UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT
DROIT D'AUTEUR

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document. Toute contrefaçon, plagiat ou reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD — CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

Thèse

Présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du titre de

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Mention : Chimie

par **Marianne L'HÔTE**

Sous la direction d'Éric MEUX et Nathalie LECLERC

Recherche d'un procédé hydrométallurgique innovant pour le recyclage des cartes électroniques de téléphones mobiles : application à la récupération du cuivre et de l'étain

Soutenance le 18 décembre 2025 à Metz devant le jury composé de :

Directeur de thèse :	**M. Éric MEUX**	Professeur, IJL, Université de Lorraine, Metz
Co-encadrante de thèse :	**Mme. Nathalie LECLERC**	Maître de Conférences, IJL, Université de Lorraine, Metz
Président de jury :	**M. Christophe RAPIN**	Professeur, IJL, Université de Lorraine, Nancy
Rapporteurs :	**M. Laurent CASSAYRE**	Directeur de Recherche CNRS, LGC, Université de Toulouse
	Mme. Anne-Gwénaëlle GUEZENNEC	Docteure HDR, BRGM, Orléans
Examinateurs :	**M. Damien BOURGEOIS**	Directeur de Recherche CNRS, ICSM, Université de Montpellier, Bagnols-sur-Cèze
	Mme. Anne BOOS	Maître de Conférences, IPHC, Université de Strasbourg

Pour Maman et Emma
En l'honneur et à la mémoire de Papa

Remerciements

Ce travail n'aurait pas été possible sans la collaboration des différents partenaires du projet THYMO (IJL, LRGP, GéoRessources, CRITT-TJFU) et l'institut Carnot-Icéel. Merci à eux pour leur confiance, leur soutien, leur travail et toutes les conseils apportés.

Je tiens à remercier mes collègues de l'équipe 208 de l'Institut Jean Lamour, tout particulièrement mes encadrants M. Éric MEUX et Mme. Nathalie LECLERC. Vous m'avez énormément appris, m'avez encouragée dans les moments les plus compliqués, et surtout avez corrigé mes nombreuses fautes, surtout de grammaire (grrrr la concordance des temps !!). Je remercie également tous les membres de l'équipe pour leur soutien et conseils : Stéphanie, Sébastien, Clotilde, Nicolas, Sophie et Alexandre. Grâce à vous, j'ai appris à me sentir bien plus à l'aise sur la paillasse ! Merci également à nos post-docs/ATER Benjamin et Laura, ainsi qu'à Céline et Charlotte ! Je remercie aussi les nombreux stagiaires de M1/M2 CDE qui ont apporté une bonne ambiance au sein de notre laboratoire, mention spéciale à Joyce, Paul et Connor dont les travaux ont été utiles à ce projet de thèse. Je ne peux évidemment pas oublier mes co-doctorants avec qui on a beaucoup rigolé, échangé et bavardé : Axel, Stane, Charles et Calogera (de rien pour les insectes !). Merci encore pour ces bons moments au labo mais aussi en afterwork !

Je tiens également à remercier M. Hervé MUHR pour son accueil au sein du LRGP, ainsi qu'à M. Philippe PIERRAT pour la formation sur les plans d'expériences ainsi que pour son aide pour l'analyse des résultats et l'écriture de l'article.

Je remercie aussi tous les amis que je me suis fait à Metz, que ce soit à l'ICPM ou en sortie : Patrick, Toni et les autres doctorants et chercheurs de l'ICPM, Adam, Hajer et Chrystalle, les doctorants rencontrés lors des afterworks ou des réunions de l'ED C2MP ou du CLED. Je remercie également le personnel soignant du CMP Paul Langevin pour les soins et leur écoute.

Merci également à mes amis du GM, en particulier notre petite famille : la Famkel Quantique. Aux amis de concerts : Laurent, François, Stan, Coralie, Ben, Timo, David/Lenny, les copains de Catalyst et Warfaith, et beaucoup d'autres que je ne peux pas citer (désolée !). Une pensée également aux amis de The West, en particulier mon alliance sur d'Eldorado pour l'entraide et les BDF. Merci à Maxwell/MightyMax pour ses vidéos Youtube et ses lives Twitch. Je remercie Orianne, ma meilleure amie/sœur depuis la maternelle, Margot, et les rares amis d'enfance/collège/lycée avec qui j'ai gardé contact.

Et bien sûr, ma famille qui m'a toujours soutenue : ma Maman chérie, Emma ma sœurette chipie, Mamie, mes oncles, tantes et cousin. Pluche et Bibi (R.I.P.) pour les câlins, léchouilles et autres petits cadeaux dont je me serai peut-être bien passé. Et Papa, parti il y a plus de 3 ans, à qui je pense toujours et qui serait fier de ce travail.

Merci encore à vous tous, je ne cesse d'apprendre et de grandir grâce à vous.

Table des matières

Table des matières

Introduction générale 1
Chapitre 1 : état de l'art 5
1. Contexte socio-économique 6
1.1. Déchets d'équipements électriques et électroniques 6
1.2. Composition des cartes électroniques de téléphones mobiles 9
1.3. Métallurgie primaire du cuivre et de l'étain 13
1.4. Traitement des cartes électroniques par voie pyrométallurgique 19
2. Traitement des cartes électroniques par voie hydrométallurgique 21
2.1. Chimie du cuivre et de l'étain en solution aqueuse 21
2.2. Procédés hydrométallurgiques qui utilisent des acides minéraux 22
2.3. Procédés hydrométallurgiques en milieu basique 34
2.4. Procédés hydrométallurgiques utilisant des réactions complexants 35
3. Voies alternatives de traitement des cartes électroniques 39
3.1 Traitement par ionométallurgie : utilisation des liquides ioniques 39
3.2. Biolixiation utilisant des bactéries 41
3.3. Procédés d'électrolixiviation/électrodéposition 42
Conclusion du chapitre 1 44
Chapitre 2 : pré-traitement des cartes électroniques et caractérisation des broyats 47
1. Obtention et caractérisation préliminaires de broyats de cartes électroniques 50
1.1. Pré-traitement des cartes électroniques 50
1.2. Caractérisations des broyats : matériels et méthodes 54
1.3. Caractérisation des broyats : résultats et discussions 58
1.4. Répartition des principaux métaux au sein des fractions lourdes, légères et fines 73
Conclusion sur la caractérisation préliminaire des broyats 74
2. Obtention et caractérisation de lots supplémentaires de broyats de cartes électroniques 74
2.1. Pré-traitement des cartes électroniques 75
2.2. Protocole de caractérisation 76
2.3. Résultats et discussions 77
Conclusion sur la caractérisation des lots de broyats supplémentaires 78
Conclusion du chapitre 2 79
Chapitre 3 : étude de la lixiviation conjointe du cuivre et de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 81

1. Etude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène 86
1.1 Matériels et méthodes 86
1.2. Résultats et discussions 89
Conclusion sur l'étude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène 94
2. Etude de la lixiviation des broyats par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 95
2.1. Matériels et méthodes 95
2.2. Résultats et discussions 103
Conclusion sur l'étude de la lixiviation des broyats par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 108
3. Etude de la lixiviation des broyats en deux étapes 109
3.1. Matériels et méthodes 109
3.2. Résultats et discussions 111
Conclusion sur la lixiviation en deux étapes 114
4. Essai à l'échelle pilote de laboratoire 115
4.1. Matériels et méthodes 115
4.2. Résultats et discussions 117
Conclusion sur la lixiviation à échelle pilote de laboratoire 121
5. Méthode alternative : électrolixiviation 121
5.1. Détermination des potentiels d'oxydation des métaux 122
5.2. Evaluation des différents montages expérimentaux 123
Conclusion sur l'électrolixiviation 132
Conclusion du chapitre 3 133
Chapitre 4 : récupération de l'étain et du cuivre lixiviés 135
1. Précipitation de Sn^{4+} sous forme d'acide stannique 136
1.1. Précipitation et caractérisation de l'acide stannique 137
1.2. Sélectivité de la précipitation à partir d'un lixiviat synthétique d'étain et de cuivre 148
1.3. Précipitation de l'acide stannique assistée par ajout de germes 152
1.4. Essai de précipitation de l'acide stannique à partir d'un lixiviat réel 156
Conclusion sur la précipitation de l'acide stannique 159
2. Récupération du cuivre par électrolyse 159
2.1. Potentiels de réduction des cations présents dans le lixiviat 160
2.2. Cellule de Hull 164
2.3. Electrodéposition du cuivre en régime intentiostatique 166
Conclusion sur la récupération du cuivre par électrolyse 170

Conclusion du chapitre 4 170
Conclusion générale 173
Références 180
Annexes 187
Annexe 1 : Longueurs d'onde des éléments dosés par ICP-OES 188
Annexe 2 : détermination des coefficients du modèle de prédiction quadratique 189
Annexe 3 : analyse ANOVA du modèle de prédiction quadratique 193
Résumé 196
Abstract 196

Index des figures

Figure 1 : synoptique du procédé hydrométallurgique proposé visant à récupérer l'étain et le cuivre présent dans des broyats de cartes électroniques de téléphones mobiles 4
Figure 2 : vue d'ensemble des flux et parcs de téléphones portables en France en 2018, estimation de [30] 9
Figure 3 : structure simplifiée d'un circuit imprimé, traduit de [32] 10
Figure 4 : composition des couches qui constituent un circuit imprimé, traduite et adaptée de [32] 10
Figure 5 : criticité du cuivre [1] 14
Figure 6 : filières d'élaboration du cuivre, inspiré et adapté de [47] et [48] 15
Figure 7 : filières de traitement de minerais d'étain, inspiré par et adapté de [47] et [50] 18
Figure 8 : synoptique d'un procédé pyrométallurgique adapté de [18] 20
Figure 9 : synoptique du procédé Umicore [19] 20
Figure 10 : diagrammes potentiel-pH du cuivre (à gauche) et de l'étain (à droite), adapté de [54] 21
Figure 11 : synoptique du procédé proposé par Lee et al. [68] 31
Figure 12: les différentes formes acido-basiques de la glycine [100] 38
Figure 13 : liquides ioniques étudiées par Chen et al. [105] 40
Figure 14 : principaux donateurs de téléphones mobiles et nombre d'appareils fournis 48
Figure 15 : principe et paramètres de la découpe automatisée par la technique jet d'eau [116] 49
Figure 16 : mise en place des téléphones sur un banc d'essai et résultat de la découpe [116] 49
Figure 17 : synoptique du procédé de pré-traitement réalisé par GeoRessources 50
Figure 18 : schéma de fonctionnement de la technique Selfrag, adapté de [117] 51
Figure 19 : broyats de granulométrie supérieure à 1 mm 52
Figure 20 : photographie d'une fraction lourde (à gauche) et d'une fraction légère (à droite) 53
Figure 21 : répartition des fractions densimétriques et distribution des fractions granulométriques en fonction de la densité 54
Figure 22 : mélangeur 3D utilisé pour l'homogénéisation des broyats 55
Figure 23 : protocole de caractérisation des broyats de cartes électroniques 55
Figure 24 : programme de chauffage lors de la digestion acide 56
Figure 25 : aspect de l'échantillon composé de résine époxy avant et après minéralisation . 60
Figure 26 : diffractogramme des rayons X de la fraction fine (en haut : avant minéralisation, en bas : après minéralisation) 60
Figure 27 : répartition de la granulométrie au sein des fractions légères de broyats de cartes électroniques 65
Figure 28 : répartition des principaux métaux au sein des fractions légères 66
Figure 29 : répartition de la granulométrie au sein des fractions lourdes de broyats de cartes électroniques 71
Figure 30 : répartition des principaux métaux au sein des fractions lourdes 72

