

DIIODE 2013

L'iode se présente dans la nature sous la forme d'ions iodure (I^-) ou iodate (IO_3^-). Le corps simple est le diiode (I_2).

ETAT NATUREL :

La teneur de l'écorce terrestre est de 0,4 ppm d'iode, celle de l'eau de mer est de 0,06 ppm.

Des émissions dans l'atmosphère de iodométhane (CH_3I), estimées à 214 000 t/an, proviennent d'algues et de rizières.

L'iode a été récupérée pendant longtemps et jusqu'à la fin des années 1950, d'algues de la famille des laminaires qui peuvent extraire l'iode de l'eau de mer et la concentrer jusqu'à une teneur de 0,45 % de leur poids sec. Actuellement, sauf en Chine, une telle production est abandonnée.

La production d'iode provient de deux sources principales :

- Le minerai de caliche, roche sédimentaire riche (de 6 à 7 %) en ions nitrate, NO_3^- , avec de faibles quantités d'iode, de 400 à 500 ppm, principalement sous forme de lautarite, iodate de calcium ($Ca(IO_3)_2$), présente exclusivement au Chili, dans le désert de l'Atacama. Les gisements se présentent sous forme de veines de 20 cm à 5 mètres d'épaisseur sous une couche de stérile de 50 cm à 1,5 mètre.
- Les saumures extraites lors de l'exploitation de puits de pétrole ou de gaz naturel. Cette source est exploitée principalement au Japon et aux Etats-Unis. Ces saumures ont des teneurs comprises entre 100 et 400 ppm d'iode. Dans le cas des saumures japonaises, leur concentration en chlorure de sodium est identique à celle de l'eau de mer mais par contre, leur teneur en iode est 2 000 fois plus élevée.

TRAITEMENT DU MINERAI ET DES SAUMURES :

Caliche :

Le minerai, après concassage, est traité par lixiviation avec de l'eau, en tas ou en usine. La difficulté d'exploitation du minerai chilien réside dans sa localisation dans un désert avec des difficultés d'approvisionnement en eau. Une société utilise de l'eau de mer acheminée par une canalisation de 75 km de longueur. Les taux de récupération de l'iode varie de 60 % pour la lixiviation en tas à 90 % pour celle réalisée, en usine, par agitation dans des cuves.

Par exemple, à Aguas Blancas, la lixiviation en tas est réalisée sur une surface de 25 000 à 30 000 m², avec des tas de 450 000 t de minerai sur une hauteur de 10 m. La solution de lixiviation qui est recyclée après extraction de l'iode et éventuellement du nitrate et du sulfate de sodium, percole au travers des tas de minerais avec un débit de 1,75 L/m²/h, avec de multiples recyclages, jusqu'à ce que sa concentration atteigne 0,2 g/L d'iode, cela peut prendre jusqu'à 15 mois. Une telle lixiviation en tas est effectuée dans les mines de Maria Elena et Nueva Victoria. Dans ces exploitations, le diiode est d'abord extrait puis les solutions sont concentrées par évaporation solaire avant d'en extraire le nitrate de sodium.

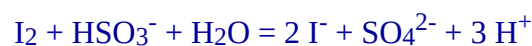
A Pedro de Valdivia, le minerai subit une lixiviation en usine avec une première opération qui consiste à récupérer le nitrate de sodium contenu dans le minerai. En usine, la solution de lixiviation, saturée en chlorure et sulfate de sodium et qui titre de 320 à 340 g/L de nitrate de sodium, est chauffée à 40-45°C. En quelques jours, en présence du minerai, elle s'enrichit en nitrate de sodium qui voit sa concentration passer à 440-480 g/L. Par refroidissement à 10-15°C, le nitrate de sodium cristallise et est récupéré par centrifugation.

La solution, qui renferme de 1 à 2 g/L d'iode, sous forme d'ions iodate, est destinée à une deuxième opération de récupération de l'iode.

