilans de matière et en s'appuyant sur des études *in silico* de simulations d'équilibres thermodynamiques. La Figure 45 rassemble les différentes actions à mener dans les prochaines années.

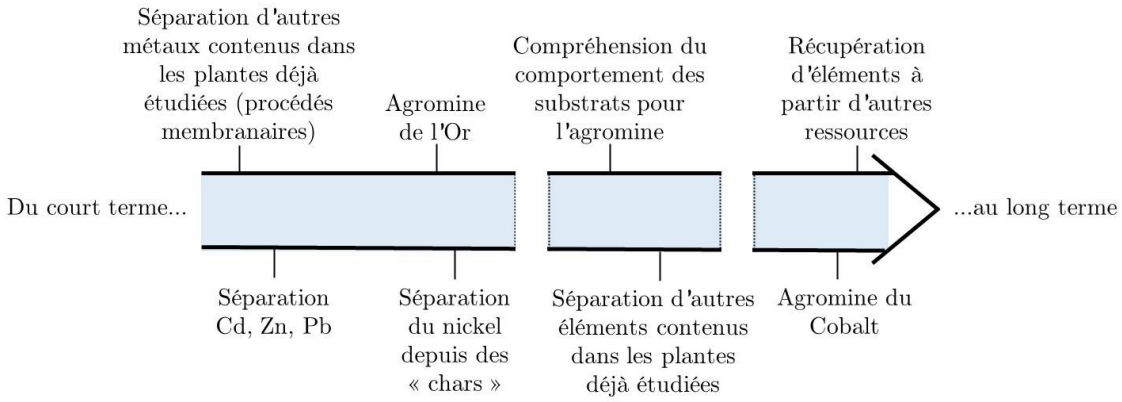

Figure 45 - Les différentes actions de de recherche à court, moyen et long terme

2 Vers une meilleure compréhension du comportement des délaissés

Les premières expériences menées dans le cadre des projets LORVER et ANR Agromine ont montré qu'il était possible de cultiver des plantes hyperaccumulatrices sur des substrats (sols) construits à partir de déchets industriels contenant du nickel [92]. Il s'agissait dans ce cas de mélanges constitués de terre dépolluée, boues de galvanisation et compost de déchets verts. Ces travaux ont clairement montré la nécessité de comprendre et maîtriser la mobilité des éléments dans ces nouveaux substrats. En effet, étant donné la toxicité du nickel, il est indispensable non seulement de favoriser son absorption par le système racinaire mais aussi et surtout de limiter sa propagation dans le milieu naturel.

Mon objectif est d'apporter des connaissances sur les processus gouvernant la mobilité du métal au sein du substrat afin de prévoir le transfert du nickel provoqué par les flux hydriques (précipitations, arrosages). Cet objectif est possible car l'équipe de recherche est connue pour sa compétence sur le couplage chimie-transport en milieu poreux et dispose des équipements nécessaires pour effectuer ces études (dispositifs lysimétriques, colonnes de percolation, système de lixiviation normalisé, logiciels de simulation *etc.*).

Ainsi, en collaboration avec des agronomes, il s'agit de développer des outils d'aide à la décision sur les traitements nécessaires des substrats métallifères (déchets industriels), en fonction des caractéristiques nécessaires pour l'agromine. En particulier, lorsque le substrat est polymétallique, cet outil doit aider à choisir et à structurer le substrat pour favoriser un métal par rapport aux autres. Cet axe de recherche doit également permettre d'adapter certains protocoles d'analyses chimiques de biodisponibilité des métaux qui se révèlent inadaptés dans le cas présent. Par exemple, il est coutume de qualifier la biodisponibilité du nickel dans le sol à l'aide d'un

extractant (DTPA) or ce test ne peut pas être transposé directement dans ce cas ; il est indispensable de comprendre et quantifier les processus chimiques impliqués.

Une première analyse des substrats possibles pour l'agromine a permis d'identifier des ressources secondaires métallifères à très fort potentiel. La réponse à un appel à projets du type « Graine » de l'ADEME sera l'occasion de mettre en place cette action. Pour la pérennité de l'agromine des terres rares (et de la recherche sur cette thématique), il est nécessaire de localiser la culture en Europe. L'identification de ces délaissés pour ces métaux est urgente.

3 Vers des procédés plus « verts »

Dans un contexte de changement climatique et de pénurie des ressources primaires, il est essentiel de développer des procédés respectueux de l'environnement, surtout dans le cadre d'une production de métaux à partir de plantes. Leur optimisation, en limitant les réactifs, l'eau, la consommation énergétique et la production de déchets, guide le travail quotidien de l'équipe. Cependant, j'envisage de mettre en place d'autres actions pour atteindre cet objectif.

3.1 Valoriser d'autres éléments de la plante

La plante ne contient pas seulement l'élément cible, c'est une matrice solide multiconstituant. Il est possible de valoriser les métaux co-extraits (lorsqu'il y en a) et également des éléments constitutifs des végétaux. Il peut s'agir parfois de composés à faible valeur intrinsèque, mais leur provenance en fait leur valeur. Ainsi, l'accumulation des terres rares s'accompagne de celle de l'aluminium, (ou du manganèse dans certains cas, comme avec *Phytolacca americana*). Cet élément est actuellement considéré comme une impureté. Il doit être extrait et valorisé au même titre que les terres rares.

La récupération du magnésium, considéré comme une matière première critique par l'Union Européenne [93], et du phosphore, dont la ressource minérale s'amenuise, dans des procédés de valorisation du nickel, doit devenir une priorité. Il s'agit d'éléments toujours présents dans les cendres de plantes. Cette démarche pourra d'ailleurs être transposée à des végétaux non hyperaccumulateurs. L'ajout d'opérations unitaires, ou la modification de l'architecture des procédés doivent être mis en œuvre pour les isoler, sans modifier les rendements et les puretés du nickel. Évidemment, le gain environnemental apporté par cet ajout d'étapes (donc de réactifs, de chaleur *etc.*) sera évalué par une analyse du cycle de vie. Les procédés de séparation membranaires semblent être une piste intéressante (en particulier la nanofiltration). Très peu appliqués en hydrométallurgie, leur étude dans le contexte de l'agromine sera innovant et permettra de renforcer les connaissances dans le domaine. Un stage de niveau Master a débuté sur le sujet, afin d'effectuer une première étude.

3.2 Développer des procédés de rupture

Les grands gains environnementaux s'accompagnent généralement de rupture technologique. Dans cet axe du projet de recherche, il s'agit de développer des procédés très différents et d'en évaluer l'intérêt pour la filière agromine. Ces sujets de recherche sont plus risqués.

Pour le nickel, la première option est d'utiliser des complexants relativement spécifiques en fonction des conditions, à faible impact environnemental. Les premiers essais avec de l'acide décanoïque (issu de noix de coco) ont montré des résultats prometteurs qu'il faut confirmer et approfondir. L'utilisation de résine complexante est à finaliser. La seconde option est de fractionner (par ultrafiltration) les porteurs du nickel présent dans les lixiviats obtenus après extraction directe depuis la biomasse, et de les isoler. Il s'agit alors d'isoler directement des complexes organométalliques qui pourraient se substituer à certaines molécules commercialisées. La dernière option est d'effectuer des combustions réactives. Cela consiste à introduire un réactif lors de la combustion pour favoriser l'apparition de forme chimique soluble. Cette approche n'a jamais été étudiée mais pourrait clairement faciliter le transfert du nickel en phase liquide.

Un approfondissement de la séparation Cd, Zn, Pb est essentiel pour la thématique agromine. Même s'il ne s'agit pas de métaux de très forte valeur, ils représentent un potentiel important, car ce sont les polluants majeurs des sols, aussi bien en France que dans toutes les régions industrialisées. On les trouve notamment dans les sols des régions avec un passé sidérurgique (Nord de la France, Lorraine). Le zinc peut avoir un intérêt commercial important, car il entre dans des formulations cosmétiques et pharmaceutiques, mais il est absolument essentiel qu'il soit exempt de Cd et de Pb. Mon objectif est donc de développer des procédés suffisamment sélectifs pour séparer les métaux lorsqu'ils sont prélevés concomitamment par la plante. Le projet Solamet (ADEME, programme Graine) qui vient de débuter, doit permettre d'éclairer ce point, en proposant en particulier des séparations différenciées.

3.3 Vers l'écoconception

L'évaluation environnementale des procédés mis en place reste encore à améliorer. Il faut cependant que ces derniers se stabilisent pour que l'étude environnementale (comme l'ACV) soit pertinente. Cependant, il semble qu'il y ait un travail très important d'évaluation des opérations unitaires et des procédés hydrométallurgiques à faire. La problématique de l'économie circulaire engendre de très nombreuses études de traitements de délaissés, mais certains choix pourraient se faire en amont (dès la conception) pour tendre vers des procédés moins impactants. Il serait dans un premier temps intéressant d'effectuer un premier travail bibliographique pour comparer sous l'angle environnemental les procédés existants publiés. Dans un second temps, il est important de développer un outil d'aide à la décision, qui permette de guider les choix dans les opérations unitaires pour mettre en place un procédé.

4 Vers d'autres éléments

Comme évoqué dans le chapitre 3 et par l'Équation 3, certains métaux ont un fort potentiel pour l'agromine. Un des axes de mon projet de recherche est donc d'élargir la gamme de métaux récupéré par agromine. Cet élargissement doit cependant être mesuré, car le développement de procédé demande beaucoup de temps. Deux éléments principaux sont ciblés : l'or (Au) et le cobalt (Co).

Un travail préliminaire a débuté l'année dernière sur la recherche d'hyperaccumulateurs d'or, d'abord par analyse non destructive de plantes d'herbiers (Muséum d'Histoire Naturelle de Paris, herbier de Guyane), puis par exploration de terrain en Guyane. Certaines plantes ont en effet la capacité d'accumuler de l'or en conditions contrôlées avec l'ajout de complexants pour mobiliser le métal [R2]. Les résultats ont montré que les cendres de certaines plantes récoltées sur des sites aurifères contenaient plus de 40 ppm d'or (soit plus de six fois plus que des minerais classiques). Une bourse de thèse (auprès du Labex R21) a été obtenue (projet AhpoG), pour confirmer ce résultat et proposer une voie de valorisation de ce métal.

Le cobalt, quant à lui, est un objectif à moyen terme mais qui ne semble pas présenter beaucoup de verrous. En effet, sa chimie est proche de celle nickel et la difficulté pour l'industrie minière classique est la séparation de ces deux éléments. Il semble cependant que certaine plantes (comme *Berkheya coddii*) accumulent de grandes quantités de cobalt, avec peu de nickel. Ainsi une approche similaire à celle du nickel pourrait être transposée. Le grand défi est l'approvisionnement en biomasse, qui reste difficile (Afrique centrale). Il nécessite un partenariat fort avec des collègues agronomes pour la mise en place d'une culture de ces plantes sur des sols riches en Co.