Figure 31 : pré-traitement subi par les cartes électroniques de différents modèles de téléphone 75
Figure 32 : entrées et sorties de la table à secousses par la plateforme STEVAL 76
Figure 33 : procédure suivie lors du quartage, adaptée de [126] 77
Figure 34 : diagrammes potentiel-pH du cuivre (à gauche) et de l'étain (à droite), adaptés de [54] 84
Figure 35 : schéma du dispositif expérimental mis en place pour le suivi de potentiel et de température 88
Figure 36 : bâtonnets de cuivre (en haut) et morceaux d'étain (en bas) utilisés pour l'étude 89
Figure 37 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation d'étain sans cryostat 90
Figure 38 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation de poudre de cuivre sans cryostat 91
Figure 39 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation de poudre de cuivre avec cryostat 92
Figure 40 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation de bâtonnets de cuivre 93
Figure 41 : suivi du potentiel lors de la lixiviation de cuivre de différentes granulométries, avec ou sans cryostat 94
Figure 42 : protocole de lixiviation et d'analyse mis en œuvre 97
Figure 43 : schéma du dispositif expérimental mis en place pour le suivi de température et de pH lors de la lixiviation de broyats de cartes électroniques 98
Figure 44 : représentation 3D de la réponse prédite en fonction de X_1 et X_2 et pour X_3 = -0,2 108
Figure 45 : procédé de lixiviation en deux étapes avec étapes de lavage et minéralisation finale 110
Figure 46 : diffractogramme du résidu issu de la deuxième lixiviation avec 50% de H_2O_2 ... 113
Figure 47 : réacteur de 3 litres lors d'une lixiviation de broyats de cartes électroniques 115
Figure 48 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation en une étape à l'échelle pilote de température 117
Figure 49 : présence de sulfate de cuivre dans le réacteur pendant la filtration 118
Figure 50 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation en deux étapes à l'échelle pilote de température 119
Figure 51 : schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [136] 122
Figure 52 : courbes de densité de courant en fonction du potentiel des différents métaux en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} et une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1} 123
Figure 53 : photographies des bâtonnets de cuivre, morceaux d'étain et d'alumine utilisés pour la préparation de broyats synthétiques [109] 124
Figure 54 : schéma de la cellule électrochimiques aux électrodes horizontales [109] 125
Figure 55 : panier resserré réalisé à partir de grillage en acier inoxydable AISI 304 de maille 0,38 x 0,38 cm [109] 126
Figure 56 : rendements de lixiviation des métaux dans les broyats en régime potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl) ou intentiostatique (350 A.m^{-2}) ; anode : titane platinée (12,6 cm^2), cathode : acier inoxydable (7 cm^2), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 7 h . 127

Figure 57 : rendements de lixiviation des métaux dans les broyats en régime potentiostatique (0,1 ou 0,7 V vs Ag/AgCl) ; anode : titane platinée (12,6 cm²), cathode : acier inoxydable (7 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 7 heures..... 128
Figure 58 : répartition du cuivre et de l'étain après électrolixiviation en régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 3 heures 129
Figure 59 : suivi des paramètres électrochimiques ; panier frappé toutes les 5 minutes ; régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 3 heures 130
Figure 60 : suivi des paramètres électrochimiques ; agitation à hélice 75 rpm ; régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} 131
Figure 61 : comparaison des rendements de lixiviation après électrolyse ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl, électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 2 h 30, 3 h et 2 h 132
Figure 62 : diagrammes de Pourbaix de l'étain [54] 137
Figure 63 : décantation de l'acide stannique 138
Figure 64 : acide stannique pur synthétisé par ajout de NaOH 5,5 mol.L^{-1} à la solution de Sn^{4+} 138
Figure 65 : apparence de l'acide stannique selon la méthode et le temps de séchage 139
Figure 66 : thermogramme d'un précipité d'acide stannique séché à l'air libre pendant deux semaines ; vitesse de chauffe : 5 °C.min^{-1} 141
Figure 67 : thermogramme d'un précipité d'acide stannique séché au dessiccateur pendant deux semaines ; vitesse de chauffe : 5 °C.min^{-1} 142
Figure 68 : thermogramme d'un précipité d'acide stannique séché à l'étuve (105 °C) pendant deux semaines ; vitesse de chauffe : 5 °C.min^{-1} 143
Figure 69 : schéma du dispositif expérimental mis en place pour le suivi conductimétrique 145
Figure 70 : suivis conductimétriques de la solubilisation de l'acide stannique synthétique. 146
Figure 71 : suivis conductimétriques de la solubilisation de l'oxyde d'étain (IV) commercial 147
Figure 72 : lixiviats synthétiques dont le pH varie entre 0 et 0,4 après 24 heures..... 149
Figure 73 : rendement de précipitation de l'étain en fonction du pH à différentes températures..... 150
Figure 74 : évolution du rendement de précipitation de l'étain et de la proportion de cuivre entraîné au cours du temps à T = 10 °C et pH = 1, avec ou sans ajout de 50 g.L^{-1} de germes 153
Figure 75 : évolution de la coloration du précipité au fil des lavages ; (A) avant lavage, (B) après le premier lavage, (C) après le deuxième lavage, (D) après le troisième lavage 154
Figure 76 : eaux de lavage obtenues après (A) le premier lavage, (B) le deuxième lavage puis (C) le troisième lavage..... 155
Figure 77 : précipité obtenu après trois étapes de lavage (1 mL.g^{-1}) puis séchage de 24h à l'étuve (105 °C) 155

Figure 78 : décantation de la solution obtenue après la précipitation à pH = 2,5 et T = 10 °C 157
Figure 79 : précipité obtenu après séchage à l'étuve (105 °C) 158
Figure 80 : schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [136] 161
Figure 81 : voltampérométrie cyclique de l'électrolyte et du cuivre à pH = 0, vitesse de balayage : 10 $mV.s^{-1}$ 162
Figure 82 : voltampérométrie cyclique du nickel et du zinc à pH = 0, vitesse de balayage : 10 $mV.s^{-1}$ 162
Figure 83 : voltampérométrie cyclique des différents électrolytes à pH = 2,5, vitesse de balayage : 10 $mV.s^{-1}$ 163
Figure 84 : géométrie et dimensions d'une cellule de Hull 164
Figure 85 : distribution des lignes de champs dans la cellule de Hull 164
Figure 86 : dispositif expérimental lors de l'étude en cellule de Hull 165
Figure 87 : dépôt de cuivre effectué sur une plaque d'acier inoxydable en cellule de Hull sous une intensité de 0,54 A 166
Figure 88 : schéma de la cellule électrolytique pour le dépôt du cuivre à partir du lixiviat réel, adapté de [146] 166
Figure 89 : suivi du potentiel cathodique par chronopotentiométrie lors des électrolyses du cuivre 167
Figure 90 : dépôt de cuivre obtenu pour une densité de courant de 100 $A.m^{-2}$, recto (gauche) et verso (droite) 168
Figure 91 : clichés MEB du dépôt de cuivre, tension de 30 kV, magnitude a) x500 et b) x2000 169
Figure 92 : schéma du procédé proposé pour la récupération de l'étain et du cuivre 177
Figure 93 : matrice des effets et des réponses 189
Figure 94 : calcul de la matrice X' 190
Figure 95 : calcul de la matrice X'X 190
Figure 96 : calcul de $(X'X)^{-1}$ 191
Figure 97 : calcul de $(X'X)^{-1}X'$ 191
Figure 98 : calcul de $(X'X)^{-1}X'Y$ 192

Index des tableaux

Tableau I : composition élémentaire (% mass.) de carte électronique de téléphone mobile (- : non communiqué ou non quantifié) 12
Tableau II : valeur d'une carte électronique de téléphone mobile (15/02/2026) [36, 37] 13
Tableau III : principaux pays producteurs (2019), réserves et ressources 17
Tableau IV : lixiviation de cartes électroniques par l'acide chlorhydrique 23
Tableau V: utilisation de l'acide nitrique 26
Tableau VI : utilisation de l'acide sulfurique 27
Tableau VII : utilisation de mélanges d'acides minéraux 28
Tableau VIII : lixiviation par l'acide chlorhydrique avec ajout d'oxydant 29
Tableau IX : utilisation de l'acide sulfurique couplé à des oxydants 32
Tableau X : utilisation du mélange H_2O_2/H_2SO_4 33
Tableau XI : utilisation du mélange H_2O_2/H_2SO_4 pour des lixiviations en cascade 33
Tableau XII : lixiviation de cartes électroniques en milieu basique 34
Tableau XIII : lixiviation en milieu acide organique 36
Tableau XIV : utilisation de l'ammoniaque 37
Tableau XV : utilisation de la glycine 38
Tableau XVI : utilisation de l'EDTA et du DTPA 39
Tableau XVII : utilisation des liquides ioniques 40
Tableau XVIII : lixiviation par des bactéries 41
Tableau XIX : conditions opératoires d'expériences d'E/E du cuivre à partir de DEEE présentés dans la littérature, tiré de [109] 43
Tableau XX : comparaison entre les voies pyrométallurgiques et hydrométallurgiques 44
Tableau XXI : avantages et inconvénients des milieux étudiés 45
Tableau XXII : bilan massique à l'issue des premières étapes du pré-traitement 51
Tableau XXIII : densité des composés chimiques trouvables dans les circuits électroniques . 52
Tableau XXIV : codes et masses des différentes fractions de broyat obtenues 53
Tableau XXV : paramètres d'utilisation de l'appareil d'analyse ICP-OES 57
Tableau XXVI : analyses élémentaires de la fraction FINES par SFX, ICP-OES et CHNS avant/après minéralisation 59
Tableau XXVII : analyse élémentaire des trois fractions légères par SFX, ICP-OES et CHNS avant/après minéralisation 63
Tableau XXVIII : diffractogrammes des fractions légères avant (en rouge) et après (en noir) minéralisation 64
Tableau XXIX : composition moyenne des broyats de fraction légère 65
Tableau XXX : analyse élémentaire des trois fractions lourdes par SFX, ICP-OES et CHNS avant/après minéralisation 68
Tableau XXXI : diffractogrammes des fractions lourdes avant (en rouge) et après (en noir) minéralisation 70
Tableau XXXII : composition moyenne des broyats de fraction lourde 71
Tableau XXXIII : répartition des métaux entre les fractions lourdes, légères et fines 73
Tableau XXXIV : analyses ICP-OES des lots de broyats supplémentaires 78