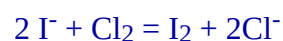
Dans une colonne, l'injection de dioxyde de soufre réduit les ions iodate en diiode selon la réaction suivante :



Le diiode formé est récupéré par flottation et par extraction à l'aide de kérosène ou par entraînement par soufflage d'air, le diiode étant peu soluble dans l'eau et se sublimant facilement. Dans ce dernier cas, le diiode gazeux barbote dans une solution d'hydrogénosulfite de sodium où il est réduit en ion iodure selon la réaction suivante :



Le diiode est obtenu par oxydation, à l'aide de dichlore, selon la réaction suivante :



La solution dont ont été extraits le nitrate de sodium et l'iode, retourne à la lixiviation.

Saumures :

Une première séparation a lieu entre le pétrole ou le gaz naturel, les impuretés solides et la saumure. Cette dernière est ensuite traitée selon deux procédés :

- L'un, proche de celui utilisé pour le minerai chilien, consiste à réduire les ions iodate en diiode qui est entraîné par soufflage d'air, absorbé dans une solution aqueuse d'acide iodhydrique et d'acide sulfurique, réduit en ions iodure par du dioxyde de soufre, puis enfin oxydé en diiode à l'aide de dichlore.

- L'autre utilise des résines échangeuses d'ions ou du charbon actif qui fixent l'iode obtenue préalablement par oxydation des ions iodate de la saumure à l'aide de dichlore. L'iode est ensuite élué à l'aide d'hydroxyde de sodium pour donner, par dismutation, des ions iodure et iodate selon la réaction :



L'ajout d'acide sulfurique permet, par médiamutation, de former du diiode selon la réaction :



PRODUCTIONS MINIERES : en 2013. Monde : 32 000 t.

Chili	18 000 t	Azerbaïdjan	350 t
Japon	9 400 t	Russie	170 t
États-Unis	1 500 t	Indonésie	75 t

(estimation)			
Turkménistan	480 t		

Source : USGS

Commerce international :

Les exportations chiliennes ont porté sur 17 200 t, en 2012, avec une production de 17 500 t. En 2013, les importations des Etats-Unis ont été de 5 650 t.

Producteurs :

Au Chili :

La Sociedad Quimica y Minera de Chile (SQM) est le n°1 mondial avec une production, en 2013, de 9 100 t d'iode, soit 28 % du marché mondial, pour une capacité de production de 12 500 t/an.

Elle possède 3 exploitations minières en activité dans le nord du Chili :

- Pedro de Valdivia, où 12 millions de t de minerai ont été extraites, en 2013, avec une teneur de 7,3 % de nitrates et 406 ppm d'iode. La production a été, en 2012, de 466 000 t de nitrates et 3 200 t d'iode et les réserves prouvées sont de 194,4 millions de t de minerai renfermant 7,1 % de nitrates et 369 ppm d'iode.

- Maria Elena, avec l'extraction de 6,8 millions de t de minerai renfermant 6,2 % de nitrates et 454 ppm d'iode. La production a été de 1 700 t d'iode et les réserves prouvées sont de 134,1 millions de t de minerai renfermant 7,2 % de nitrates et 416 ppm d'iode.

- Nueva Victoria, avec l'extraction de 23,9 millions de t de minerai contenant 465 ppm d'iode. La production a été de 6 000 t d'iode et les réserves prouvées sont de 336,7 millions de t de minerai renfermant 5,7 % de nitrates et 442 ppm d'iode.

SQM, en association avec la société américaine Ajay, a créé une joint-venture, Ajay-SQM, qui produit, au Chili, à Santiago, aux Etats-Unis, à Powder Springs, en Géorgie et en France, à Evron (53), divers composés chimique de l'iode, sous la marque Iodeal.

Compania de Salitre y Yodo (Cosayach), avec une capacité de production de 7 500 t/an dans 3 exploitations :

- Negreiros, 40 % de la production.
- Soledad, 40 % de la production.
- Cali Cali, 20 % de la production.

Actuellement, la capacité de production est réduite à 2 500 t/an du fait des difficultés d'approvisionnement en eau.

Algorta Norte, inaugurée en 2012, avec une capacité de production de 4 000 t/an. Le traitement du minerai utilise de l'eau de mer acheminée par une canalisation de 75 km depuis Mejillones. La société est détenue à 74,5 % par le groupe familial De Urruticoechea et 25,5 % par le groupe japonais Toyota Tsusho.