5 Vers d'autres délaissés

A plus long terme, l'expérience acquise sur la valorisation d'éléments contenus dans de la biomasse doit pouvoir s'élargir à d'autres sources secondaires. Que cela soit d'autres types de biomasse (comme des algues, des plantes halophytes, des biofilms bactériens utilisés dans l'épuration d'effluents) ou d'autres types de cendres (pour la valorisation d'éléments comme le phosphore, le potassium ou le magnésium), un champ de recherche immense dans le domaine de l'économie circulaire est ouvert.

Ce volet de recherche s'accompagnera de l'écriture d'un document pédagogique à l'attention des étudiants du supérieur, pour aborder le traitement des déchets par une approche plus scientifique. Un CRCT enseignement sera sans doute demandé.

6 Conclusion

Les recherches menées depuis mon recrutement en 2013 ont permis de construire les fondements des recherches que j'envisage dans les années à venir. Il s'agit d'élargir le volet « procédés » de

la filière agromine en apportant des connaissances nouvelles et en concevant de nouveaux procédés pour valoriser des ressources critiques dispersées dans des matrices complexes.

Au plan du laboratoire LRGP et de l'Université de Lorraine, ces recherches ont un caractère structurant, car elles me permettent de collaborer avec d'autres équipes au sein du laboratoire (e.g. GREENER – valorisation thermochimique de la biomasse), de contribuer au développement de la thématique transversale « hydrométallurgie », et de travailler avec d'autres laboratoires (e.g. Géoressources, LSE) dans le cadre du Labex Ressources 21.

Je compte également continuer à développer des collaborations sur le plan national, avec d'autres équipes présentes dans le GDR Prométhée. Enfin, sur le plan international, je chercherai à poursuivre le partenariat avec l'Université Sun Yat-Sen de Canton, l'Université de Queensland de Brisbane et à construire des collaborations avec l'UQAT de Rouyn Noranda (Canada) (depuis 2019, des projets Samuel de Champlain sont déposés chaque année mais n'ont pas encore été acceptés).

Mes recherches pourront dans certains cas trouver une finalité industrielle, et être notamment appliquées par la start-up Econick et / ou d'autres entreprises.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce document dresse un bilan de mes activités pédagogiques et de recherche, centré sur l'apport du génie des procédés pour la valorisation de ressources métalliques contenues dans des matériaux délaissés, et pour l'évaluation environnementale. A partir de là, des perspectives sont proposées.

Concernant **la pédagogie**, les difficultés liées à l'enseignement du traitement des déchets, du recyclage, de l'évaluation environnementale ont été soulignées : souvent centré sur des objets variés, il subit l'interférence du discours des médias, et de la multiplicité des actions menées dans ce domaine. Il est évolutif et dépendant des politiques publiques (en particulier de la règlementation). Ainsi, il est fondamental d'asseoir son enseignement sur un socle scientifique solide, qui peut être issu de différentes disciplines relevant des sciences dites « dures » comme la chimie, la physique, la biologie et des sciences humaines et sociales, comme l'économie, le droit. L'importance des méthodes du génie des procédés a été démontrée, car elles sont fondées sur les bilans de matière et d'énergie, qui constituent la pierre angulaire de l'étude du devenir de la matière, en vue du recyclage ou lors de sa dissémination dans l'environnement. Ce constat a mené à une réflexion sur les connaissances fondamentales à enseigner, et servira de base à la rédaction d'un livre pédagogique à destination des étudiants ingénieurs qui souhaitent disposer d'outils pour évoluer et s'adapter dans ce domaine mouvant.

Concernant **la recherche**, les activités présentées sont centrées sur la valorisation des métaux disséminés dans des ressources secondaires, au moyen de l'agromine. Cette approche allie le volet « botanique et agronomie » pour la connaissance et la culture des plantes hyperaccumulatrices et le volet « hydrométallurgie et procédés » pour la valorisation du métal. Elle constitue l'une des méthodes possibles permettant d'exploiter des métaux stratégiques contenus dans des délaissés (*e.g.* sols riches en métaux, stériles miniers, déchets industriels), qui sont des matrices complexes multiconstituant, dans lesquelles les métaux sont dilués. Le travail de recherche entrepris a démontré qu'il était possible de considérer l'hyperaccumulation comme une véritable opération unitaire du génie des procédés, qui s'intègre dans un procédé hydrométallurgique global. Il reste encore à en explorer toutes les potentialités, à en maitriser parfaitement les limites, pour que cette opération devienne une possibilité parmi d'autres, dans le panel à la disposition d'un ingénieur procédé.

L'étude de la récupération par hydrométallurgie de différents métaux à partir de plusieurs types de plantes, a permis de montrer qu'il était possible d'adopter une approche et une démarche scientifique générique, malgré la typicité des cas. Une caractérisation chimique de la biomasse et des cendres sert à élaborer des procédés hydrométallurgiques en choisissant un enchaînement d'opérations, permettant d'atteindre les spécifications du marché. L'étude des mécanismes de

transfert de matière donne des éléments fondamentaux pour extrapoler la synthèse à l'échelle pilote et pour optimiser les conditions opératoires, en vue de minimiser les impacts environnementaux liés à la transformation de la matière. Cette démarche est fondamentale car elle peut être appliquée à d'autres sources secondaires de métaux, et ceci en dépit de leur caractère unique.

Sur le plan scientifique, on peut considérer que la voie de l'agromine est encore à ses débuts. Il a été mis en exergue que certains des éléments constitutifs des plantes jouaient un rôle important dans la conception des procédés hydrométallurgiques mais il reste de nombreux aspects à approfondir ou à initier. Ainsi, la récupération d'autres métaux à partir d'autres plantes et le développement de l'agromine à l'échelle industrielle sont à renforcer. Le travail laisse transparaitre la nécessité de comprendre une chimie complexe liée à des mélanges de métaux inédits dans des matrices inhabituelles, et aux interactions organométalliques en solution.

Ce travail s'inscrit dans la démarche globale de la valorisation des délaissés, dans le cadre de recherches menées sur le recyclage, la valorisation matière et sur l'évaluation environnementale des procédés. Il répond en partie à la demande sociétale, puisqu'il permet de proposer des productions locales de métaux biosourcés à impact environnemental limité. Economiquement, l'agromine peut participer à la diminution de la pression sur la demande en matière première, tout en créant une activité et de nouveaux emplois (industriels et agricoles) en Europe. Elle a pleinement son rôle à jouer dans l'économie circulaire et le développement durable.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Ministère de la Transition Écologique et Solidaire. *Loi n° 2020-105 du 10 février 2020 relative à la lutte contre le gaspillage et à l'économie circulaire*. JO du 11 février 2020, 2020.

[2] EEIGM. *EEIGM : École Européenne d'Ingénieurs en Génie des Matériaux* [en ligne]. Disponible sur : https://eeigm.univ-lorraine.fr/, 2020 [consulté le 24 avril 2020].

[3] L'Étudiant. *Classement des écoles d'ingénieurs 2020 selon le critère ouverture internationale* [en ligne]. Disponible sur : https://www.letudiant.fr/palmares/palmares-des-ecoles-d-ingenieurs/international-2.html, 2020 [consulté le 5 octobre 2020].

[4] EEIGM. *International : consortium EEIGM* [en ligne]. Disponible sur : https://eeigm.univ-lorraine.fr/fr/international/consortium-eeigm, 2020 [consulté le 24 avril 2020].

[5] PréConsultant. *SimaPro: LCA software for fact-based sustainability* [en ligne]. Disponible sur : https://simapro.com/, 2020 [consulté le 24 avril 2020].

[6] Le Cnam Grand-Est. *Diplôme d'ingénieur•e spécialité éco-conception et fin de vie des produits* [en ligne]. Disponible sur https://www.cnam-grandest.fr/formation/ING6600A, 2020 [consulté le 24 avril 2020].

[7] Wikipedia. *Polydiméthylsiloxane* [en ligne]. Disponible sur : https://fr.wikipedia.org/wiki/Polydiméthylsiloxane, 2020 [consulté le 4 août 2020].

[8] LRGP. *LRGP : Laboratoire Réactions et Génie des Procédés* [en ligne]. Disponible sur : http://lrgp-nancy.cnrs.fr/, 2020 [consulté 24 avril 2020].

[9] Université de Lorraine. *Énergie, Mécanique, Procédés, Produits (EMPP)* [en ligne]. Disponible sur : http://www.univ-lorraine.fr/recherche/pole_scientifique/energie-mécanique-procédés-produits-empp, 2020 [consulté 24 avril 2020].

[10] GISFI. *GISFI : Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles* [en ligne]. Disponible sur : http://gisfi.univ-lorraine.fr/fr/, 2020 [consulté 24 avril 2020].

[11] CNRS. *Le Groupement de Recherche Prométhée* [en ligne]. Disponible sur : https://gdr-promethee.cnrs.fr/index.php/fr/, 2020 [consulté 24 avril 2020].

[12] Henkel M. La relation enseignement-recherche. *Politiques et Gestion de l'Enseignement Supérieur*, 2004, 16(2), pp. 21-36.

[13] de Jonghe A.-M. Gérer les tensions entre recherche et enseignement. *Politiques et Gestion de l'Enseignement Supérieur*, 2005, 17(2), pp. 69-84.

[14] ADEME. *Expertises : Économie circulaire* [en ligne]. Disponible sur : https://www.ademe.fr/expertises/economie-circulaire, 2020 [consulté le 5 octobre 2020].

[15] Académie des Technologies. *Accueil : Académie des technologies* [en ligne]. Disponible sur : https://www.academie-technologies.fr/, 2020 [consulté le 5 octobre 202].

[16] Li C., Ji X., Luo X. Visualizing hotspots and future trends in phytomining research through scientometrics. *Sustainability*, 2020, 12(11), 4593.

[17] Econick. *Econick* [en ligne]. Disponible sur : https://www.econick.fr/, 2019 [consulté le 4 août 2020].

[18] Daum. *Tortue luth* [en ligne]. Disponible sur https://www.daum.fr/tortue-luth/, 2020 [consulté le 4 août 2020].

[19] France TV Info. *J'innove : du métal à base de plantes* [en ligne]. Disponible sur : https://www.francetvinfo.fr/monde/environnement/jinnove-du-metal-a-base-de-plantes_2147389.html, 2017 [consulté le 4 août 2020].

[20] Arte. *Sols contaminés des plantes à la rescousse* [en ligne]. Disponible sur : https://www.dailymotion.com/video/x5h1k9b, 2016 [consulté le 4 août 2020].