Tableau XXXV : résultats obtenus dans différentes études sur la lixiviation de cartes électroniques par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 82
Tableau XXXVI : résultats obtenus dans différents travaux sur la lixiviation de cartes électroniques par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 dans des procédés multi-étapes 83
Tableau XXXVII : valeurs codées des facteurs 99
Tableau XXXVIII : matrice d'expériences du plan fractionnaire factoriel 100
Tableau XXXIX : codage des facteurs pour le plan central composite 101
Tableau XL : matrice des expériences du plan central composite à trois facteurs 102
Tableau XLI : composition des lots de broyats utilisés lors des plans d'expériences 103
Tableau XLII : réponses obtenues lors des expériences du plan factoriel fractionnaire et aux points centraux 103
Tableau XLIII : valeurs et p-value des contrastes pour les deux réponses étudiées 104
Tableau XLIV : résultats des expériences du plan central composite 105
Tableau XLV : analyse statistique des coefficients du modèle quadratique 106
Tableau XLVI : calcul des réponses prédites par le modèle quadratique et valeur des résidus 107
Tableau XLVII : analyse ANOVA du modèle de prédiction 107
Tableau XLVIII : rappel de la composition des broyats utilisés pour l'optimisation de la lixiviation 111
Tableau XLIX : taux de lixiviation du cuivre et de l'étain à l'issu des trois procédures 111
Tableau L : concentrations des métaux en solution dans les lixiviats obtenus après deux lixiviations avec 50% H_2O_2 112
Tableau LI : composition du lixiviat unique après deux étapes de lixiviation 112
Tableau LII : concentration en métaux dans les eaux de lavage issues de la première et seconde lixiviation 113
Tableau LIII : composition massique des résidus de la lixiviation en deux étapes 114
Tableau LIV : comparaison des teneurs en métaux précieux 114
Tableau LV : composition des broyats utilisés lors de l'essai de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire 116
Tableau LVI : composition du lixiviat et des eaux de lavage de l'essai de lixiviation en une étape à l'échelle pilote de laboratoire 118
Tableau LVII : composition du lixiviat obtenu après la première étape de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire 119
Tableau LVIII : composition du lixiviat obtenu à l'issue des deux étapes de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire 120
Tableau LIX : composition des eaux de lavages obtenues après la première étape de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire 120
Tableau LX : composition des résidus après deux étapes de lixiviation (partage 50-50 de H_2O_2) par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 à l'échelle pilote de laboratoire 121
Tableau LXI : potentiels d'oxydation des métaux dans H_2SO_4 0,5 $mol.L^{-1}$ 123
Tableau LXII : composition des broyats de la fraction LOURD-500 (500-1000 µm) 124
Tableau LXIII : essais d'électrolixiviation menés avec la cellule à électrodes horizontales 125
Tableau LXIV : électrolixiviations menées avec le panier anodique en acier inoxydable 126

Tableau LXV : teneurs en métaux dans les broyats et les résidus avec électrolixiviation en régime potentiostatique ou intentiostatique 127
Tableau LXVI : rendement de lixiviation des métaux présents dans les broyats après électrolixiviation en régime potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl)..... 129
Tableau LXVII : pH d'équilibre et concentration d'étain en solution après solubilisation de l'acide stannique synthétique et de l'oxyde d'étain (IV) commercial 148
Tableau LXVIII : évolution du rendement de précipitation de l'étain et proportion de cuivre entraîné au cours du temps à 10 °C et à différentes valeurs de pH (1, 1,2 et 1,5)..... 151
Tableau LXIX : concentrations en étain et cuivre dans le lixiviat avant et après précipitation à T = 10 °C et pH = 1,5 pendant 3 heures..... 152
Tableau LXX : composition d'un lixiviat obtenu à l'issu du protocole de lixiviation en 2 étapes (rapport molaire entre H_2O_2 et métaux =2 (50-50), $[H_2SO_4]$ = 2 $mol.L^{-1}$, L/S = 14 $g.L^{-1}$, durée : 2 heures)..... 156
Tableau LXXI : composition des surnageants issus de la précipitation à 10 °C pour un pH = 2,5..... 157
Tableau LXXII : teneur en métaux dans le précipité après séchage à l'étuve..... 158
Tableau LXXIII : compositions des électrolytes étudiées et sels métalliques utilisés pour leur préparation..... 160
Tableau LXXIV : masse et rendement faradique des dépôts de cuivre effectués à 100 $A.m^{-2}$ 168
Tableau LXXV : longueur d'onde et mode d'analyse des principaux métaux étudiés 188
Tableau LXXVI : calcul des réponses prédites par le modèle quadratique et valeur des résidus 193
Tableau LXXVII: analyse ANOVA du modèle de prédiction..... 194

Liste des abréviations

ACV : Analyse de Cycle de Vie

ADEME : Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie

ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique

BBP : Phtalate de benzyle et de butyle

BRGM : Bureau de Recherches Géologiques et Minières

CED : Catalogue Européen des Déchets

CHNS : Carbone, Hydrogène, Azote, Soufre

CuEYP : Cuivre Electrolytic Tough-Pitch

CRITT TJFU : Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie, Techniques Jet Fluide et Usinage

DBP : Phtalate de dibutyle

DEEE : Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques

DEHP : Phtalate de bis(2-éthylexyle)

DIBP : Phtalate de diisobutyle

DRX : Diffraction des Rayons X

DTPA : Acide Diéthylène Triamine Penta-Acétique

EDTA : Acide Éthylène Diamine Tétra-Acétique

ICP-OES : Spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie d'Émission Optique

ITA : Internation Tin Association

MEB : Microscopie Électronique à Balayage

MNB : Acide Métanitrobenzoïque

OCP : Potentiel à Circuit Ouvert

PBB : Polybromobiphényles

PBDE : Polybromodiphényléthers

PCB : Printed Circuit Board

RoHS : Restriction of Hazardous Substances

SFX : Spectrométrie de Fluorescence X

STEVAL : STation Expérimentale de VALorisation des matières premières et des substances résiduaires

TBP : Phosphate de Tributyle

THYMO : Traitement HYdrométallurgique des cartes électroniques de téléphones Mobiles

USGS : United States Geological Survey

Introduction générale

De plus en plus de déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) sont produits dans le monde et regorgent de nombreux métaux stratégiques ou critiques. Ces déchets font partie de la « mine urbaine » : une source alternative de métaux dont l'exploitation permettrait de limiter l'utilisation des ressources minières. Le traitement de ces déchets est primordial car les besoins en métaux tels que le cuivre ou les métaux précieux ne cessent d'augmenter avec l'évolution démographique, le développement des technologies (automatisation, objets connectés, médical…) et la transition énergétique (mobilité électrique…) [1]. L'exploitation des mines et la métallurgie primaire de ces métaux sont particulièrement énergivores et ont un impact négatif sur l'environnement. Par ailleurs, les minerais exploitables se font de plus en plus rares et sont de moins en moins riches : il convient alors de trouver une source secondaire de ces métaux. Les cartes électroniques de téléphones portables font partie des DEEE les plus riches grâce à leurs fortes teneurs en cuivre, étain, argent, or et palladium [2-12].

Aujourd'hui en France, on estime que 38,7 millions de téléphones mobiles dorment dans les tiroirs des Français et ne sont que difficilement récupérés par les éco-organismes reconnus par l'État [13]. Cela représente autant de cartes électroniques non récupérées et une quantité de métaux non recyclés extrêmement importante. Quand elles sont récupérées, ces cartes sont usuellement traitées par voie pyrométallurgique, qui a l'inconvénient d'être très énergivore et ne permet pas la récupération de l'étain, perdu dans les scories. Des entreprises comme Umicore en Belgique, Aurubis en Allemagne, Noranda au Canada, Terra Nova Développement en France ou encore Boliden en Suède sont aujourd'hui capables d'adapter leur procédé hydrométallurgique pour traiter des cartes électroniques [14-19]. Les métaux alors récupérés sont le cuivre et les métaux précieux.

C'est dans ce contexte qu'est né le projet THYMO (Traitement HYdrométallurgique des cartes électroniques de téléphones MObiles) financé par l'Institut Carnot-Icéel. Ce projet a pour ambition de développer un procédé complet de récupération de métaux contenus dans ces cartes. Pour ce faire, de nombreux téléphones de toutes marques et générations ont été collectés et déconstruits par le CRITT TJFU (Techniques Jet Fluide et Usinage). Les cartes récupérées ont été broyées puis ont subi différents traitements physiques destinés à enrichir les broyats en métaux. Ces opérations ont été réalisées par la plateforme STEVAL du laboratoire GéoRessources. Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur la récupération par voie hydrométallurgique du cuivre et de l'étain présents dans ces broyats.

Dans le chapitre 1 est présenté un état de l'art sur le recyclage des cartes électroniques. Nous présentons dans un premier temps le contexte socio-économique et la réglementation concernant les DEEE. La structure et la composition de ces cartes sont présentées et leur valeur économique est estimée. Nous présentons ensuite les procédés de métallurgie primaire des principaux métaux présents dans les cartes électroniques : le cuivre et l'étain. En parallèle sont introduites les différentes voies de traitement des cartes électroniques dont l'objectif est de recycler ces métaux. Actuellement la voie pyrométallurgique est la plus utilisée industriellement mais des voies alternatives telles que l'hydrométallurgie, l'ionométallurgie ou la biométallurgie sont également étudiées.

Dans le chapitre 2 sont tout d'abord présentées les premières étapes du projet THYMO : la collecte des téléphones mobiles, leur déconstruction par la technique jet d'eau, puis les étapes de traitements physiques et de broyage des cartes électroniques. Différentes fractions de broyats de granulométries et densités différentes ont été obtenues. Un important travail de caractérisation de ces broyats a été réalisé : analyse élémentaire et détermination des phases cristallines en présence.

Le chapitre 3 est consacré à l'optimisation de l'étape de lixiviation du cuivre et de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4. Après avoir étudié la stabilité de l'oxydant H_2O_2, la méthodologie des plans d'expériences a été appliquée pour déterminer les conditions opératoires permettant de maximiser les rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain. Cette étude a conduit à la réalisation d'essais à l'échelle pilote de laboratoire. Enfin, une alternative à la lixiviation chimique est présentée : l'électrolixiviation.