ACF Minera, détenue par le groupe familial De Urruticoechea, avec une capacité de production de 3 000 t/an.

Sirocco Mining, filiale du groupe canadien RB Energy, exploite le gisement d'Aguas Blancas, avec une capacité de production de 2 200 t/an. Le gisement s'étend sur 23 km de long, 4 km de large, sur une épaisseur de 0,5 à 5 m, surmonté d'une couche de stérile de 0,2 à 1 m. Le minerai a une teneur moyenne de 19,7 % en sulfates, 2,8 % en nitrates, environ 500 ppm en iode. En 2013, la production

a été de 1 436 t de diiode, la production de nitrates devant débuter fin 2014. Les réserves, fin 2013, sont de 80,9 millions de t de minerai renfermant 488 ppm d'iode.

SCM Bull Mine, possède une capacité de production de 1 000 t/an et a produit, en 2012, 600 t.

Au Japon : la production d'iode provient de saumures extraites de gisements pétroliers et gaziers, situés à 80 % dans la préfecture de Chiba. 8 sociétés produisent de l'iode. Parmi celles-ci :

Ise Chemical Corporation, est le principal producteur japonais avec 40 % du marché du pays et 15 % du marché mondial. Possède une filiale aux Etats-Unis, Woodward Iodine Corporation.

Autres producteurs japonais :

Toyota Tsusho, produit de l'iode au Japon, aux Etats-Unis, à travers une filiale, Iochem et possède une participation dans une exploitation chilienne, Algorta Norte, Godō Shigen, produit et recycle de l'iode, Kanto Natural Gas Development (KNG), Nippoh Chemicals.

Aux Etats-Unis : la production d'iode provient de saumures extraites de gisements pétroliers et gaziers dans le bassin d'Anadarko, dans l'Oklahoma. 3 sociétés exploitent ces gisements :

Woodward Iodine Corporation, filiale du groupe japonais Ise Chemical Corporation, à Woodward.

Iochem, filiale du groupe japonais Toyota Tsusho, à Vici, exploite 16 puits, avec une capacité de production de 1 200 t/an.

Iofina, a produit, en 2013, 171 t d'iode.

Réserves : elles sont estimées, en 2013, à 7,6 millions de t. En milliers de t :

Japon	5 500	Turkménistan	170
Chili	1 800	Russie	120
Etats-Unis	250	Indonésie	100
Azerbaïdjan	170	Chine	4

Source : USGS

RECYCLAGE : en 2013, dans le monde, il représente 17 % de la consommation d'iode. Ce sont surtout les producteurs japonais qui sont actifs dans ce domaine. La principale source du recyclage est le diiode contenu dans les dispositifs à cristaux liquides.

SITUATION FRANÇAISE : en 2013.

Production de composés chimiques de l'iode, par Ajay-SQM, à Evron (53).

Diiode :

- Importations : 1 239 t du Chili à 63 %, du Japon à 24 %.

- Exportations : 85 t vers le Maroc à 41 %, la Belgique à 24 %, la Hongrie à 12 %.

Iodures et iodates :

- Importations : 218 t du Chili à 25 %, des Etats-Unis à 12 %, d'Allemagne à 11 %, du Royaume Uni à 11 %.

- Exportations : 706 t vers l'Allemagne à 26 %, la Belgique à 15 %, la Suisse à 13 %.

UTILISATIONS :

Consommations : en 2013, dans le monde : 31 000 t dont 4 900 t aux Etats-Unis.

Secteurs d'utilisation : en 2013, dans le monde :

Agent de contraste pour rayons X	22 %	Dérivés fluorés (IF ₅ , IF ₇)	7 %
Pharmacie	14 %	Biocides	6 %
Antiseptique et désinfectant	12 %	Nylon	4 %
Affichages à cristaux liquides	11 %	Alimentation humaine	3 %
Alimentation animale	8 %		

Source : SQM

Formes chimiques d'utilisation, aux Etats-Unis. Répartition, en 2013 :

Iodométhane et iodoéthane	50 %	Dihydroiodure d'éthylènediamine	4 %
Iodure de potassium	13 %	Acide iodhydrique (HI)	4 %
Bétadine [®]	8 %	Diiodure bisublimé	2 %
Diiodure brut	4 %	Iodure de sodium	1 %

Source : USGS

Le diiodure brut à une pureté de 99,5 %, le diiodure bisublimé, de 99,9 %.