[21] Ministère de la Transition Écologique et Solidaire. *Loi n° 75-633 du 15 juillet 1975 relative à l'élimination des déchets et à la récupération des matériaux*. JO du 16 juillet 1975, 1975.

[22] Conseil des Communautés Européennes. *Directive 75/442/CEE du Conseil, du 15 juillet 1975, relative aux déchets*. JOUE L194 du 27 juillet 1975, 1975.

[23] Commission Européenne. *Communication de la commission au parlement européen, au conseil, au comité économique et social européen et au comité des régions : relever les défis posés par les marchés des produits de base et les matières premières*. COM(2011)25, 2011, 28 p.

[24] Parlement et Conseil Européens. *Directive 2008/98/CE du Parlement Européen et du Conseil du 19 novembre 2008 relative aux déchets et abrogeant certaines directives*. JOUE L312 du 22 novembre 2018, 2018.

[25] ADEME. *Médiathèque* [en ligne]. Disponible sur : https://www.ademe.fr/mediatheque, 2020 [consulté le 5 août 2020].

[26] Ministère de la Transition Écologique et Solidaire. *Ministère de la Transition Écologique* [en ligne]. Disponible sur : https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/, 2020 [consulté le 5 août 2020].

[27] Conseil National des Universités. *CNU : Section 62* [en ligne]. Disponible sur : https://www.conseil-national-des-universites.fr/cnu/#/entite/entiteName/CNU/idChild/33/idNode/4243-4292, 2020 [consulté le 05 août 2020].

[28] Le Monde. *Citation : Rien ne se perd, rien ne se crée, tout se transforme - Antoine Lavoisier* [en ligne]. Disponible sur : https://dicocitations.lemonde.fr/citations/citation-58211.php, 2020 [consulté le 13 octobre 2020].

[29] ADEME. *Economie circulaire : notions*. Fiche technique, 2013, 10 p.

[30] Goodship V. *Management, recycling and reuse of waste composites*. CRC Press, Woodhead Publ., 2010, 613 p.

[31] Sheldon R.A. Atom utilisation, E factors and the catalytic solution. *Comptes-Rendus de l'Académie des Sciences*, 2000, 3(7), pp. 162-174.

[32] AFNOR. *Analyse du cycle de vie : principes et cadre*. NF EN ISO 14040, 2006, 35 p.

[33] Commission Européenne. *Report on critical raw materials for the EU: report of the ad hoc working group on defining Critical Raw Materials*. Rapport, 2014, 41 p.

[34] Commission Européenne. *Study on the review of the list of Critical Raw Materials: Criticality assessments*. Rapport, 2017, 93 p.

[35] ADEME. *Déchets chiffres-clés : édition 2020*. Rapport 010692, 2020, 80 p.

[36] Yi Q. Types, amounts and effects of industrial solid wastes. In: Qian Y. *Point sources of pollution: local effects and control*. Unesco Eolss, 2003, pp. 204-220.

[37] Albanese S., Sadeghi M., Lima A., Cicchella D., Dinelli E. Valera P., Falconi M. Demetriades A., De Vivo B. GEMAS: Cobalt, Cr, Cu and Ni distribution in agricultural and grazing land soil of Europe. *Journal of Geochemical Exploration*, 2015, 154, pp. 81-93.

[38] ADEME. *Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaine : bilan qualitatif de la contamination par les éléments tracés métalliques et les composés tracés organiques et application quantitative pour les éléments traces métalliques*. Rapport 57992, 2007, 329 p.

[39] Eurostat. *Treatment of waste by waste category, hazardousness and waste management operations* [en ligne]. Disponible sur : https://ec.europa.eu/eurostat/databrowser/view/env_wastrt/default/table?lang=en, 2020 [consulté le 06 août 2020].

[40] AFNOR. *Caractérisation des déchets : lixiviation - Essai de conformité pour la lixiviation des déchets fragmentés et des boues*. NF EN 12457-1, 2002, 31 p.

[41] AFNOR. *Caractérisation des déchets : essais de comportement à la lixiviation pour la caractérisation de base - Essai de lixiviation dynamique des monolithes avec renouvellement périodique du lixiviant, dans des conditions d'essais fixes*. NF EN 15863, 2015, 66 p.

[42] Techniques de l'Ingénieur. *Dictionnaire technique multilingue : phytoremédiation* [en ligne]. Disponible sur https://www-techniques-ingenieur-fr.bases-doc.univ-lorraine.fr/lexique/phytoremediation-f-63452.html, 2020 [consulté le 12 octobre 2020].

[43] Dumat C., Austry A. Phytotechnologies pour la gestion des sols pollués par les métaux. *Techniques de l'Ingénieur*, G2635V1, 2014, 15 p.

[44] EMSE. *Phytoperf : Evaluation des performances de la phytostabilisation sur le site de Salsigne (Aude)* [en ligne]. Disponible sur : https://www.emse.fr/~bouchardon/recherche/phytoperf/phytoperf.htm, 2020 [consulté le 31 juillet 2020].

[45] Lebourg A., Sterckeman T., Ciesielski H., Proix N. Intérêt de différents réactifs d'extraction chimique pour l'évaluation de la biodisponibilité des métaux en traces du sol. *Agronomie*, 1996, 16(4), pp. 201-215.

[46] Reeves R.D., Baker A.J.M., Jaffré T., Erskine P.D., Echevarria G., van der Ent A. A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements. *New Phytologist*, 2018, 218(2), pp. 407-411.

[47] Chen T., Lei M., Wan X., Zhou X., Yang J., Guo G., Cai W. Element case studies: arsenic. In: van der Ent A., Echevarria G., Morel J.L., Baker A.J.L. *Agromining: farming for metals*. Springer, 2018, pp. 275-281.

[48] Yan, X.L., Che, T.B., Liao X.Y., Huang Z.C, Pan J.R., Hu T.D., Nie C.J., Xie H. Arsenic transformation and volatilization during incineration of the hyperaccumulator *Pteris vittata L. Environmental Science & Technology*, 2008, 42(5), pp. 1479-1484.

[49] Cui X., Shen Y., Yang Q., Kawi S., He Z., Yan X., Wang C.H. Simultaneous syngas and biochar production during heavy metal separation from Cd/Zn hyperaccumulator (*Sedum alfredii*) by gasification. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 347, pp. 543-551.

[50] Keller C., Ludwig C., Davoli F., Wochele J. Thermal treatment of metal-enriched biomass produced from heavy metal phytoextraction. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(9), pp. 3359-3367.

[51] Rizet L., Charpentier P.-E. Métallurgie extractive - Hydrométallurgie. *Techniques de l'Ingénieur*, M2235V3, 2000, 14 p.

[52] Morin D. Biotechnologies dans la métallurgie extractive -Microbiologie et extraction des métaux. *Techniques de l'Ingénieur*, M2238V3, 2013, 16 p.

[53] Chaney R.L., Baker A.J.L., Morel J.L. The Long Road to Developing Agromining / Phytomining. In: van der Ent A., Echevarria G., Morel J.L., Baker A.J.L. *Agromining: farming for metals*. Springer, 2018, pp. 1-17.

[54] Li Y.M., Chaney R., Brewer E., Roseberg R., Angle J.S., Baker A., Reeves R., Nelkin J. Development of a technology for commercial phytoextraction of nickel: economic and technical considerations. *Plant and Soil*, 2003, 249(1), pp. 107-115.

[55] Losfeld G., Escande V., Vidal de La Blache P., L'Huillier L., Grison C. Design and performance of supported Lewis acid catalysts derived from metal contaminated biomass for Friedel–Crafts alkylation and acylation. *Catalysis Today,* 2012, 189(1), pp. 111-116.

[56] Losfeld G., de La Blache V., Escande V., Grison C. Zinc hyperaccumulating plants as renewable resources for the chlorination process of alcohols. *Green Chemistry Letters and Reviews*, 2012, 5(3), pp. 451-456.

[57] Escande V., Renard B.-L., Grison C. Lewis acid catalysis and Green oxidations: sequential tandem oxidation processes induced by Mn-hyperaccumulating plants. *Environmental Science and Pollution Research*, 2015, 22(8), pp. 5633-5652.

[58] Nkrumah P.N., Chaney R.L., Morel J.L. Agronomy of 'metal crops' Used in agromining. In: van der Ent A., Echevarria G., Morel J.L., Baker A.J.L. *Agromining: farming for metals*. Springer, 2018, pp.19-38.

[59] Anderson C.W.N., Brooks R.R., Chiarucci A., LaCoste C.J., Leblanc M., Robinson B.H., Simcock R., Stewart R.B. Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, 1999, 67(1), pp. 407-415.

[60] Barbaroux R., Plasari E., Merci G., Simonnot M.-O., Morel J.L., Blais J.-F. A new process for nickel ammonium disulfate production from ash of the hyperaccumulating plant *Alyssum murale*. *Science of the Total Environment*, 2012, 423, pp. 111-119.

[61] Mercier G., Barbaroux R., Plasari E., Blais J.-F., Simonnot M.-O., Morel J.L. *Production of a crystallized nickel salt from hyperaccumulator plants*. EP2670707A4, 2015.

[62] Escande V., Olszewski T.K., Grison C. Preparation of ecological catalysts derived from Zn hyperaccumulating plants and their catalytic activity in Diels–Alder reaction. *Comptes Rendus Chimie*, 2014, 17(7), pp. 731-737.

[63] Escande V., Petit E., Garoux L., Boulanger C., Grison C. Switchable alkene epoxidation/oxidative cleavage with H_2O_2/$NaHCO_3$: efficient heterogeneous catalysis derived from biosourced Eco-Mn. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, 3(11), pp. 2704-2715.

[64] Lamb A.E., Anderson C.W.N., Haverkamp R.G. The extraction of gold from plants and its application to phytomining. *Chemistry in New Zealand*, 2011, 9, pp. 31-33.

[65] Barbaroux B., Mercier G., Blais J.-F., Morel J.L., Simonnot M.-O. A new method for obtaining nickel metal from the hyperaccumulator plant *Alyssum murale*. *Separation and Purification Technology*, 2011, 83, pp. 57-65.

[66] Barkoudah Y., Henderson J. Plant ashes from Syria and the manufacture of ancient glass: ethnographic and scientific aspects. *Journal of Glass Studies*, 2006, 48, pp. 297-321.

[67] Tite M.S., Shortland A., Maniatis Y., Kavoussanaki D., Harris S.A. The composition of the soda-rich and mixed alkali plant ashes used in the production of glass. *Journal of Archaeological Science*, 2006, 33(9), pp. 1284-1292.