Le chapitre 4 traite de la récupération de l'étain et du cuivre lixiviés par le mélange H_2O_2/H_2SO_4. La récupération de l'étain a été envisagée par précipitation d'acide stannique SnO_2,xH_2O. Une caractérisation de ce précipité a été préalablement effectuée pour déterminer formule chimique et sa solubilité. La précipitation a été étudiée sur solutions synthétiques puis sur lixiviats réels. La fin de ce chapitre porte sur la récupération du cuivre par électrolyse à partir du filtrat issu de la précipitation de l'acide stannique.

Après l'obtention de broyats de cartes électroniques enrichis en métaux, le procédé hydrométallurgique présenté sur la Figure 1 permet de lixivier efficacement les différents métaux, puis de récupérer l'étain et le cuivre.

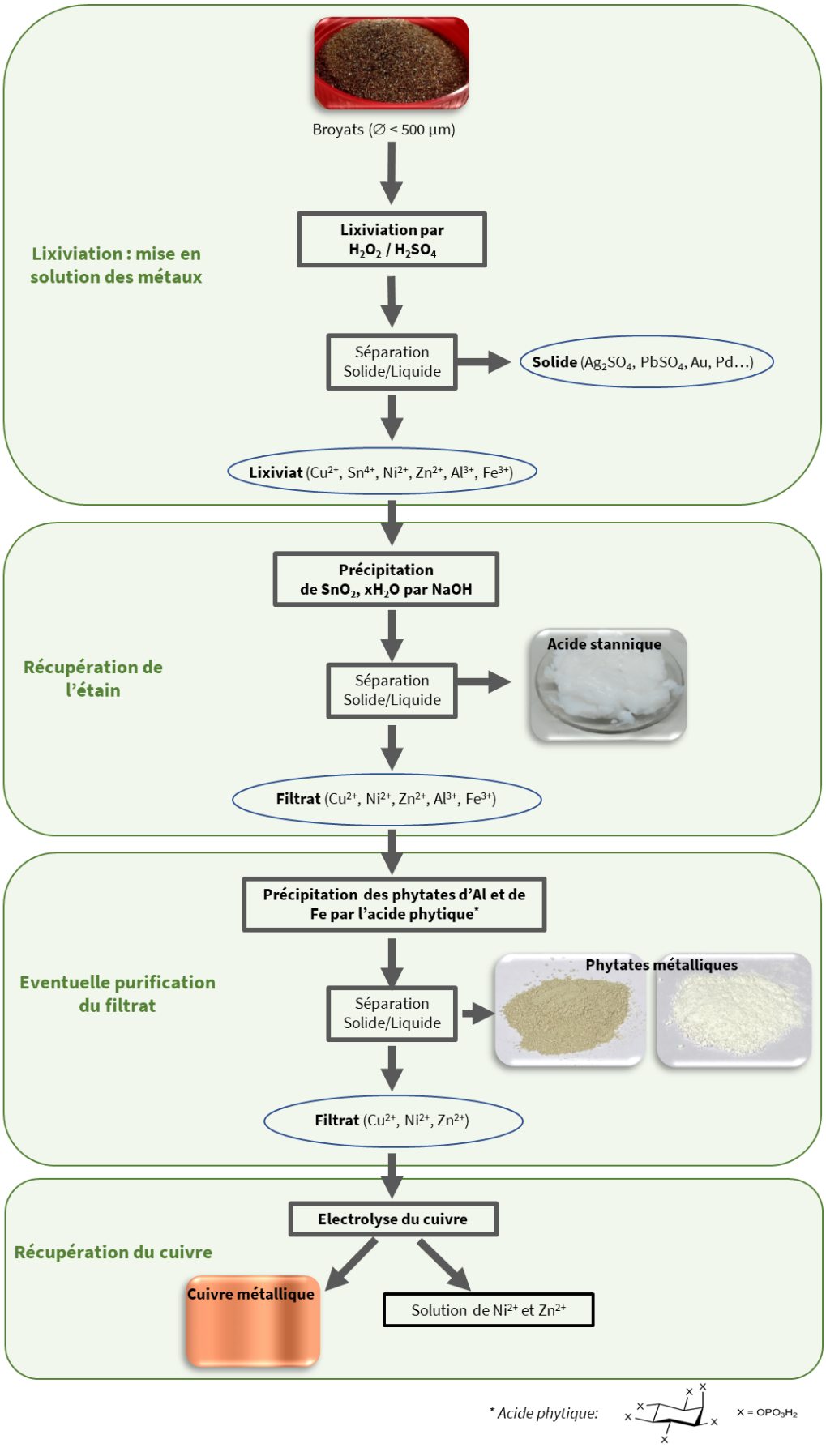


Figure 1 : synoptique du procédé hydrométallurgique proposé visant à récupérer l'étain et le cuivre présent dans des broyats de cartes électroniques de téléphones mobiles

Chapitre 1 : état de l’art

Les cartes électroniques de téléphones mobiles sont une source de métaux stratégiques encore mal exploitées et valorisées. Ce chapitre propose, dans un premier temps, de présenter le contexte socio-économique du recyclage des Déchets d'Equipements Electriques et Electroniques (DEEE) et plus particulièrement des cartes électroniques. Des études sur la structure et la composition élémentaire de ces cartes sont présentées et leur valeur marchande est estimée. Les métallurgies primaires du cuivre et de l'étain, principaux métaux contenus dans les cartes électroniques, sont présentées. Le traitement de ces cartes par voie pyrométallurgique, la seule voie actuellement mise en place à l'échelle industrielle, est également détaillé.

La deuxième partie de ce chapitre est un état de l'art du traitement hydrométallurgique des cartes électroniques. La littérature scientifique est riche d'études portant sur la lixiviation chimique des circuits imprimés dans différents milieux. Nous proposons ici de recenser les conditions opératoires et les rendements de lixiviation des métaux, qui nous ont permis d'orienter notre choix pour le travail expérimental.

Enfin, nous présentons brièvement trois voies alternatives de traitement des cartes électroniques en cours de développement : l'électrolixiviation, la biolixiviation et l'utilisation de liquides ioniques.

1. Contexte socio-économique

1.1. Déchets d'équipements électriques et électroniques

Après avoir donné une définition des DEEE, présenté la législation les concernant, des données sur leur gisement et en particulièrement des téléphones portables sont présentées.

1.1.1. Définition et règlementation

Selon l'article R543-172 du code de l'environnement, les DEEE sont définis comme : « Déchets issus des équipements fonctionnant grâce au courant électrique (ou à des champs électromagnétiques) avec une tension ne dépassant pas 1000 volts en courant alternatif et 1500 volts en courant continu. On entend par DEEE, tous les composants, sous-ensembles et produits consommables faisant partie intégrante du produit au moment de la mise au rebut. » [20].

Ces déchets sont répartis selon les catégories suivantes [21] :

- Catégorie 1 : équipements d'échange thermique, dont les réfrigérateurs, les congélateurs, les pompes à chaleur et d'autres équipements d'échange thermique fonctionnant avec des fluides autres que l'eau pour l'échange thermique.

- Catégorie 2 : écrans, moniteurs et équipements comprenant des écrans d'une surface supérieure à 100 cm², comprenant les écrans, les télévisions ou les ordinateurs portables.
- Catégorie 3 : lampes, comprenant les tubes fluorescents rectilignes, les lampes fluorescentes compactes ou les lampes à décharge à haute densité.
- Catégorie 4 : gros équipements, dont les lave-linges, les lave-vaisselles ou les photocopieuses.
- Catégorie 5 : petits équipements, dont les aspirateurs, les ventilateurs, les magnétoscopes, les détecteurs de fumée ou les thermostats.
- Catégorie 6 : petits équipements informatiques et de télécommunications, y compris les téléphones portables, les calculatrices de poche ou les GPS.
- Catégorie 7 : panneaux photovoltaïques.
- Catégorie 8 : cycles à pédalage assisté et engins de déplacement personnel motorisés depuis 2021 [22].

Ces déchets sont soumis à des réglementations instaurées par l'Union Européenne (U.E.) et appliquées dans les différents pays membres. Un certain nombre de directives régissent la composition des équipements électriques et électroniques, ainsi que la gestion et le recyclage de leurs déchets au sein de l'U.E. Tout d'abord la directive 2002/95/CE, dite RoHS (Restriction Of Hazardous Substances), interdit l'utilisation de certaines substances dangereuses, la récupération et l'élimination des DEEE pour protéger la santé humaine et l'environnement [23]. Cette directive limite à 0,1% en masse la présence des substances suivantes [21]: le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd < 0,01%), le chrome hexavalent (Cr VI), les polybromobiphényles (PBB) et les polybromodiphényléthers (PBDE).

La directive 2011/65/UE [24], dite RoHS 2, ajoute quatre substances à la liste : le phtalate de diisobutyle (DIBP), le phtalate de bis(2-éthylexyle) (DEHP), le phtalate de benzyle et de butyle (BBP) ainsi que le phtalate de dibutyle (DBP). Ces substances peuvent se trouver dans les plastiques ou caoutchoucs des fils et câbles des appareils. Depuis la directive 2017/2102, ces limitations s'appliquent également aux pièces détachées. Dans le droit français, ces directives ont été transposées dans les articles R.543-171 et suivants du Code de l'Environnement [20].

La seconde grande directive européenne 2002/96/CE ou (directive DEEE) concerne l'éco-conception des équipements électriques et électroniques, la prise en compte de leur analyse de cycle de vie (ACV) ainsi que le réemploi et le traitement des DEEE [25]. Cette directive a été transposée en France dans les articles R-543-172 à R-543-206 du Code de l'Environnement et organise la collecte séparée et la prise en charge spécifique des déchets. Des filières spécialisées et adaptées sont développées pour permettre la réutilisation, le recyclage et la valorisation des DEEE. Les articles L541-9 et suivants du Code de l'Environnement instaurent des règles sur la conception, la production et la distribution des produits générateurs de déchets. Différentes mesures ont permis la mise en place d'un indice de réparabilité pour lutter contre le gaspillage et d'un bonus de réparation hors garantie. Les distributeurs doivent reprendre gratuitement les équipements et informer les acheteurs quant aux coûts d'élimination sur leur facture : c'est la contribution visible. Les consommateurs peuvent aussi obtenir des informations sur les caractéristiques environnementales des produits, notamment

grâce à la présence du logo Triman obligatoire sur les produits recyclables. En France, une différenciation est faite entre les DEEE ménagers et professionnels. Ces premiers sont gérés par des éco-organismes dont l'objectif est d'optimiser les filières de collecte et de traitement [23]. Trois éco-organismes français ont été chargés de gérer les DEEE selon un cahier des charges établi par l'U.E. : ECOLOGIC, ECOSYSTEM et SOREN.

Une autre directive européenne, la n° 2014/955/UE, a instauré une liste de code des déchets suite à la directive 2008/98/CE du Parlement Européen et du Conseil Européen. Ce Catalogue Européen des Déchets (CED) permet d'apporter une nomenclature commune à tous les pays de l'Union Européenne : les DEEE correspondent aux codes déchets 16 02 14 à 16 02 16 [26].