L'une des difficultés d'utilisation du diiodure est sa faible solubilité dans l'eau, 0,34 g/L, à 25°C, car de nombreuses utilisations, par exemple pour les examens médicaux ou comme antiseptique, nécessitent un emploi sous forme de solution. Lorsque c'est la présence de l'atome d'iode ou de l'un de ses isotopes radioactifs, qui est utile, comme en imagerie par rayons X ou en scintigraphie, il suffit d'employer un composé chimique hydrosoluble, non toxique, contenant l'atome d'iode. Lorsque c'est la présence du diiodure qui est nécessaire, par exemple comme produit antiseptique, on peut former un complexe hydrosoluble, dans le cas de la bétadine[®] et du Lugol, ou utiliser un solvant du diiodure, par exemple l'éthanol, lui-même miscible en toutes proportions avec l'eau, dans le cas de la teinture d'iode.

Agent de contraste pour rayons X : l'iode possède un numéro atomique élevé, 53, et l'absorption du rayonnement X est d'autant plus élevée que le numéro atomique est grand. L'iode est employé, généralement sous forme d'injection, pour augmenter le contraste des organes dans lesquels l'iode sera présente et réaliser ainsi des angioscanner, coronarographie... Ces agents sont des dérivés du 1,3,5-triiodobenzène.

Antiseptique et désinfectant : dans ce domaine, la principale utilisation est sous forme de bétadine[®] (ou iodure de povidone) qui est un complexe du diiodure avec la polyvinylpyrrolidone, en solution aqueuse, qui contient 10 % de diiodure lié et 1 % de diiodure libre.

Les autres formes d'utilisation sont la teinture d'iode, solution de diiodure, 7 %, dans l'éthanol, en présence de 5 % d'iodure de potassium et le Lugol, solution de diiodure dans une solution aqueuse d'iodure de potassium, avec 1 % de diiodure et 2 % de KI, dans ce cas, il y a formation du complexe I₃⁻.

Affichages à cristaux liquides : le diiodure est présent dans les films polarisants qui enserrant les cristaux liquides. Ces films, en alcool polyvinylique (PVA), sont étirés puis trempés dans une

solution de diiode. Le diiode se fixe sur les chaînes de polymère alignées dans une direction lors de l'étirage et crée ainsi une chaîne conductrice conférant au film une conductivité fortement anisotrope, importante dans le sens des chaînes, quasi nulle perpendiculairement. Ainsi, le film est opaque pour les ondes dont le champ électrique est parallèle aux chaînes et transparent à celles polarisées perpendiculairement.

L'iodure de potassium est en particulier en France, distribué à la population vivant autour des centrales nucléaires, dans un rayon de 10 km, sous forme de comprimés renfermant 65 mg de KI pour les enfants entre 3 et 12 ans et 130 mg de KI pour les adultes. Ces comprimés sont destinés à saturer la glande thyroïde en iode, afin de limiter la fixation de ^{131}I , radioactif, émis lors d'accidents nucléaires.

L'iodure de sodium, est employé dans le sel de table à des teneurs comprises entre 15 à 20 mg d'ion iodure/kg de sel.

Catalyse : sous forme d'acide iodhydrique (HI), utilisé comme co-catalyseur, avec de l'iridium, dans la production d'acide acétique selon le procédé Cativa.

Alimentation animale : l'iode est introduite sous forme de dihydroiodure d'éthylènediamine (EDDI) .