[68] Hakbijl T. The traditional, historical and prehistoric use of ashes as an insecticide, with an experimental study on the insecticidal efficacy of washed ash. *Environmental Archaeology*, 2002, 7(1), pp. 13-22.

[69] Panagiotakopulu E., Buckland P.C., Day P.M., Doumas C. Natural insecticides and insect repellents in antiquity: A review of the evidence. *Journal of Archaeological Science*, 1995, 22(5), pp. 705-710.

[70] Bird J.F. The nineteenth-century soap industry and its exploitation of intertidal vegetation in Eastern Australia. *Australian Geographer*, 1978, 14(1), pp. 38-41.

[71] Onyegbado C.O., Iyagba E.T., Offor O.J. Solid soap production using plantain peel ash as source of alkali. *Journal of Applied Sciences and Environmental Management*, 2002, 6(1), pp. 73-77.

[72] Echeverri J.A., Román-Jitdutjaaño O.E. Witoto ash salts from the Amazon. *Journal of Ethnopharmacology,* 2011, 138(2), pp. 492-502.

[73] Mianpeurem T., Mbailao M., Nambatingar N., Yaya M., Ngamadji A. Elemental composition of vegetable salts from ash of four common plants species from chad. *International Journal of Pharmacology*, 2012, 8(6), pp. 582-585.

[74] AFNOR. Biocombustibles solides - Classes et spécifications des combustibles - Partie 1 : exigences générales. NF EN ISO 17225-1, 2014, 77 p.

[75] Nguyen M.N., Meharg A.A., Carey M., Dultz S., Marone F., Cichy S.B., Tran, C.T., Le G.H., Mai, N.T., Nguyen T.T.H. Fern, *Dicranopteris linearis*, derived phytoliths in soil: Morphotypes, solubility and content in relation to soil properties. *European Journal of Soil Science*, 2019, 70(3), pp. 507-517.

[76] Montargès-Pelletier E., Chardot V., Echevarria G., Michot L.J., Bauer A., Morel J.L. Identification of nickel chelators in three hyperaccumulating plants: An X-ray spectroscopic study. Phytochemistry, 2008, 69(8), pp. 1695-1709.

[77] Parker H.L., Rylott E.L., Hunt A.J., Dodson J.R., Taylor A.F., Bruce N.C., Clark J.H. Supported palladium nanoparticles synthesized by living plants as a catalyst for Suzuki-Miyaura reactions. *Plos One*, 2014, 9(1), e87192.

[78] Koppejan J., van Loo S. *The handbook of biomass combustion and co-firing*. Routledge, 2012, 466 p.

[79] Sommersacher P., Brunner T., Obernberger I. Fuel indexes: A novel method for the evaluation of relevant combustion properties of new biomass fuels. *Energy Fuels*, 2012, 26(1), pp. 380-390.

[80] Buissette V., Le Mercier T. Terres rares. *Techniques de l'Ingénieur*, J6630V2, 2019, 31 p.

[81] Villermaux J. *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*. 2^{e} éd. Tec & doc, 1993, 448 p.

[82] Stopíc S., Friedrich B., Fuchs R.B. Kinetics of sulphuric acid leaching of the Serbian nickel lateritic ore under atmospheric pressure. *Metalurgija*, 2002, 8, pp. 235-244.

[83] Cussler E.L. *Diffusion: Mass transfer in fluid systems*. Cambridge University Press, 2009, 655 p.

[84] Ostap S. Control of silica in the Bayer process used for alumina production. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1986, 25(2), pp. 101-106.

[85] Estrade N., Cloquet C., Echevarria G., Sterckeman T., Deng, T., Tang Y., Morel J.L. Weathering and vegetation controls on nickel isotope fractionation in surface ultramafic environments (Albania). *Earth and Planetary Science Letters*, 2015, 423, pp. 24-35.

[86] Liu W.S., Zheng H.X., Guo M.N., Liu C., Huot H., Morel J.L., van der Ent A., Tang Y.T., Qiu R.L. Co-deposition of silicon with rare earth elements (REEs) and aluminium in the fern *Dicranopteris linearis* from China. *Plant and Soil*, 2019, 437(1), pp. 427-437.

[87] Martell A.E., Smith R.M. *Critical stability constants: Other organic ligands* (vol. 3). Plenum Press, 1977, 495 p.

[88] NIST. *NIST46* [en ligne]. Disponible sur : https://www.nist.gov/srd/nist46, 2013 [consulté le 13 octobre 2020].

[89] Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., van Gerven T., Yang Y., Walton A., Buchert M. Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 2013, 51, pp. 1-22.

[90] AFNOR. *Qualité de l'air - Mesurage des émissions de sources fixes : exigences relatives aux sections et aux sites de mesurage et relatives à l'objectif, au plan et au rapport de mesurage*. NF EN 15259, 2017, 81 p.

[91] AFNOR. *Engrais - Dénominations et spécifications*. NF U42-001, 1981, 39 p.

[92] Rue M. *Hyperaccumulation du nickel sur des substrats élaborés pour l'agromine*. Thèse de doctorat. Sciences agronomiques. Université de Lorraine, 2017, 270 p.

[93] Commission Européenne. *Communication de la commission au parlement européen, au conseil, au comité économique et social européen et au comité des régions relative à la liste 2017 des matières premières critiques pour l'UE*. COM(2017)490, 2017, 8 p.

Annexes

Annexe 1 :
Liste des travaux

1 Thèse, master

T1. **Laubie B.** *Dégradation bio-physico-chimique des élastomères silicones : influence des catalyseurs de polycondensation et impacts environnementaux*. Thèse de doctorat. Chimie. Insa de Lyon, 2012, 306 p.

T2. **Laubie B.** *Etude de l'influence de la teneur en eau sur la cinétique de production de méthane dans les procédés de méthanisation par voie sèche*. Master Recherche. Insa de Lyon, 2009, 86 p.

2 Chapitres de livres

COS1. **Laubie B.**, Vaughan J., Simonnot M.-O. Processing of hyperaccumulator plants to nickel products. In: van der Ent A., Baker A.J.L, Echevarria G, Simonnot M.-O., Morel J.L. *Agromining: farming for metals*. 2e éd. Springer. Accepté.

COS2. Jally B., **Laubie B.**, Tang Y., Simonnot M.-O. Processing of plants to products: Gold, REEs and other elements. In: van der Ent A., Baker A.J.L, Echevarria G, Simonnot M.-O., Morel J.L. *Agromining: farming for metals*. 2e éd. Springer. Accepté.

COS3. Simonnot M.-O., Vaughan J., **Laubie B.** Processing of bio-ore to products. In: van der Ent A., Echevarria G., Morel J.L., Baker A.J.L. *Agromining: farming for metals*. Springer, 2018, pp. 39-52.

COS4. Liu C., Yuan M., Liu W.-S., Guo M.-N., Huot H., Tang Y.-T., **Laubie B.**, Simonnot M.-O., Morel J.L., Qiu R.-L. Hyperaccumulation of rare earth elements in plants. In: van der Ent A., Echevarria G., Morel J.L., Baker A.J.L. *Agromining: farming for metals*. Springer, 2018, pp.297-308.

COS5. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Mocellin J., Mercier G., Blais J.-F., Morel J.L. Recovery of strategic metals from urban soils. In: Levin M.J., Kim K.-H.J., Morel J.M., Burghardt W., Charzynski P., Shaw R.K. *Soils within cities*. IUSS Working Group SUITMA, Schweizerbart, 2017, pp. 189-196.

COS6. **Laubie B.**, Germain P. *Fin de vie des silicones*. Techniques de l'Ingénieur, J3990, 2013, 20 p.

3 Publications dans des revues internationales référencées

ACL1. Hazotte C., **Laubie B.**, Pacault S., Dufaud O., Simonnot M.-O. Evaluation of the performance of nickel hyperaccumulator plants as combustion fuel. *Biomass & Bioenergy*, 2020, 140, 105671.

ACL2. Cassayre L., Hazotte C., **Laubie B.**, Carvalho W.M., Simonnot M.-O. Combustion of nickel hyperaccumulator plants investigated by experimental and thermodynamic approaches. *Chemical Engineering Research and Design*, 2020, 160, pp. 162-174.

ACL3. Chour Z., **Laubie B.**, Morel J.L., Tang Y.-T., Simonnot M.-O., Muhr L. Basis for a new process for producing REE oxides from *Dicranopteris linearis*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8, 103961.

ACL4. Pacault S., Laird B., Sigot L., **Laubie B.**, Janes A., Simonnot M.-O., Dufaud O. Self-ignition behavior of metal hyperaccumulator plants: Influence of metal content on their thermal stability. *Chemical Engineering Transactions*, 2019, 77, pp. 193-198.

ACL5. Guilpain M., **Laubie B.**, Zhang X., Morel J.L, Simonnot M.-O. Speciation of nickel extracted from hyperaccumulator plants by water leaching. *Hydrometallurgy*, 2018, 180, pp. 192-200.

ACL6. Chour Z., **Laubie B.**, Morel J.L, Tang Y.-T., Qiu R., Simonnot M.-O., Muhr L. Recovery of rare earth elements from *Dicranopteris dichotoma* by an enhanced ion exchange leaching process. *Chemical Engineering & Processing: Process Intensification*, 2018, 130, pp. 208-213.

ACL7. Kidd P.S., Bani A., Benizri E., Gonnelli C., Hazotte C., Kisser J., Konstantinou M., Kuppens T., Kyrkas D., **Laubie B.**, Malina R., Morel J.L., Olcay H., Pardo T., Pons M.-N., Prieto-Fernández A., Puschenreiter M., Quintela-Sabarís C., Ridard C., Rodríguez-Garrido B., Rosenkranz T., Rozpądek P., Saad R., Selvi F., Simonnot M.-O., Tognacchini A., Turnau K., Ważny R., Witters N., Echevarria G. Developing sustainable agromining systems in agricultural ultramafic soils for nickel recovery. *Frontiers in Environmental Science*, 2018, article 44.

ACL8. Houzelot V., Ranc B., **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Agromining of hyperaccumulator biomass: Study of leaching kinetics of extraction of nickel, magnesium, potassium, phosphorus, iron, and manganese from *Alyssum murale* ashes by sulfuric acid. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 129, pp. 1-11.

ACL9. Hazotte C., **Laubie B.**, Rees F., Morel J.L., Simonnot M.-O. A novel process to recover cadmium and zinc from the hyperaccumulator plant *Noccaea caerulescens*. *Hydrometallurgy*, 2017, 174, pp. 56-65.

ACL10. Houzelot V., **Laubie B.**, Pontvianne S., Simonnot M.-O. Effect of up-scaling on the quality of ashes obtained from hyperaccumulator biomass to recover Ni by agromining. *Chemical Engineering Research and Design*, 2017, 120, pp. 26-33.