Un autre organisme, l'Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME), tient un registre qui recense les producteurs d'équipements, la quantité de produits mis sur le marché ainsi que les modalités de traitement des déchets mises en place [25]. Chaque année, cette agence fournit un rapport documentant les flux, les résultats et objectifs en termes de collecte et de traitement des DEEE.

1.1.2. Flux et tonnage dans le monde et en France

D'après Baldé *et al*. [27], 53,6 Mt de DEEE ont été produits en 2022 dans le monde mais seulement 17 % sont traités dans des conditions adaptées. Si certaines régions comme l'Europe de l'ouest, l'Amérique du nord ou l'Asie de l'est ont les moyens et infrastructures pour traiter ces déchets, la majorité d'entre eux – en particulier les plus dangereux – sont exportés en Afrique, en Asie ou en Europe de l'est. En effet, les normes environnementales et sanitaires y sont bien plus souples, ce qui peut provoquer du travail à ciel ouvert, des crises sanitaires et une pollution accrue [28]. Il est également estimé que 74,5 Mt de DEEE seront produites dans le monde d'ici 2030 et près de 110 Mt en 2050, ce qui représente une source de métaux très importantes et des enjeux économiques, écologiques et sanitaires majeurs.

D'après l'ADEME [29], 994 805 tonnes de DEEE ont été collectées en France en 2021, soit 17 % de plus qu'en 2020. Il est estimé que 53 % des DEEE ménagers ont été récoltés en 2021 contre 49 % en 2020, ce qui est encore loin de l'objectif établi à 65 % par les éco-organismes. Par ailleurs, 994 923 tonnes de déchets ont été traitées en 2021, ce qui est une amélioration de 19 % par rapport à 2020. 89 % de ces déchets ont effectivement été valorisés (contre 87 % en 2020). En plus des efforts nécessaires pour mieux collecter les DEEE, il est également nécessaire que la France investisse dans les structures de traitements pour non seulement éliminer le flux annuel mais également, prendre en charge le tonnage des années précédentes.

Parmi les DEEE peu collectés mais disponibles en grande quantité figurent les téléphones mobiles. D'après une étude de Sofies et Bio Innovation Service publiée en 2019 [30], environ 25 millions de téléphones mobiles neufs sont mis sur le marché chaque année en France, auxquels s'ajoutent entre 5 et 9 millions d'appareils d'occasion ou reconditionnés, comme illustré sur la Figure 2.

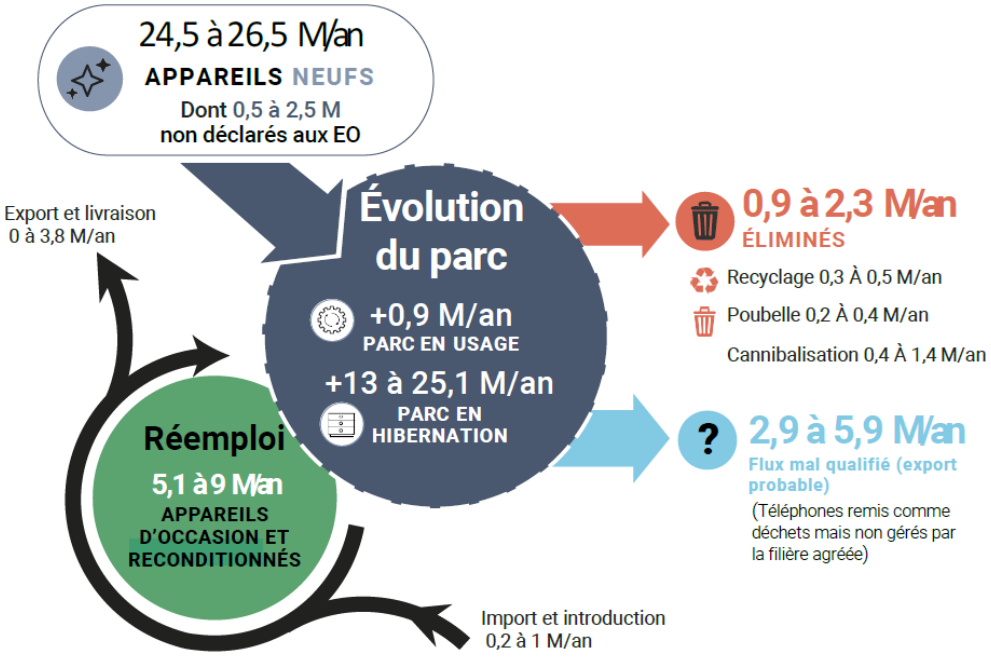


Figure 2 : vue d'ensemble des flux et parcs de téléphones portables en France en 2018, estimation de [30]

D'après une étude de 2023 effectuée par Harris Interactive et le CRÉDOR (Centre de recherche pour l'étude et l'observation des conditions de vie) pour le compte d'Ecologic et d'Ecosystem, il y aurait au moins 46,4 millions téléphones portables non utilisés en France [13].

1.2. Composition des cartes électroniques de téléphones mobiles

1.2.1. Structure d'une carte électronique

Une carte électronique est constituée d'un support – le circuit imprimé ou PCB (Printed Circuit Board) – ainsi que de divers composants électroniques. Le circuit imprimé se présente sous la forme de stratifiés constitués de plusieurs couches de substrats non-conducteurs, de substrats conducteurs et d'un masque de soudure sur lequel les composants électroniques sont positionnés [31]. Un schéma simplifié de la structure d'un circuit imprimé multicouche est présenté sur la Figure 3.

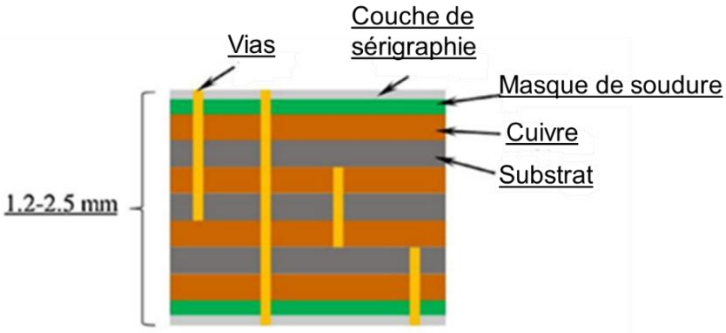


Figure 3 : structure simplifiée d'un circuit imprimé, traduit de [32]

Des couches conductrices composées de cuivre sont imprimées sur des couches de substrats isolants, qui sont des matériaux composites composés de polymères et d'additifs, notamment des fibres de verre assurant la tenue mécanique de la carte électronique. Les couches de cuivre sont connectées entre elles par des trous métallisés appelés vias qui traversent les couches isolantes. Les couches externes de la carte sont des masques de soudure, souvent de couleur bleue ou verte, en résine époxy sur lesquels sont placés les composants électroniques tels que des diodes, des résistances ou des condensateurs. Ceux-ci sont connectés avec la couche de cuivre à l'aide de brasure, historiquement en alliage étain-plomb mais désormais avec d'autres alliages d'étain combiné à de l'argent, du cuivre et de l'indium.

Enfin, une encre est visible sur le masque de soudure et indique où doivent être insérés les composants lors du montage du circuit imprimé. Plus de détails sur la composition des différentes couches sont donnés sur la Figure 4.

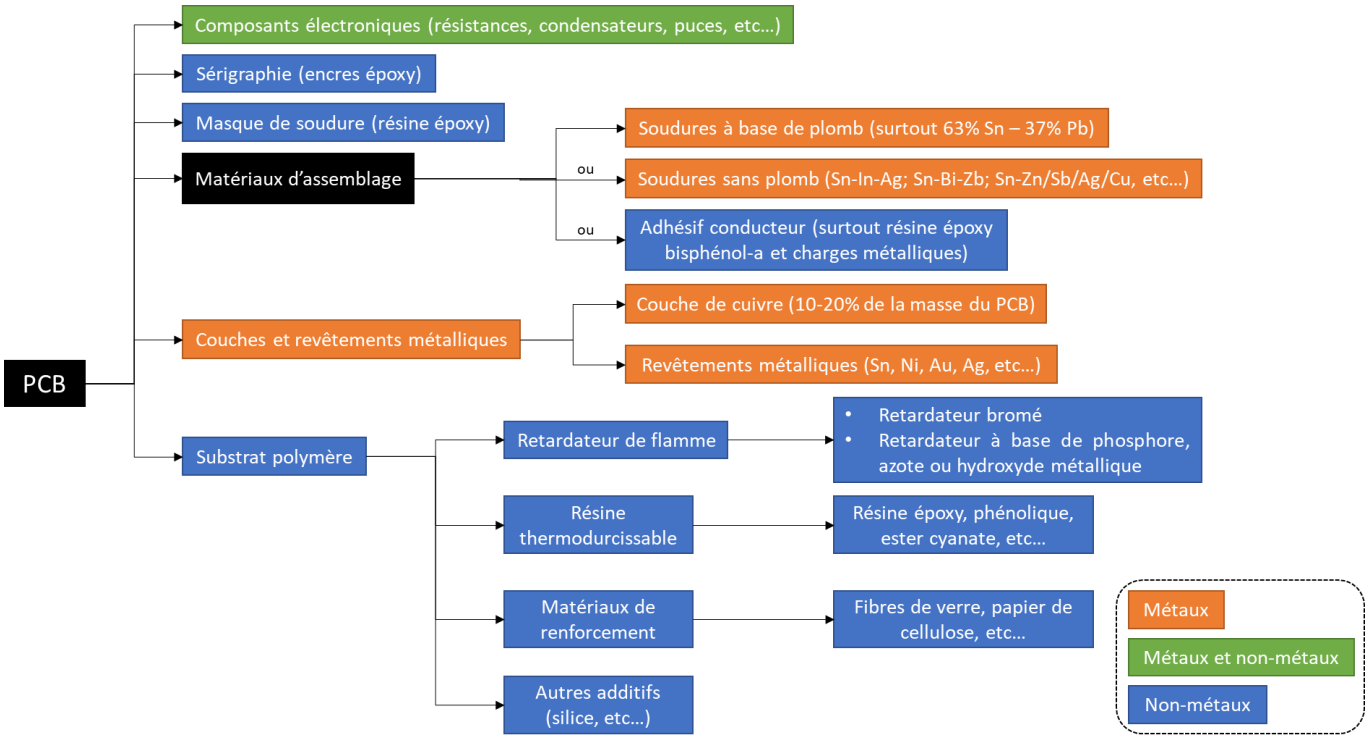


Figure 4 : composition des couches qui constituent un circuit imprimé, traduite et adaptée de [32]

Ce schéma permet de constater qu'un circuit imprimé est constitué de nombreux métaux en plus du cuivre et de l'étain. Par exemple, les couches de cuivre peuvent être revêtues d'une couche de nickel ou de métaux précieux (Ag, Au ou Pd), qui augmentent la valeur économique de la carte électronique. Les composants électroniques représentent également une source en d'autres métaux comme le tungstène (vibreur) ou le tantale (condensateurs), en céramiques et en terres rares [2, 33] comme le néodyme (aimants).