Lampes halogènes : les lampes à incandescence classiques sont constituées par un filament de tungstène spiralé ou doublement spiralé chauffé par effet Joule jusqu'à 2400-2800°C. Leur durée de vie, environ 1 000 h, est limitée par la sublimation du tungstène. Lorsque celle-ci atteint 2 à 3 %, appelée perte mortelle, le filament se brise. De plus, le tungstène qui quitte le filament noircit le verre de la lampe et diminue au cours du temps son efficacité lumineuse. La présence de gaz rare permet, par rapport au vide, de réduire la sublimation du tungstène. La pression gazeuse, 80 kPa à 20°C, à l'intérieur de la lampe, est telle qu'en fonctionnement, elle équilibre la pression atmosphérique. L'argon, en présence d'environ 10 % de diazote qui permet d'éviter les arcs électriques, est généralement employé. Le krypton, plus cher, qui a une conductivité thermique inférieure à celle de l'argon permet d'élever la température du filament et ainsi d'augmenter l'efficacité lumineuse de plus de 10 % tout en évitant un trop fort échauffement de l'ampoule en verre.

Dans les lampes halogènes, la présence de diiode, introduit sous forme d'iodure de méthyle, ou surtout de dibrome, introduit sous forme de bromure de méthyle ou de méthylène, ajouté en faible quantité dans le gaz rare contenu dans la lampe permet de former des halogénures de tungstène gazeux (WI_2 avec l'iode) à partir du tungstène sublimé et de redéposer, par décomposition de ces halogénures, le tungstène sur le filament. Ce même principe est utilisé dans la purification des métaux (Ti...) selon le procédé Van Arckel. Le filament peut ainsi être porté à plus haute température, ce qui favorise la décomposition de l'halogénure de tungstène, tout en évitant le noircissement de l'ampoule. La pression gazeuse est, en fonctionnement, de 200 à 300 kPa (2 à 3 fois la pression atmosphérique). Celle-ci est obtenue en plongeant, lors de leur remplissage, les ampoules dans du diazote liquide.

La réaction chimique entre les halogènes et la vapeur de tungstène ayant lieu à une température qui peut atteindre 650 °C, il est nécessaire d'éviter des points froids inférieurs à cette température et, en particulier, il faut que l'ampoule atteigne au moins cette température. Pour cela, celle-ci doit être proche du filament pour être chauffée par ce dernier, et doit être, pour résister à la température, en silice vitreuse (température de ramollissement : 1580°C) ou en verre "dur" aluminosilicaté

(composition moyenne : SiO₂ : 63 %, Al₂O₃ : 16 %, BaO : 12 %, CaO : 9 %, température de ramollissement : 1020°C).

La silice vitreuse présente l'inconvénient de cristalliser, puis de se briser au refroidissement, lorsqu'elle est en contact prolongé, à chaud, avec les ions Ca²⁺ et K⁺ contenus dans la graisse apportée par un contact éventuel avec des doigts. L'utilisation de la silice vitreuse (qui contrairement au verre est transparente au rayonnement UV) ne permet pas l'emploi, dans l'éclairage automobile, de vitres extérieures de phares en matériaux plastiques (qui sont détériorés par les rayons UV). Ils sont en verre, sauf traitement particulier de l'ampoule de la lampe réduisant l'émission UV. Également, du fait de cette transparence de la silice aux rayonnement UV, il n'est pas recommandé d'utiliser des lampes aux halogènes, non protégées (filtre, écran, double ampoule) en éclairage direct.

Iode radioactive : l'isotope ¹³¹I, de 8 jours de demi-vie, est employé pour détruire en tout ou partie la glande thyroïde. L'isotope ¹²³I, de 13 h de demi-vie, est employé en scintigraphie de la thyroïde.

L'iode dans le corps humain : elle sert exclusivement à synthétiser deux hormones : la thyroxine (T4) et la triiodothyronine (T3). La demi-vie de la T4 est de 6,5 jours, celle de la T3, de 2,5 jours. En conséquence, ces hormones sont synthétisées en permanence et le corps humain a un besoin d'apports réguliers en ions iodure. Il varie de 60 à 100 µg/j pour des enfants de 1 à 10 ans, 100 à 150 µg/j pour un adulte à 150 à 250 µg/j pour des grossesses ou des femmes allaitantes. En France, les apports quotidiens sont compris entre 80 et 120 µg. Contenu en iode de divers aliments : en µg/100 g.

Algues	4 500	Crustacés	30
Sel iodé	1 500	Laitages	20
Cabillaud	500	Viande	5
Oeufs	50	Eau	2 à 15

Source : Pr. Aurengo

Au Royaume Uni, de l'iode est ajouté au lait de consommation.