ACL11. Rodrigues J., Houzelot V., Ferrari F., Echevarria G., **Laubie B.**, Morel J.L., Simonnot M.-O., Pons M.-N. Life cycle assessment of agromining chain highlights role of erosion control and bioenergy. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 139, pp. 770-778.

ACL12. Zhang X., **Laubie B.**, Houzelot V., Plasari E., Echevarria G., Simonnot M.-O. Increasing purity of Ammonium Nickel Sulfate Hexahydrate and production sustainability in nickel phytomining process. *Chemical Engineering Research and Design*, 2016, 106, pp. 26-32.

ACL13. Bani A., Echevarria G., Zhang X., Benizri E., **Laubie B.**, Morel J.L., Simonnot M.-O. The effect of plant density in nickel-phytomining field experiments with *Alyssum murale* in Albania. *Australian Journal of Botany*, 2015, 68(2), pp. 72-77.

ACL14. Ducom G., **Laubie B.**, Ohannessian A., Chottier C., Germain P., Chatain V. Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous conditions. *Water Science and Technology*, 2013, 68(4), pp. 813-820.

ACL15. **Laubie B.**, Bonnafous E., Desjardin V., Germain P., Fleury E. Silicone-based surfactant degradation in aqueous media. *Science of the Total Environment*, 2013, 454-455, pp. 199-205.

ACL16. **Laubie B.**, Ohannessian A., Desjardin V., Germain P. Methodology to assess silicone (bio)degradation and its effects on microbial diversity. *Journal of Polymers and the Environment*, 2012, 20(4), pp. 1019-1026.

4 Publications dans des actes de congrès

4.1 Congrès internationaux

C-ACTI1. Guilpain M., **Laubie B.**, Hazotte C., Jally B., Houzelot V., Morel J.L., Simonnot M.-0. Hydrometallurgical treatment of Ni hyperaccumulator biomass: from plants to end-products. *IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress Proceedings*, Sept. 2018, Moscow (Russia). ISBN: 9781510874992.

C-ACTI2. Chour Z., **Laubie B.**, Tang Y.-T., Qui R., Morel J.L., Simonnot M.-0., Muhr L. REE recovery from mine tailings via the hyperaccumulator *D. dichotoma*. *IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress Proceedings*, Sept. 2018, Moscow (Russia). ISBN: 9781510874992.

C-ACTI3. Guilpain M., **Laubie B.**, Simonnot M.-0. Nickel recovery from hyperaccumulator plants using a chelating resin. *Extraction 2018*, 26-29 Aug. 2018, Ottawa (Canada). ISBN: 978-3-319-95021-1, paper #162 (9 pages).

C-ACTI4. **Laubie B.**, Chour Z., Tang Y.-T., Morel J.L., Simonnot M.-0., Muhr L. REE recovery from the fern *D. dichotoma* by acid oxalic precipitation after direct leaching with EDTA. *Extraction 2018*, 26-29 Aug. 2018, Ottawa (Canada). The Minerals, Metals & Materials Series, ISBN: 978-3-319-95021-1, paper #224 (8 pages).

C-ACTI5. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Zhang X., Houzelot V., Ferrari F., Rodrigues J., Pons M.-N., Bani A., Echevarria G., Morel J.L. Agromining: producing Ni salts from the biomass of hyperaccumulator plants. *IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress Proceedings*, 12-16 Sept. 2016, Quebec (Canada). ISBN: 978-1-926872-29-2, paper #445 (6 pages).

C-ACTI6. Echevarria G., Baker A.J.M, Bani A., Benizri E., van der Ent A., Houzelot V., Kidd P., **Laubie B.**, Morel J.L., Pons M.-N., Simonnot M.-O., Zhang X. Agromining for nickel: a complete chain that optimizes ecocystem services rendered by ultramafic landscapes. *IMPC 2016 - 28th International Mineral Processing Congress Proceedings*, 12-16 Sept. 2016, Quebec (Canada). ISBN: 978-1-926872-29-2, paper #299 (6 pages).

C-ACTI7. Zhang X., Houzelot V., Plasari E., Barbaroux R., **Laubie B.**, Mercier G., Blais J.-F., Bani A., Echevarria G., Morel J.L., Simonnot M.-O. Phytomining: a win-win partnership between agronomy and chemical engineering to recycle metals dispersed in soil. *GPE - 4th International Congress on Green Process Engineering*, 7-10 April 2014, Sevilla (Spain). ISBN: 978-2-910239-80-0, paper #652 (6 pages).

4.2 Congrès nationaux

C-ACTN1. Hazotte C., **Laubie B.**, Ramez S., Rue M., Benizri E., Echevarria G., Morel J.L., Kidd P., Simonnot M.-O. Caractérisation de plantes hyperaccumulatrices pour la production d'énergie et de sels de nickel. *SFGP 2017 – 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 11-13 July, Nancy (France). ISBN: 978-2-910239-85-5, paper #3.10 (11 pages).

5 Brevet et enveloppe Soleau

B1. **Laubie B.**, Simonnot M.-O., Ferrari F., Benizri E, van der Ent A., Echevarria G., Morel J.L. Préparation d'oxyde de nickel à partir de plantes hyperaccumulatrices selon la filière «AGROMINE». *Enveloppe Soleau 582838*, 15 Fev. 2017.

6 Conférences invitées

C-INV1. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Rue M., Echevarria G., Morel J.L. Phytoextraction du nickel issu de ressources secondaires ou déchets industriels et valorisation par voie hydrométallurgique. *A3TS 2016 – Congrès annuel de l'Association de Traitement Thermique et de Traitement de Surface*, 9 June 2016, Nancy (France).

C-INV2. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Bani A., Echevarria G., Morel J.L. Agromining to produce metals from degraded land. *Summer school on contaminated soils*, Université Paris-Est Marne-la-Vallée, 29 June - 3 July 2015, Marne-la-Vallée (France).

7 Communications en congrès

7.1 Congrès internationaux (avec résumé)

C-COMI1. **Laubie B.**, Chour Z., Jally B., Tang Y.-T., Qiu R., Morel J.L., Muhr L., Simonnot, M.-O. Global approach to recover rare earth elements from mine tailings by an hyperaccumulating plant. *AquaConSoil 2019 - 15th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*, 20-24 May 2019, Antwerpen (Belgium). Poster.

C-COMI2. **Laubie B.**, Chour Z., Morel J.L., Simonnot M.-O., Muhr L. REE agromining: recovery processes from the fern *D. dichotoma*. *11th Sino-French joint lab "Ecoland" workshop*, 29 Oct. - 2 Nov. 2018, Guangzhou (China). Communication orale.

C-COMI3. **Laubie B.**, Echevarria G., Benizri E., Morel J.L., Simonnot M.-O. Different strategies to recover nickel from hyperaccumulator plants. *CSME 2018, Contaminated Site Management in Europe, EORTs 2018, Oxidation and Reduction Technologies for Treatment of Soil and Groundwater*, 22-25 October 2018, Nancy (France). Communication orale.

C-COMI4. Echevarria G., Bani A., Benizri E., Kidd P., Kisser J., Konstantinou M., Kuppens T., Kyrkas D., **Laubie B.**, Machinet G., Morel J.L., Nodot E., Pons M.-N., Puschenreiter M., Simonnot M.-O., Tognacchini A., Witters N. Life Agromine: a European demonstration project for Ni agromining. *CSME 2018, Contaminated Site Management in Europe, EORTs 2018, Oxidation and Reduction Technologies for Treatment of Soil and Groundwater*, 22-25 October 2018, Nancy (France). Communication orale.

C-COMI5. Simonnot M.-O., Guilpain M., **Laubie B.**, Zhang X. A new strategy to recover nickel from hyperaccumulator plants. *GPE 2018, 6th International Congress on Green Process Engineering*, 3-6 June 2018, Toulouse (France). Communication orale.

C-COMI6. Chour Z., **Laubie B.**, Simonnot M.-O., Morel J.L., Tang Y.-T., Muhr L. A green process to extract rare earth elements from the ashes of *dicranopteris dichotoma*. *GPE 2018, 6th International Congress on Green Process Engineering*, 3-6 June 2018, Toulouse (France). Communication orale.

C-COMI7. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Hazotte C., Jally B., Guilpain M., Morel J.L. Ni agromining: from hyperaccumulating plants to end-products, a new raw material to understand. *International Workshop on Geochemical cycle of Ni, Co and Sc: from mining exploration to ecotoxicity*, 17-19 Oct. 2017, Nancy (France). Communication orale.

C-COMI8. Simonnot M.-O., Hazotte C., Houzelot V., **Laubie B.**, Morel J.L. Nickel recovery by agromining: focus on the ashing step. *IPC 2017 - 14th International Phytotechnologies Conference*, 25-29 Sept. 2017, Montréal (Canada). Communication orale.

C-COMI9. Echevarria G., Bani A., Benizri E., Kidd P., Kisser J., Konstantinou M., Kuppens T., Kyrkas D., Hazotte C., **Laubie B.**, Machinet G., Morel J.L., Nodot E., Navarrete D., Pons M.-N.,

Puschenreiter M., Ridard C., Rosenkranz T., Simonnot M.-O., Tognacchini A., Witters N. Life Agromine: a European demonstration project for Ni agromining. *IPC 2017 - 14th International Phytotechnologies Conference*, 25-29 Sept. 2017, Montréal (Canada). Communication orale.

C-COMI10. Chour Z., **Laubie B.**, Simonnot M.-O., Morel J.L., Muhr L. Agromining of rare earth elements: the recovery from secondary resources by plants. IPC 2017 - 14th International Phytotechnologies Conference, 25-29 Sept. 2017, Montréal (Canada). Poster.

C-COMI11. Guilpain M., **Laubie B.**, Morel J.L., Simonnot M.-O. Nickel agromoning: direct recovery from the hyperaccumulator *A. murale*. *IPC 2017 - 14th International Phytotechnologies Conference*, 25-29 Sept. 2017, Montréal (Canada). Poster.

C-COMI12. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Guilpain M., Houzelot V., Hazotte C., Echevarria G., Morel J.L. Agromining for the recovery of nickel from soils. *AquaConSoil 2017 - 14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*, 26-30 June 2017, Lyon (France). Communication orale.

C-COMI13. Rue M., **Laubie B.**, Machinet G., Benizri E., Simonnot M.-O., Morel J.L. Agromining of Ni on industrial by-products. *AquaConSoil 2017 - 14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*, 26-30 June 2017, Lyon (France). Communication orale.

C-COMI14. Hazotte C., **Laubie B.**, Rees F., Morel J.L., Simonnot M.-O. Cadmium and zinc recovery from soils using hyperaccumulator plants. *AquaConSoil 2017 - 14th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*, 26-30 June 2017, Lyon (France). Poster.