1.2.2. Composition élémentaire d'une carte électronique de téléphones mobiles

De nombreuses publications traitent de la caractérisation de cartes électroniques de téléphones mobiles et notamment de la détermination des teneurs en métaux. Quelques exemples sont proposés dans le Tableau I.

Au regard de ces données, on constate que la composition des cartes électroniques issues de téléphones mobiles peut varier en fonction de l'année de production, du modèle de téléphone ou de leur origine géographique. On observe cependant que le cuivre est de loin le métal le plus présent (entre 19 et 45,1 %) suivi du fer, du nickel, de l'étain, du zinc, de l'aluminium et du plomb. La teneur en métaux précieux (argent, or et palladium) est assez variable mais reste bien supérieure à celle des minerais (Ag < 0,05 %, Au < 0,002 %, Pd < 0,0015 %). L'objectif de ce travail de thèse est de mettre au point un procédé de traitement qui puisse être adapté à la composition des cartes, leur parfaite caractérisation est donc fondamentale.

Référence	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[34]	[2]	[12]	[35]
Année	2007	2009	2011	2011	2011	2012	2015	2018	2019	2021	2022
Quantité analysée	20 g	50 g	5 kg	19 cartes	10 kg	-	-	-	15 cartes de modèles différents	800 cartes	-
Cu	27,96	23,47	37,81 – 39,56	33	34,49	39,86	23,01	20,5 – 44,3	20,6 – 45,1	37,08	42,3
Sn	-	1,54	2,09 – 3,11	3,5	3,39	-	-	-	1,30 – 6,27	2,36	2,49
Ni	0,87	2,35	1,67 – 3,42	-	2,63	0,4	1,15	0,2 – 0,7	1,10 – 5,93	1,25	0,84
Al	1,41	1,33	0,31 – 0,99	1,5	0,26	-	1,03	2 – 5,5	0,89 – 2,01	2,44	0,08
Fe	0,87	1,22	1,42 – 6,53	1,8	10,57	-	3,83	0,7 – 2,6	0,50 – 4,84	4,16	0,51
Zn	0,10	1,51	0,97 – 3,43	0,5	5,92	0,46	0,30	-	0,23 – 6,70	1,06	0,82
Pb	0,84	0,99	1,17 – 1,26	1,3	1,87	-	0,12	-	0,10 – 2,73	0,19	0,28
Ba	0,86	-	-	1,9	-	-	-	-	-	-	-
Ta	-	-	-	0,26	-	-	-	-	-	-	-
Ca	3,19	-	-	-		-	-	-	-	-	-
Ti	0,09	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag	0,52	0,33	0,05 – 0,06	0,38	0,31	-	-	-	0,17 – 0,83	0,08	0,06
Au	<0,01	0,057	0,06 – 0,10	0,15	0	0,05	0,03	-	0,02 – 0,29	0,01	0,01
Pd	< 0,001	0,029	-	0,03	-	-	-	-	< 0,08	-	-

Tableau I : composition élémentaire (% mass.) de carte électronique de téléphone mobile (- : non communiqué ou non quantifié)

1.2.3. Valeur économique des cartes électroniques

La valeur économique de ces cartes est assez variable car elle dépend à la fois de la teneur en métaux et de leurs cours. Dans le cas des métaux précieux, c'est la London Bullion Market Association qui fixe le prix alors que pour les métaux non ferreux, ce rôle revient au London Metal Exchange. Pour donner une estimation de la valeur d'une tonne de cartes, les teneurs minimales et maximales de certains métaux issues du Tableau II ont été prises en compte pour établir le Tableau II.

Métal	Teneur (%)	Prix du métal (€/kg)	Valeur (€/tonne de carte)
Cuivre (Cu)	20,5 – 45,1	10,62	2 177 – 4 790
Etain (Sn)	1,3 – 6,27	40,72	529 – 2 553
Nickel (Ni)	0,40 – 5,93	13,96	56 – 828
Argent (Ag)	0,05 – 0,83	2 097,18	1 049 – 17 407
Or (Au)	0,01 – 0,29	136 532,33	13 653 – 395 944
Palladium (Pd)	0,01 – 0,08	45 445,48	4 545 – 36 356
		Valeur totale (€/tonne)	22 009 – 457 878

Tableau II : valeur d'une carte électronique de téléphone mobile (15/02/2026) [36, 37]

S'il est intéressant de récupérer les métaux comme le cuivre et l'étain en raison de leur abondance, l'intérêt financier du recyclage des cartes électroniques tient essentiellement dans la récupération des métaux précieux. L'argent, l'or et le palladium représentent en effet entre 88 et 98 % de la marchande des cartes.

1.3. Métallurgie primaire du cuivre et de l'étain

Dans cette partie sont présentés des données et procédés concernant l'extraction et la métallurgie primaire du cuivre et de l'étain, qui sont les métaux les plus présents dans les cartes électroniques et restent intéressants à récupérer d'un point de vue économique.

1.3.1. Métallurgie primaire du cuivre

Etat des gisements des minerais de cuivre

Le cuivre est présent dans la croûte terrestre à hauteur de 55 ppm mais cette teneur peut varier considérablement d'une zone géographique à l'autre [38]. La teneur en cuivre des minerais en début d'exploitation varie de 0,3 à 5 %, avec une moyenne de 1,34 %. Les gisements les plus riches ont été quasiment épuisés. Actuellement au Chili, les minerais de cuivre exploités ont une teneur moyenne de seulement 0,58 %.

Les gisements sont les plus nombreux en Amérique du Sud, en particulier au Chili, au Pérou et au Mexique mais également en Chine, en Russie, aux Etats-Unis, au Canada, en République Démocratique du Congo, en Zambie, en Australie ou encore en Indonésie. Des gisements de cuivre seraient également présents sous les océans mais il est encore difficile de faire des estimations en termes de tonnage et de les exploiter de manière adaptée [39].

D'après une étude de Statista [40], près de 22 Mt de cuivre ont été produites en 2022 contre 690 Mt au siècle dernier et environ les deux tiers sont toujours utilisées et non disponibles pour le recyclage [41]. Par ailleurs, le cuivre obtenu à partir du recyclage des déchets compte pour au moins 30 % de la production totale [42, 43]. Cela correspond à une économie d'énergie de l'ordre de 85 % et une baisse de l'émission de CO_2 ou autre gaz à effet de serre par rapport à la métallurgie primaire [41, 44].

Les réserves disponibles de cuivre, c'est-à-dire issu des mines exploitées ou dont l'exploitation est rentable, s'élevaient en 2022 à près de 890 Mt selon l'United States Geological Survey (USGS) [45]. En 2023, ce sont près de 22,4 Mt de cuivre qui ont été produits à partir des mines, et 26,55 Mt de cuivre ont été raffinées [1, 46]. Ils estiment que 2100 Mt de ressources de cuivre ont été identifiés, mais qu'il y aurait également autour de 3500 Mt pas encore découvertes [46].

Le cuivre étant utilisé dans de nombreuses technologies actuelles et futures (mobilité électrique, objets connectés …), la demande est amenée à augmenter considérablement [1]. La fiche produite par le BRGM (Bureau de Recherches Géologiques et Minières) indique que le cuivre est désormais un métal considéré critique à cause principalement du besoin en France, comme l'indique la Figure 5. Depuis 1950, les réserves de cuivre restaient de l'ordre de 40 ans et près de 200 ans en considérant l'ensemble des ressources [43]. Avec la demande grandissante en cuivre, le recyclage devient nécessaire – mais non suffisant – pour répondre aux besoins futurs.

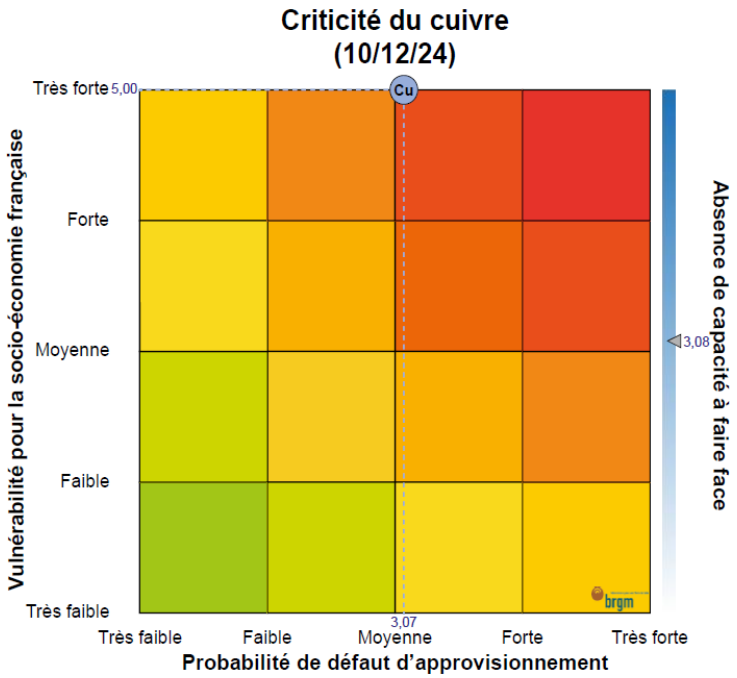


Figure 5 : criticité du cuivre [1]

Le cuivre peut être obtenu à partir de ses minerais sulfurés ou oxydés, qui peuvent contenir jusqu'à 5 % de cuivre et de nombreuses impuretés (nickel, plomb, fer, métaux précieux, etc…) qu'il faut éliminer. Les minerais sulfurés de cuivre sont principalement la chalcopyrite $CuFeS_2$ et la bornite Cu_5FeS_4 et, dans une moindre mesure, la chalcosine Cu_2S et la covellite CuS. Les minerais de cuivre oxydés sont généralement la malachite $CuCO_3(OH)_2$, l'azurite $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ ainsi que la cuprite Cu_2O. Les sulfures et oxydes ayant des comportements chimiques et thermiques différents, ces deux types de minerais suivent des traitements différents. Les minerais de cuivre sulfurés sont traités par la voie pyrométallurgique et représentent près de 80 % de la production mondiale, tandis que les minerais oxydés sont traités par la voie hydrométallurgique. La Figure 6 résume ces deux voies de traitement des minerais qui permettent d'obtenir du cuivre de haute pureté.

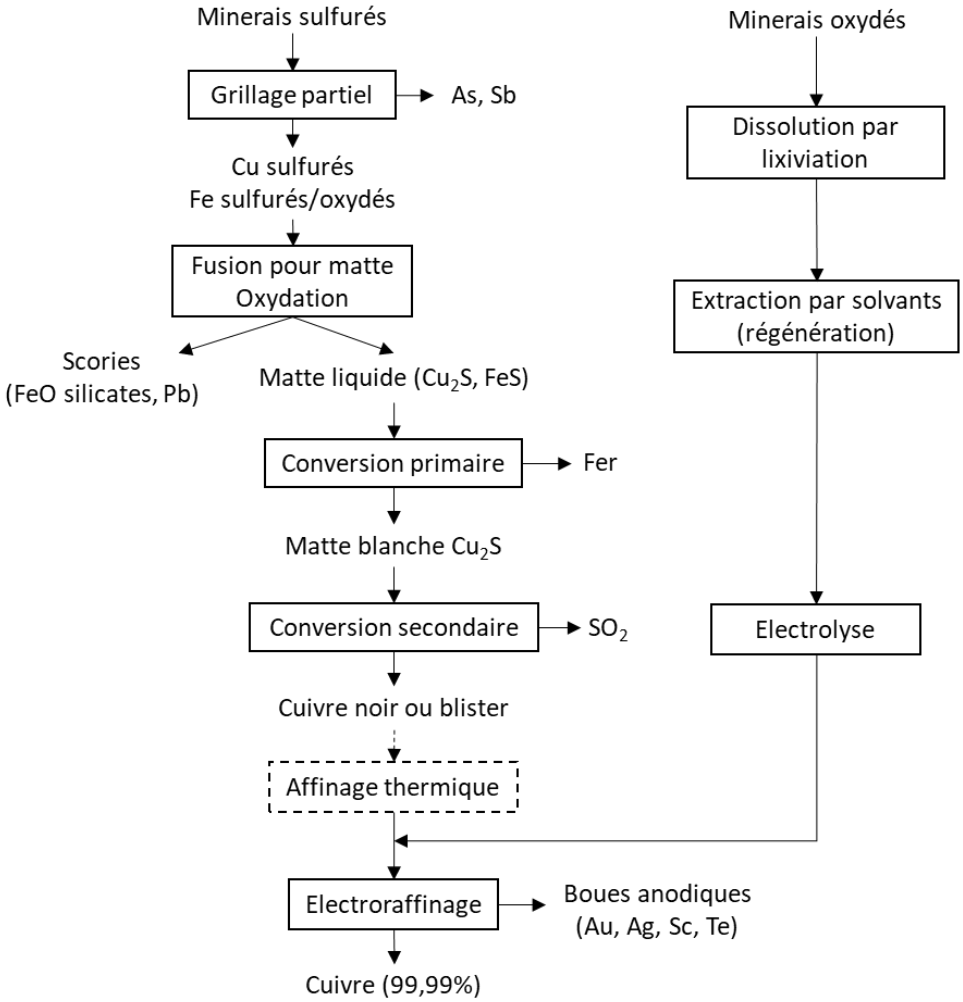


Figure 6 : filières d'élaboration du cuivre, inspiré et adapté de [47] et [48]

Les minerais sulfurés sont tout d'abord enrichis par une étape de flottation, qui consiste à séparer différents minéraux selon leur hydrophobicité : un concentré à 30 % de cuivre est ainsi obtenu. S'ensuit alors différentes opérations pyrométallurgique : un grillage partiel à 550-650

°C de la matière entrante est effectué pour éliminer des impuretés volatiles telles que l'arsenic et l'antimoine. Un mélange de sulfates et de sulfures de cuivre, de sulfures et d'oxydes de fer est obtenu puis subit une fusion oxydante à 1100-1200 °C, qui permettra d'avoir une matte liquide composée de 50 à 70 % de sulfure de cuivre et du sulfure de fer. Sur cette matte flotte une scorie où se trouvent des oxydes de fer ainsi qu'une partie du plomb, qui peuvent alors être éliminés. La matte subit ensuite deux étapes de conversion à 1300 °C. La première – ou conversion primaire – permet d'obtenir une matte blanche, composée principalement de Cu_2S et d'éliminer la majorité du fer. La deuxième – ou conversion secondaire – permet d'éliminer le soufre sous forme d'oxyde gazeux et d'obtenir un blister – ou cuivre noir – d'une pureté comprise entre 98 et 99,5 %. Une étape de raffinage thermique peut être effectuée pour éliminer davantage de soufre mais est rarement réalisée de nos jours. Certaines entreprises spécialisées comme Outokumpu en Finlande, utilisent une variante du procédé pyrométallurgique nommé Fusion Flash ou Flash Smelting où les minerais sont fondus et oxydés simultanément.

Le procédé hydrométallurgique pour le traitement des minerais oxydés consiste tout d'abord à lixivier le cuivre avec une solution d'acide sulfurique. Le lixiviat obtenu a une concentration en cuivre II comprise entre 1 et 6 $g.L^{-1}$ ce qui est trop faible pour effectuer une électrolyse directe. Pour enrichir le milieu en cuivre, une opération d'extraction Liquide/Liquide est effectuée : le cuivre est extrait par l'hydroxyphényloxime dans le kérosène. Après déextraction la solution obtenue a une concentration en cuivre II comprise entre 40 et 70 $g.L^{-1}$ adaptée à l'électrolyse. Cette étape est réalisée en utilisant le bain électrolytique d'acide sulfurique et de Cu^{2+}, une anode insoluble en plomb et une cathode de cuivre. Le potentiel appliqué est de 2-2,5 V avec une densité de courant comprise entre 150 et 300 $A.m^{-2}$. La pureté de la cathode de cuivre obtenue est d'environ 99,8 % et peut être utilisée pour certaines applications non électriques du cuivre.

Pour des applications plus spécifiques pour lesquelles la pureté du cuivre doit être encore plus élevée, le raffinage du blister obtenu par pyrométallurgie ou des cathodes issues de la voie hydrométallurgique, peut être effectué par électroraffinage. Le cuivre est coulé pour obtenir des anodes de 350 kg. Les cathodes utilisées sont soit en cuivre pur, soit en acier Inox. Les électrolytes sont des mélanges $CuSO_4/H_2SO_4$. Une densité de courant de l'ordre de 350 $A.m^{-2}$ est appliquée pour obtenir un dépôt d'une pureté d'au moins 99,99 %, ce qui permet d'accéder à davantage d'applications, notamment électrique.

Ces deux voies de production permettent d'obtenir du cuivre très pur. Elles ont cependant leurs inconvénients : la voie pyrométallurgique est très énergivore et génère des effluents gazeux qu'il est nécessaire de traiter et la voie hydrométallurgique nécessite un nombre d'étapes important et conduit à la production d'effluents liquides.

1.3.2. Métallurgie primaire de l'étain

Extraction des minerais d'étain

L'étain se trouve principalement sous sa forme oxydée appelée cassitérite de formule SnO_2 et est inégalement réparti dans la croûte terrestre à hauteur de 1,4 à 2,5 ppm [49]. Le minerai d'étain se présente également sous formes de sulfures comme la stannite Cu_2FeSnS_4. Ces minerais sont généralement accompagnés d'autres sulfures comme la pyrite ou marcassite FeS_2, l'arsénopyrite FeAsS et la stibnite Sb_2S_3 [50].

Les plus grands gisements se situent en Amérique du Sud en Asie du Sud-Est), en Russie et en Australie. De nouveaux gisements sont également exploités en Afrique de l'Ouest et en Europe, notamment au Royaume-Uni [49, 51, 52]. Le Tableau III ressence les pays qui ont produit le plus d'étain en 2019 et ceux ayant les plus grandes ressources ou réserves.

Tableau III : principaux pays producteurs (2019), réserves et ressources

Pays	Production 2019 (kT)	Réserves (kT)	Ressources (kT)
Chine	80	2169	5988
Indonésie	78	431	1075
Myanmar/Birmanie	46	113	113
Bolivie	18	248	700
Brésil	20	405	572
Pérou	19	218	638
République Tchèque	0	0	295
Allemagne	0	0	516
Russie	2	928	1791
Royaume-Uni	0	0	264
Australie	8	228	1151
République Démocratique du Congo	13	167	519
Egypte	0	415	40
Maroc	0	57	131

Lors de la période 2011-2021, la production annuelle d'étain raffiné était estimée entre 360 et 380 kt [49] dont 17 % provenait du recyclage [53]. En effet, entre 30 et 35 % de l'étain est recyclé, en particulier à partir de déchets électroniques. Le Canada recycle la quasi-totalité de cet étain et de nouvelles entreprises de recyclage ont récemment vu le jour au Mexique et en Europe [53]. La production minière mondiale d'étain était d'environ 305 kt en 2021 et de 310 kt en 2022 d'après l'USGS [51]. La quantité totale d'étain dans le monde est proche de 15,4 Mt mais les estimations concernant les réserves effectivement disponibles varient entre 4,6 Mt d'après l'USGS [51] et 5,5 Mt d'après l'International Tin Association (ITA) [52].

La demande en étain raffiné en 2021 était d'environ 390 kt et n'a jamais dépassé les 400 kt jusqu'à maintenant. Cependant d'ici 2030, cette demande pourrait passer à 450 kt d'après

l'ITA, voire 500 kt d'après le site de Minéralinfo [49]. Cette augmentation prévue est dû à l'utilisation de l'étain dans les nouvelles technologies telles que le photovoltaïque, les batteries Li-ion et autres applications futures. En considérant l'ensemble des ressources existantes et la demande actuelle, il est estimé qu'il reste 50 ans de disponibilité de l'étain [52]. En revanche, en ne prenant en compte que les réserves, l'ITA prévoyait en 2019 une durée de vie de 18 ans et de seulement 15 ans d'après l'USGS. Toutes ces données font que l'étain est désormais considéré comme un métal qui risque de devenir critique et dont la valeur fluctue énormément. Par exemple, le prix à la tonne en octobre 2022 était de 15 240 € et est passé à 20 100 € à la fin de décembre 2022 [49]. Avec une forte augmentation de la demande, il sera nécessaire d'augmenter la production et le raffinage de l'étain, que ce soit par l'extraction minière ou le recyclage.

Procédés d'élaboration de l'étain

Contrairement aux minerais oxydés de cuivre, la cassitérite est actuellement exclusivement traitée par la voie pyrométallurgique. Le procédé de production de l'étain à partir de la cassitérite est représenté sur la Figure 7.