C-COMI15. Guilpain M., **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Towards a new process to recover nickel from hyperaccumulator plants. *ICSE - 9th International Conference on Serpentine Ecology*, 4-9 June 2017, Tirana (Albania). Communication orale.

C-COMI16. Hazotte C., **Laubie B.**, Saad R., Rue M., Benizri E., Echevarria G., Morel J.L., Kidd P., Simonnot M.-O. Energy recovery from nickel hyperaccumulator plants. *ICSE - 9th International Conference on Serpentine Ecology*, 4-9 June 2017, Tirana (Albania). Communication orale.

C-COMI17. Chour Z., **Laubie B.**, Muhr L., Simonnot M.-O. Agromining of rare earth elements: the recovery from secondary resources by plants. *ERES - 2nd Conference on European Rare Earth Resources*, 28-31 May 2017, Santorini (Greece). Communication orale.

C-COMI18. **Laubie B.**, Chour Z., Guo M.-N., Liu C., Yuang M., Liu W.-S., Morel J.L., Tang Y.-T., Simonnot M.-O., Muhr L. Rare Earth Element (REE) recovery from *Dicranopteris dichotoma*. *9th Sino-French joint lab "Ecoland" workshop and 1st IIES workshop (International Institute for Environmental Studies)*, 31 Oct. - 4 Nov. 2016, Guangzhou (China). Communication orale.

C-COMI19. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Zhang X., Houzelot V., Ferrari F., Rodrigues J., Pons M.-N., Hazotte C., Bani A., Echevarria G., Morel J.L. Agromining to produce metals from hyperaccumulator biomass. *9th Sino-French joint lab "Ecoland" workshop and 1st IIES workshop (International Institute for Environmental Studies)*, 31 Oct. - 4 Nov. 2016, Guangzhou (China). Communication orale.

C-COMI20. Echevarria G., van der Ent A., Baker A.J.M., Bani A., Benizri E., Ferrari F., Houzelot V., **Laubie B.**, Kidd P., Morel J.L., Pons M.-N., Rodrigues J., Simonnot M.-O. Ecosystem services provided by agromining. *9th Sino-French joint lab "Ecoland" workshop and 1st IIES workshop (International Institute for Environmental Studies),* 31 Oct. - 4 Nov. 2016, Guangzhou (China). Communication orale.

C-COMI21. Echevarria G., Baker A.J.M., Bani A., Benizri E., Houzelot V., **Laubie B.**, Kidd P., Morel. J.L., Pons M.-N., Simonnot M.-O., van der Ent A., Zhang X. Agromining for nickel: a complete chain that optimizes ecosystem services rendered by ultramafic landscapes. *ICOBTE - 13th International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements*, 12-16 July 2015, Fukuoka (Japan). Communication orale.

C-COMI22. **Laubie B.**, Ferrari F., Houzelot V., Zhang X., Hazotte C., Rodrigues J., Pons M.-N., Bani A., Echevarria G., Morel J.L., Simonnot M.-O. Biomass processing for metal recovery. *13th SGA biennial meeting (Society for Geology Applied to Mineral Deposits), workshop on agromining*, 24-27 August 2015, Nancy (France). Communication orale.

C-COMI23. Zhang X., Houzelot V., Ferrari F., **Laubie B.**, Plasari E., Pons M.-N., Simonnot M.-O., Echevarria G., Morel J.L. Nickel agromining for ANSH production. *13th SGA biennial meeting (Society for Geology Applied to Mineral Deposits)*, 24-27 August 2015, Nancy (France). Communication orale.

C-COMI24. Echevarria G., Baker A., Benizri B., Morel J.L., van Der Ent A., Houzelot V., **Laubie B.**, Pons M.-N., Simonnot M.-O., Zhang X., Kidd P., Bani A. Agromining for nickel: a complete chain that optimizes ecosystem services rendered by ultramafic landscapes . *13th SGA biennial meeting (Society for Geology Applied to Mineral Deposits)*, 24-27 August 2015, Nancy (France). Poster.

C-COMI25. Hazotte C., **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Cadmium recovery from hyperaccumulator plants. *13th SGA biennial meeting (Society for Geology Applied to Mineral Deposits)*, 24-27 August 2015, Nancy (France). Poster.

C-COMI26. Simonnot M.-O., Houzelot V., Zhang X., Ferrari F., **Laubie B.**, Pons M.-N., Plasari E., Bani A., Morel J.L., Echevarria G. Recycling nickel from hyperaccumulator plants at the pilot scale. *AquaConSoil 2015 - 13th International Conference on Sustainable Use and Management of Soil, Sediment and Water Resources*, 9-12 June 2015, Copenhagen (Denmark). Communication orale.

C-COMI27. **Laubie B.**, Zhang X., Houzelot V., Plasari E., Bani A., Echevarria G., Morel J.L., Simonnot M.-O. A green process to produce a bio-sourced nickel salt. *ISGC 2015 - 3rd International Symposium on Green Chemistry*, 4-7 May 2015, La Rochelle (France). Communication orale.

C-COMI28. **Laubie B.**, Houzelot V., Zhang X., Ferrari F., Rue M., Plasari E., Bani A., Morel J.L., Echevarria G., Simonnot M.-O. Nickel agromining: a new phytotechnology to recover nickel from secondary resources. *Recycling 2015: A challenge for chemistry*, 16-18 March 2015, Metz (France). Communication orale.

C-COMI29. Zhang X., **Laubie B.**, Houzelot V., Plasari E., Bani A., Morel J.L., Echevarria G., Simonnot M.-O. New information for phytoextraction and phytomining. *IPC 2014 - 11th International Phytotechnologies Conference*, 30 Sept. - 3 Oct. 2014, Crete (Greece). Poster.

C-COMI30. Zhang X., **Laubie B.**, Houzelot V., Plasari E., Barbaroux R., Mercier G., Blais J.-F., Bani A., Morel J.L., Echevarria G., Simonnot M.-O. New trends for nickel phytomining. *ICSE - 8th International Conference on Serpentine Ecology*, 9-13 June 2014, Kota Kinabalu (Sabah, Malaysia). Communication orale.

C-COMI31. **Laubie B.**, Ohannessian A., Bonnafous E., Desjardin V., Fleury E., Germain P. Volatile organic silicon compounds in biogas: a silicone degradation origin. *6th European Silicon Days*, 5-7 Sept. 2012, Lyon (France). Communication orale.

C-COMI32. **Laubie B.**, Germain P., Desjardin V. End-of-life of silicone elastomers and their catalysts: assessment of chemical and biological degradation. *BEPS - 19th Annual Meeting of BioEnvironmental Polymer Society*, 28-30 Sept. 2011, Vienna (Austria). Communication orale.

C-COMI33. **Laubie B.**, Buffiere P., Benbelkacem H., Bayard R. Anaerobic digestion in dry conditions: Influence of the moisture content on the specific methanogenic activity. *12th World Congress on Anaerobic Digestion*, 31 Oct. - 4 Nov. 2010, Guadalajara (Mexico). Communication orale.

7.2 Congrès nationaux (avec résumé)

C-COMN1. **Laubie B.**, Chour Z., Jally B., Tang Y.-T., Qiu R., Morel J.L., Muhr L., Simonnot M.-O. Développement de procédés de récupération des terres rares à partir de plantes hyperaccumulatrices. *SFGP 2019 - 17ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 15-17 Oct. 2019, Nancy (France). Communication orale.

C-COMN2. Simonnot M.-O., Hazotte C., Pacault S., Dufaud O., **Laubie B.** La combustion, une étape essentielle pour la valorisation du nickel par agromine. *SFGP 2019 - 17ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 15-17 Oct. 2019, Nancy (France). Communication orale.

C-COMN3. Cassayre L., Hazotte C., **Laubie B.**, Carvalho W.M., Simonnot M.-O. Influence de la température de combustion sur la composition des cendres de plantes hyperaccumulatrices de

nickel : apport de la thermodynamique. *SFGP 2019 - 17ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 15-17 Oct. 2019, Nancy (France). Communication orale.

C-COMN4. Guilpain M., **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Vers une nouvelle voie de valorisation du nickel par la filière agromine. *SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 11-13 July 2017, Nancy (France). Communication orale.

C-COMN5. **Laubie B.**, Hazotte C., Guilpain M., Houzelot V., Morel J.L., Simonnot M.-0. Agromine : utilisation de plantes hyperaccumulatrices pour la production d'énergie et de sels de nickel. *SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 11-13 July 2017, Nancy (France). Communication orale.

C-COMN6. Hazotte C., **Laubie B.**, Saad R., Rue M., Benizri E., Echevarria G., Morel J.L., Kidd P., Simonnot M.-O. Caractérisation de plantes hyperaccumulatrices pour la production d'énergie et de sels de nickel. *SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 11-13 July 2017, Nancy (France). Poster.

C-COMN7. Chour Z., **Laubie B.**, Tang Y.-T., Morel J.L., Simonnot M.-O., Muhr L. Recovery and purification of rare earth element from *Dicranopteris dichotoma* by ion exchange leaching process. *SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 11-13 July 2017, Nancy (France). Poster.

C-COMN8. Simonnot M.O., **Laubie B.**, Rue M., Hazotte C., Echevarria G., Morel J.L. Phytoextraction du nickel issu de ressources secondaires ou déchets industriels, valorisation par voie hydrométallurgique. *SIM 2016 - Congrès-exposition de la Société de l'Industrie Minérale*, 11-14 Oct. 2016, Grenoble (France). Communication orale.

C-COMN9. Germain P., Desjardin V., **Laubie B.**, Maliverney C., Blanc D., Saint-Jalmes L. End-of-life of silicone elastomers and their catalysts: assessment of chemical and biological degradation. *SFGP 2013 - 14ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés*, 8-10 Oct. 2013, Lyon (France). Communication orale.

C-COMN10. Buffière P., Dorel C., Desjardin V., Izard L., **Laubie B.**, Ohannessian A., Germain P., Gourdon R. Nouvelles approches méthodologiques pour la bioremédiation. *Colloque Les Biofilms au service des biotechnologies*, 24-26 Jan. 2012, Narbonne (France). Communication orale.

C-COMN11. Ohannessian A., **Laubie B.**, Desjardin V., Germain P. Influence des silicones sur la production de biogaz et sur les équilibres des populations microbiennes en anaérobiose. Cas des décharges et des digesteurs de boues de STEP. *Colloque Les Biofilms au service des biotechnologies*, 24-26 Jan. 2012, Narbonne (France). Poster.

C-COMN12. **Laubie B.**, Ohannessian A., Desjardin V., Dorel C., Germain P. Biodégradation aérobie des huiles silicones et de leurs principaux produits de dégradation. Approche macroscopique et génomique. *Colloque Les Biofilms au service des biotechnologies*, 24-26 Jan. 2012, Narbonne (France). Poster.

C-COMN13. **Laubie B.**, Ohannessian A., Desjardin V., Germain P. Biodégradation des huiles silicones et de leurs principaux produits de dégradation - Approche macroscopique et génomique. *Colloque Génomique Environnementale*, 28-30 Nov. 2011, Lyon (France). Poster.

7.3 Workshops internationaux (sans résumé)

COMI1. Jally B., **Laubie B.**, Chour Z., Muhr L., Qiu R., Morel J.L., Tang Y., Simonnot M.-O. Key parameters of a novel process for the recovery of REEs from the hyperaccumulator fern *Dicranopteris linearis*. *REEs international Workshop*, 10 Oct. 2019, Nancy (France). Communication orale.

COMI2. **Laubie B.** Life Agromine: Cropping hyperaccumulator plants on nickel-rich soils and wastes for the green synthesis of pure nickel compounds. *LIFE Platform meeting on chemicals & indicators workshop*, 27-29 Nov. 2019, Vilnius (Lithuania). Poster.

COMI3. **Laubie B.**, Houzelot V., Simonnot M.-O. Ash treatment of Ni-hyperaccumulators: kinetics and up-scaling aspects. *Franco-Australian workshop on Serpentine Ecology*, 6 Feb. 2017, Nancy (France). Communication orale.

COMI4. **Laubie B.** Econick: an innovative start-up in the nickel extractive metallurgy industry. *EIT RawMaterial IC-RBIO (Industrial challenges posed by residues and by-products from industrial operations)*, 21-22 Sept. 2016, Limerick (Ireland). Communication orale.

7.4 Workshops nationaux (sans résumé)

COMN1. Simonnot M.-O., Chour Z., Jally B., **Laubie B.**, Tang Y., Qiu R., Morel J.L., Muhr L. Agromine des terres rares. Ademe, *4èmes rencontres nationales de la recherche sur les sites & sols pollués*, 26-27 Nov. 2019, Paris (France).

COMN2. **Laubie B.**, Echevarria G., Simonnot M.-O., Hazotte C., Saad R., Benizri E., Van der Ent A., Morel J.L. La production de métaux stratégiques bio-sourcés : un concept de bioéconomie durable et circulaire. *Journées Jeunes Chercheurs du LAE, 3ème édition Valorisation du végétal : entre recherche et innovation*, 24 April 2019, Nancy (France). Communication orale.

COMN3. Guilpain M., **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Vers l'élaboration de carboxylates de nickel par la filière agromine. *Séminaire de l'école doctorale RP2E*, 2 Feb. 2017, Nancy (France). Communication orale.

COMN4. Simonnot M.-O., Morel J.L., Echevarria G., Benizri E., **Laubie B.**, Ferrari F. Agromine : le recyclage du nickel par les plantes. *Journée J3P (Promotion Procédés Produits) : Procédés hydrométallurgiques*, 12 July 2016, Nancy (France). Poster.

COMN5. Simonnot M.-O., Morel J.L., Echevarria G., Benizri E., **Laubie B.**, Ferrari F. Agromine : le recyclage du nickel par les plantes. *Phytoday 2016*, 24 June 2016, Nancy (France). Poster.

COMN6. **Laubie B.**, Lapicque F., et al. Production de composés métalliques par voie humide à partir de sources secondaires. *Journée J3P (Promotion Procédés Produits) : Procédés hydrométallurgiques pour la récupération et le recyclage des métaux*, 8 July 2014, Nancy (France). Communication orale.

COMN7. Zhang X., Houzelot V., **Laubie B.**, Plasari E., Barbaroux R., Mercier G., Blais J.-F., Bani A., Echevarria G., Morel J.L., Simonnot M.-O. Phytomine du nickel. *Journée J3P (Promotion Procédés Produits) : Procédés hydrométallurgiques pour la récupération et le recyclage des métaux*, 8 July 2014, Nancy (France). Communication orale.

COMN8. Lapicque F., **Laubie B.**, et al. Hydrométallurgie et procédés pour la récupération et la séparation de métaux stratégiques. *Séminaire CEA*, 17 April 2014, Marcoule (France). Communication orale.

COMN9. **Laubie B.**, *et al.* Actions de recherche du LRGP. *Séminaire Hydrométallurgie en France : recherche amont, formation, innovation, nouveaux procédés, nouvelles ressources*, 14 Jan. 2014, Paris (France). Communication orale.

COMN10. **Laubie B.**, Ohannessian A., Desjardin V., Germain P. Evaluation de l'éco-compatibilité de nouveaux matériaux siliconés : Impact du changement de catalyseurs sur la dégradation des matériaux et sur la diversité microbienne. *Atelier de valorisation du Pôle de Compétitivité Techtera*, July 2011, Lyon (France). Communication orale.

8 Séminaires internes

S1. Lopez S., Saad R., Morel J.L., Echevarria G., Simonnot M.-O., **Laubie B.** Projet Agor, agromine de l'or. *Labex R21 meeting on gold*, 26 Sept. 2019, Nancy (France). Communication orale.

S2. **Laubie B.**, Chour Z., Tang Y.T., Qiu R.L., Morel J.L., Simonnot M.-O., Muhr L. REE recovery from mine taillings via the hyperaccumulator *D. dichotoma*. *UQAT scientific meeting*, 13 Feb. 2019, Rouyn Noranda (Canada). Communication orale.

S3. **Laubie B.** Traitement et valorisation des déchets. *LRGP scientific meeting*, 6 July 2018, Nancy (France). Communication orale.

S4. **Laubie B.**, Guilpain M., Chour Z., Hazotte C., Houzelot V., Muhr L., Simonnot M.-O. Les apports du génie des procédés dans l'agromine : cas du nickel et des terres rares. *GISFI meeting*, 30 March 2018, Nancy (France). Communication orale.

S5. Chour Z., **Laubie B.**, Muhr L. Récupération des terres rares à partir de l'hyperacumulateur *D. dichotoma* : les différents procédés hydrométallurgiques explorés. *GISFI meeting*, 19 Sept. 2017, Nancy (France). Communication orale.

S6. **Laubie B.** Production de sels de nickel à forte valeur ajoutée à partir de bio-minerai. *GISFI meeting*, 24 Sept. 2014, Nancy (France). Communication orale.

S7. **Laubie B.** Recovery of nickel from hyperaccumulators: new developments and perspectives. *A. Baker's visit*, March 2014, Nancy (France). Communication orale.

9 Rapports scientifiques

R1. Benizri E., Bettaieb S., Echevarria G., Hazotte C., **Laubie B.**, Jacquet J., Morel J.L., Saad R., Simonnot M.-O. Recyclage par agromine des métaux de matrices secondaires Report for the French Ministry of the Environment, *Econick*, June 2020, 136 p.

R2. **Laubie B.** L'agromine en Guyane : un premier bilan. Report for the French Ministry of the Environment, *Econick*, June 2020, 9 p.

R3. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Schellenberger M. Etude lysimétrique des verses de l'Observatoire Pérenne de l'Environnement (OPE). Final Report, *Andra*, Oct. 2018, 39 p.

R4. Diemunsch J., **Laubie B.** Evaluation à l'échelle laboratoire d'un produit Solvay pour l'adsorption du plomb pour une application eau potable « point of use ». Final report, *Progepi*, July 2018, 21 p.

R5. **Laubie B.**, Diemunsch J. Expertise sur un procédé de recyclage de terres de l'entreprise Solvalor Seine. Final report, *Progepi*, Mai 2017, 16 p.

R6. Hazotte C., **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Etude de la faisabilité pour la récupération du molybdène, contenu dans les poussières d'aciérie. Final report, *Progepi*, Sept. 2016, 44 p.

R7. Hazotte C., **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Etude de la faisabilité pour la récupération de zinc contenu dans les poussières d'aciérie. Final report, *Progepi*, March 2016, 55 p.

10 Médiation scientifique

10.1 Articles

PV1. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Hazotte C., Pons M.-N., Benizri E., Morel J.L., Echevarria G. Agromine : valorisation du nickel extrait des sols par des plantes. *Mines et carrières Hors-série 20*, Société de l'Industrie Minérale, May 2017, pp. 41-44.

10.2 Actions de communication

PV2. Fête de la science : « Life-Agromine ». Stand on Nancy's botanical garden, Oct. 2020, Nancy (France).

PV3. Druon A. Ecolonomie 2 : *la transformation créatrice. 100 entreprises s'engagent. Domaine du possible*. Actes Sud, 2020, 185 p. Interview pour l'écriture, cité page 109.

PV4. Toland A.R. Of plants and people: A stroll around the green planet. Exhibition in the German Hygiene Museum, 19 Apr. 2019 - 19 Apr. 2020, Dresden (Germany). Participation à la préparation de l'exposition.

PV5. Silence ça pousse. Television report for a broadcast of the French national TV (France 5), March 2018, 5 min. Participation au tournage.

PV6. Rougerie C. "J'innove" : du métal à base de plantes. Television report for the news broadcast (1 pm) of the French national TV (France 2), 15 April 2017, 3 min. Participation au tournage.

PV7. **Laubie B.**, Simonnot M.-O. Echevarria G., Benizri E., Morel J.L. Sols contaminés : des plantes à la rescousse. Air France's employee representative committee, March 2017, Roissy and Orly (France). Trois communications orales.

PV8. Uhrig K., Krause T. Sols contaminés : des plantes à la rescousse / Superplants: die Bluehende Revolution. Documentary film, ARTE, 22 Jan. 2017, 52 min. Participation au tournage.

PV9. FR3 Lorraine. Agromine. Television report for the news broadcast (7 pm) of the local TV (France 3), 14 Jan. 2017. Participation au tournage.

PV10. Simonnot M.-O., **Laubie B.**, Zhang X., Houzelot V., Ferrari F., Guilpain M., Rodrigues J., Rue M., Pons M.-N., Hazotte C., Bani A., Benizri E., Echevarria G., Morel J.L. Nickel ces plantes ! Valorisation du nickel extrait des sols par des plantes. Public conferences for EEIGM's 25 years, 4 Jan. 2017, Nancy (France). Communication orale.

PV11. Toulemont L.-A. « 3 minutes pour la planète » : l'Agromine. Radio report, Radio Classique, 26 Oct. 2016, 3 min. Interview.

PV12. Echevarria G., van der Ent A., Morel J.L., Simonnot M.-O. L'agromine ou comment produire du métal à partir des plantes. The Conversation, 17 Oct. 2016. Figures et illustrations reprises par le Journal Sud-Ouest et eureka.lorraine.eu.

PV13. Vernier M.-H. Des plantes pour extraire le nickel. Newspaper article, Est-Républicain, 8 Dec. 2015. Interview.

PV14. Fête de la science : « agromine ». Stand on the GISFI's experimental plateform, Oct. 2015, Homécourt (France).

PV15. O.C. Fête de la science à Homécourt : incroyables plantes. Newspaper article, Le Républicain Lorrain, 11 Oct. 2015. Interview.

Annexe 2 :
Encadrement et animation de la recherche

1 Codirection de thèses

Jally B. Valorisation des terres rares contenues dans des hyperaccumulateurs. Etude et comparaison de *D. dichotoma* et *P. americana*. Direction : Simonnot M.-O. (33 %), Qiu R. (33%) et **Laubie B.** (33 %), Labex R21 - SYSU (Chine), soutenance prévue en décembre 2021.

Guilpain M. Conception de procédés innovants pour la valorisation de carboxylates de nickel et de cobalt présents dans la biomasse de plantes hyperaccumulatrices. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et **Laubie B.** (50 %, avec ACT), bourse MENESR, soutenue le 29 novembre 2018.

Chour Z. Valorisation de terres rares issues de plantes hyperaccumulatrices. Direction : Muhr L. (50 %) et **Laubie B**. (50 %, avec ACT), bourse industrielle (Bro-Penny), soutenue le 16 octobre 2018.

2 Participation à des thèses

2.1 Suivi de doctorants (encadrement officieux)

Zhang X. Procédé hydrométallurgique pour la valorisation du nickel contenu dans les plantes hyperaccumulatrices. Thèse Université de Lorraine, direction : Simonnot M.-O. et Echevarria G., soutenue le 5 décembre 2014.

2.2 Membre de jurys

Ouali S. Contribution à l'évaluation du comportement des revêtements silicones acrylates photoréticulés en fin de vie. Influence du système de photoamorçage sur la dégradation bio-physico-chimique. Thèse Insa de Lyon, févr. 2017. Membre invite.

2.3 Membre de comités de suivi individuel

Xuan W. Microwave assisted recycling of strategic metals from Li-ion batteries. Thèse Université de Lorraine, 2018-2021. Direction : Chagnes A., Otsuki A. (Géoressources).

3 Suivi de jeunes chercheurs

Hazotte C. Mise en place d'un démonstrateur de préparation de composés de nickel à partir *d'A. murale.* Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), Life Agromine, sept. 2017 (18 mois).

Hazotte C. Optimisation de la préparation de composés de nickel à partir d'*A. murale*. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), Agronickel, sept. 2016 (12 mois).

Hazotte C. Valorisation de métaux (Cd, Zn) présents dans la biomasse de plantes hyperaccumulatrices. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), Lorver, janv. 2015 (17 mois).

Ferrari F. Agromine du nickel : production d'un sel de nickel à partir de plantes hyperaccumulatrices. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), Maturation d'Econick, déc. 2014 (15 mois).

Houzelot V. Agromine du nickel : production d'un sel de nickel à l'échelle pilote. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), ATER, Oct. 2015 (24 mois).

4 Direction de stages de recherche

4.1 Etudiants master et ingénieur (M2)

Stuppa C. Fractionnement des porteurs du nickel dans les extraits de l'hyperaccumulateur *A. murale*. Direction : Laubie B (75%), Simonnot M.-O. (25%), financement Labex R21. Stage recherche EEIGM, sept. 2020 (7 mois).

Diemer E. Elaboration de métaux biosourcés à l'échelle pilote. Direction : Laubie B (75%), Hazotte C. (25%), projet Life Agromine. Stage de fin d'étude ENSCM, mars 2020 (7 mois).

Turban C. Etude des procédés de recyclage : systèmes de collecte de déchets existants dans le monde et démarches d'optimisation. Direction : Laubie B. (33%), Le Brech Y. (33%), Le Page M. (33%). Stage recherche ENSIC, mars 2020 (2 mois).

Pierrel M. Economie circulaire : le recyclage des composites. Direction : Laubie B. (33%), Le Brech Y. (33%), Le Page M. (33%). Stage recherche ENSIC, févr. 2020 (2 mois).

Ismail M.W. Economie circulaire et recyclage des batteries des véhicules électriques. Direction : Laubie B. (33%), Le Brech Y. (33%), Le Page M. (33%). Stage recherche ENSIC, janvier 2020 (2 mois).

Rabiet M. Enrichissement de matières secondaires, à l'aide d'extraits de plantes hyperaccumulatrices, en vue de leur traitement pyrométallurgique. Direction : Laubie B. Stage recherche ENSG, fév. 2019 (2 mois).

François M. Procédés d'adsorption pour la valorisation du nickel contenu dans la biomasse de plantes. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), Projet Agromine. Stage recherche EEIGM, sept. 2018 (6 mois).

Soares De Melo A. R. Valorisation du nickel contenu dans la biomasse d'hyperaccumulateur via l'intermédiaire décanoate de Ni. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), Projet Agromine. Stage Master recherche UMPC-La Sorbonne, avril 2018 (6 mois).

Schellenberger M. Etude lysimétrique des verses de l'observatoire pérenne de l'environnement (OPE). Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %), Projet Andra. Stage recherche EEIGM, sept. 2016 (5 mois).

Lopez D. Extraction de molécules d'intérêt dans des plantes hyperaccumulatrices de nickel par le CO2 supercritique. Direction : Barth D. (50 %), Laubie B. (50 %). Master recherche ENSIC, fév. 2015 (5 mois).

4.2 Etudiants master, ingénieur, IUT (L2 - M1)

Henrion J. Etude de la sensibilité à l'inflammation et de l'aptitude à l'auto-échauffement des terres polluées. Direction : Dufaud O. (50 %), Janes A. (20%), Laubie B. (15%), Sigot L. (15%). Stage IUT, avril 2019 (2 mois).

Jally B. Etude de l'hyperaccumulateur tropical Rinorea bengalensis comme matière première pour la production de composés du nickel. Direction : Laubie B. (100 %). Stage recherche bac+4 ENSIACET, mai 2017 (3 mois).

Lopes D., Trivino G. Identification of organometallic complexes in agromining extract. Direction : Laubie B. (100 %). Stage recherche de bachelor WPI (USA), fév. 2017 (2 mois).

Radde Galera D. Direction : Laubie B. (100 %). Stage ouvrier Polytech Nantes, juin 2016 (1 mois).

Alauddin S. Suivi du phosphore dans la synthèse de sels de nickel dans les plantes hyperaccumulatrices. Direction : Laubie B. (100 %). Stage recherche FPA EEIGM, 2015-2016.

Silva Lima P. Valorisation du nickel "hyperaccumulé" par Alyssum murale par électrodéposition. Direction : Simonnot M.-O. (50 %) et Laubie B. (50 %). Stage recherche de bachelor EEIGM, 2015.

5 Organisation et participation à des congrès

1. Modérateur pour SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 11-13 juillet, Nancy (France). Sessions « Valorisation de ressources » et « Analyse du cycle de vie ».

2. Relecteur de résumés pour SFGP 2017 - 16ème Congrès de la Société Française de Génie des Procédés, 11-13 juillet, Nancy (France).

3. Modérateur pour la Journée J3P (Promotion Procédés Produits) : Procédés hydrométallurgiques, 12 juillet 2016, Nancy (France).

4. Organisateur logistique du workshop agromining / phytomining du 13th SGA biennal meeting, sept. 2015, Nancy (France).

6 Participation à des réseaux de recherche

1. Participation à la structuration du réseau national d'hydrométallurgie Prométhée (GDR 3749), en 2014-2015. Membre depuis 2016.

2. Membre de l'association Progepi (Promotion du génie des procédés) depuis 2016.

3. Membre à titre individuel du LabEx Ressources 21 (Ressources métalliques rares du 21ème siècle, Géosciences, Nancy) depuis 2013. Groupe de travail « Traitement des minerais ». Responsable de la thématique transversale « agromine » depuis 2019.

4. Membre du GISFI (Groupement d'Intérêt Scientifique sur les Friches Industrielles), depuis 2013.

5. Participation à un réseau international sur l'agromine (http://phytomining.info/).

7 Relecteur pour des revues internationales

1. Water Sciences and Technology (2)

2. Journal of Polymers and the Environment (1)

3. Environmental Science and Pollution Research (1)

Des délaissés métallifères aux métaux biosourcés : développement de procédés hydrométallurgiques pour la filière Agromine

Alors que la demande mondiale en métaux stratégiques (nickel, terres rares *etc.*) augmente et que les ressources primaires s'épuisent, le développement de procédés de récupération de ces éléments à partir de sources secondaires devient un enjeu fort pour notre société. Le génie des procédés, cette science intégratrice, joue un rôle fondamental dans le développement de nouveaux procédés, aussi bien à l'échelle du laboratoire qu'en milieu industriel, et dans l'évaluation des performances environnementales des solutions proposées. Le traitement de délaissés métallifères (déchets, résidus miniers, terres, sol *etc.*) requiert en particulier la mise en place de nouvelles approches de concentration et de séparation des métaux cibles.

Les plantes hyperaccumulatrices sont des végétaux naturels capables de concentrer de façon spectaculaire certains métaux dans leur biomasse. Depuis quelques années, le concept d'agromine a pour objectif d'utiliser ces plantes pour la production de métaux à partir de délaissés. Il s'agit alors d'inscrire l'hyperaccumulation végétale comme une opération unitaire, dans un schéma de procédé de métallurgie extractive. Ainsi, le travail présenté revient sur sept ans de recherches scientifiques sur ce sujet, dont un des résultats marquants est la commercialisation des premiers objets produits avec des métaux biosourcés.

From metal-bearing waste to biosourced metals: development of hydrometallurgical processes for Agromining

As the global demand for strategic metals (nickel, rare earths, etc.) increases and primary resources become depleted, the development of processes to recover these elements from secondary sources is becoming a major challenge for our society. Chemical engineering, as an integrative science, plays a fundamental role in the development of new processes, both on a laboratory scale and in an industrial environment, and in the evaluation of the environmental performance of the proposed solutions. In particular, the treatment of metal-bearing waste (waste, mine tailings, soil, etc.) requires the implementation of new approaches to the concentration and separation of target metals.

Hyperaccumulator plants are capable of dramatically concentrating certain metals in their biomass. For some years now, the concept of agromining has aimed to use these plants to produce metals from abandoned areas. The aim is to include plant hyperaccumulation as a unitary operation in an extractive metallurgy process scheme. Thus, the work presented here looks back on seven years of scientific research on this subject, one of the outstanding results of which is the marketing of the first objects produced with biosourced metals.