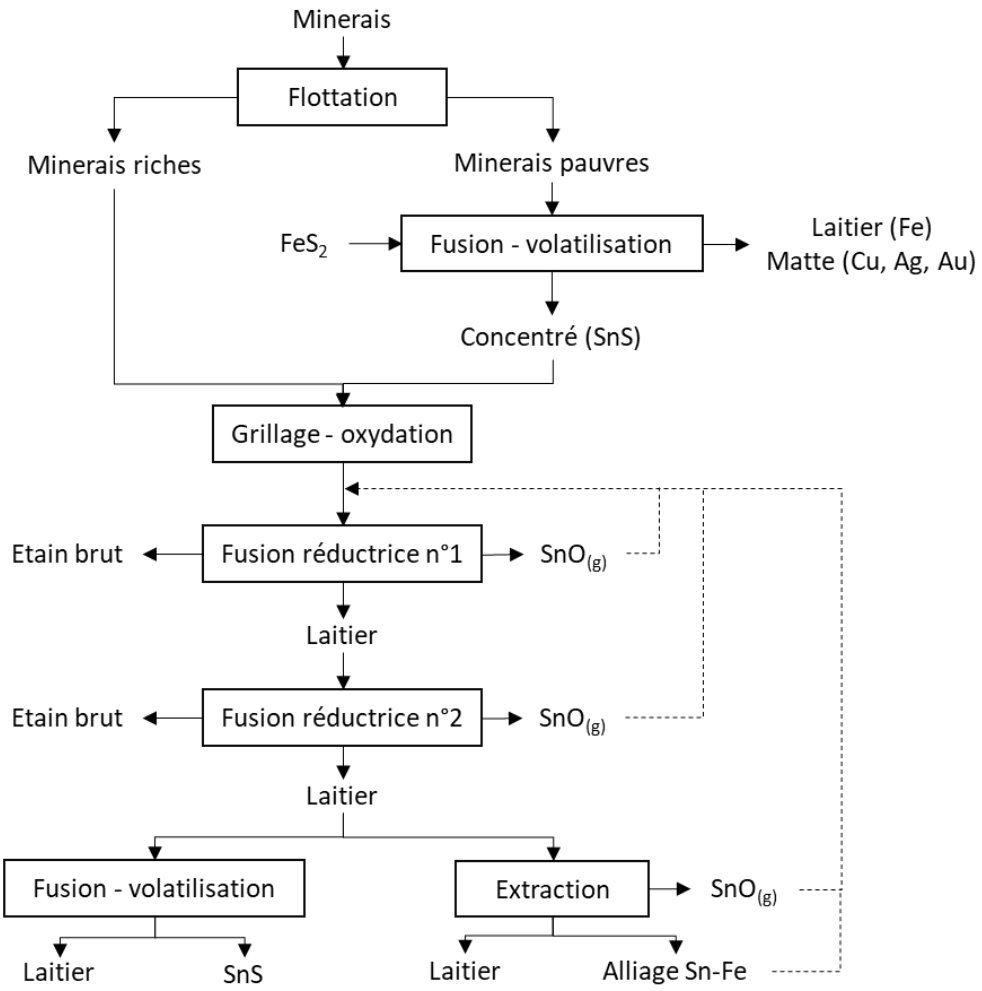


Figure 7 : filières de traitement de minerais d'étain, inspiré par et adapté de [47] et [50]

Les minerais sont d'abord enrichis par diverses méthodes physiques telles que la flottation, la séparation magnétique, la concentration gravimétrique et diverses étapes de concassages et broyages. L'étape suivante est un grillage qui permet l'oxydation des sulfures sous la forme de SO_2 et As_2O_3 gazeux. S'ensuit une première fusion réductrice à 1150 °C réalisée avec du coke pour obtenir de l'étain brut contenant environ 2 % de fer résiduel et un laitier avec une teneur d'au moins 15 % d'étain. Le laitier subit une seconde fusion réductrice puis une fusion/volatilisation afin de limiter les pertes en étain. L'étain brut obtenu lors des deux fusions réductrices est ensuite traité par liquation pour obtenir une pureté comprise entre 95 et 98 %. L'écume métallique de $FeSn_2$ est réinjectée au niveau de la fusion réductrice.

Pour un certain nombre d'applications, notamment l'électronique, il est nécessaire de raffiner cet étain pour augmenter sa pureté au-delà de 99,9 %. Cela se fait principalement par raffinage électrolytique. Réalisée dans des bains d'acide sulfurique, à une température de 40 °C pour une densité de courant de 100 $A.m^{-2}$, l'électroraffinage permet l'obtention de d'étain de pureté supérieure à 99,999 %, pureté exigée pour l'élaboration de soudures.

1.4. Traitement des cartes électroniques par voie pyrométallurgique

Aujourd'hui, la quasi-totalité des PCB sont traités par voie pyrométallurgique par des entreprises telles que Umicore en Belgique, Aurubis en Allemagne, Noranda au Québec ou encore Boliden en Suède [15, 16]. Les procédés pyrométallurgiques se déroulent en quatre étapes : le pré-traitement, la fusion, l'électrolyse et le raffinage [17].

Le pré-traitement consiste à retirer le maximum de matériaux pouvant générer de la pollution ou diminuer la pureté des métaux obtenus à la fin du procédé. Il est tout d'abord possible de retirer l'ensemble des composants électroniques et des soudures ou de séparer les différentes couches des stratifiés. Les cartes peuvent ensuite subir un traitement thermique qui a pour objectif de les rendre plus dures et être plus facilement découpées et enfin être triées pour sélectionner une fraction riche en métaux [17, 18]. D'après Thomas [14], un broyage inférieur à 100 µm permettrait de séparer les métaux de la résine époxy et d'avoir un taux en métal de près de 90 %. Une étape de pyrolyse s'ensuit pour éliminer la matière organique résiduelle. L'étape suivante est une fusion à 1100 °C pour obtenir d'une part, un mélange de cuivre accompagné de métaux précieux et d'autre part, une scorie contenant des métaux d'intérêt comme l'étain, le plomb ou l'indium. Le cuivre impur obtenu subit ensuite une étape de raffinage qui permet d'obtenir une cathode de cuivre très pure (99,99 %) et une boue anodique riche en métaux précieux. La Figure 8 résume les différentes étapes d'un procédé pyrométallurgique.

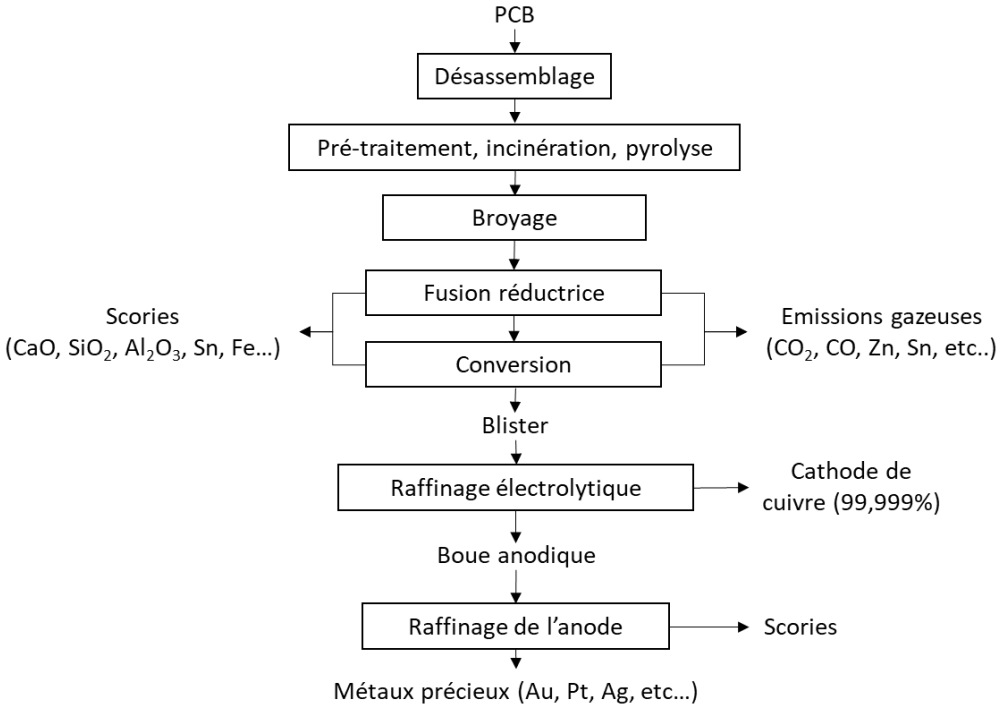


Figure 8 : synoptique d'un procédé pyrométallurgique adapté de [18]

Le procédé utilisé par Umicore est présenté sur la Figure 9. Après l'étape de fusion, les scories sont envoyées vers un haut-fourneau pour récupérer le plomb et l'étain. Le cuivre impur obtenu après l'étape de fusion est lixivié puis électrolysé. Les résidus contenant les métaux précieux sont traités par coupellation. Il n'est possible d'insérer des cartes électroniques qu'à hauteur de 10 % de la matière entrante [14] pour limiter les rejets atmosphériques.

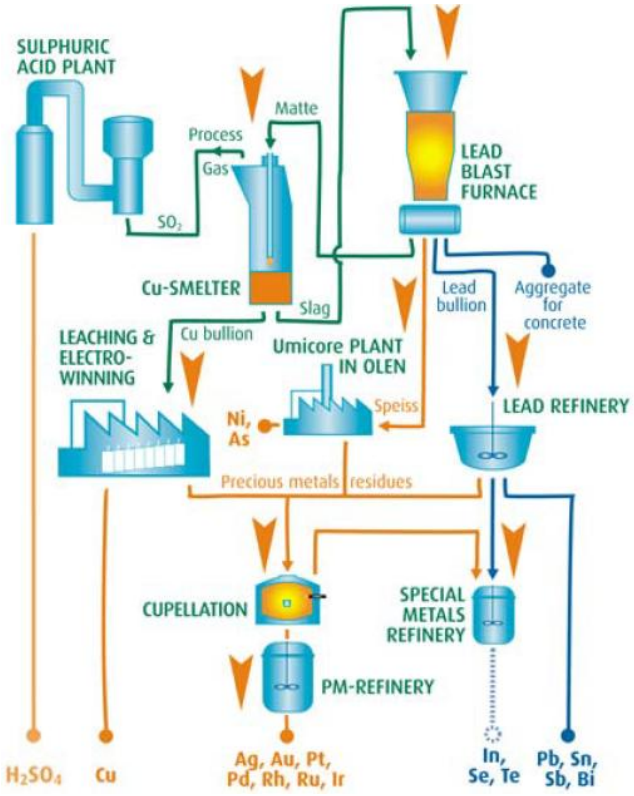


Figure 9 : synoptique du procédé Umicore [19]

2. Traitement des cartes électroniques par voie hydrométallurgique

L'extraction des métaux par la voie hydrométallurgique nécessite bien moins d'énergie que la voie pyrométallurgique classique. Dans cette partie sont présentés différents milieux de lixiviation du cuivre et de l'étain présents dans les cartes électroniques recensés dans la littérature. Pour chaque procédé, les pré-traitements subis, les conditions de lixiviation et de récupération ainsi que les rendements de lixiviation des métaux sont présentés et analysés. Les conditions de lixiviation recensées sont les concentrations en réactifs, la température et pression de travail, le temps ou encore le rapport liquide/solide.

2.1. Chimie du cuivre et de l'étain en solution aqueuse

Les diagrammes potentiel-pH du cuivre et de l'étain sont montrés sur la Figure 10.

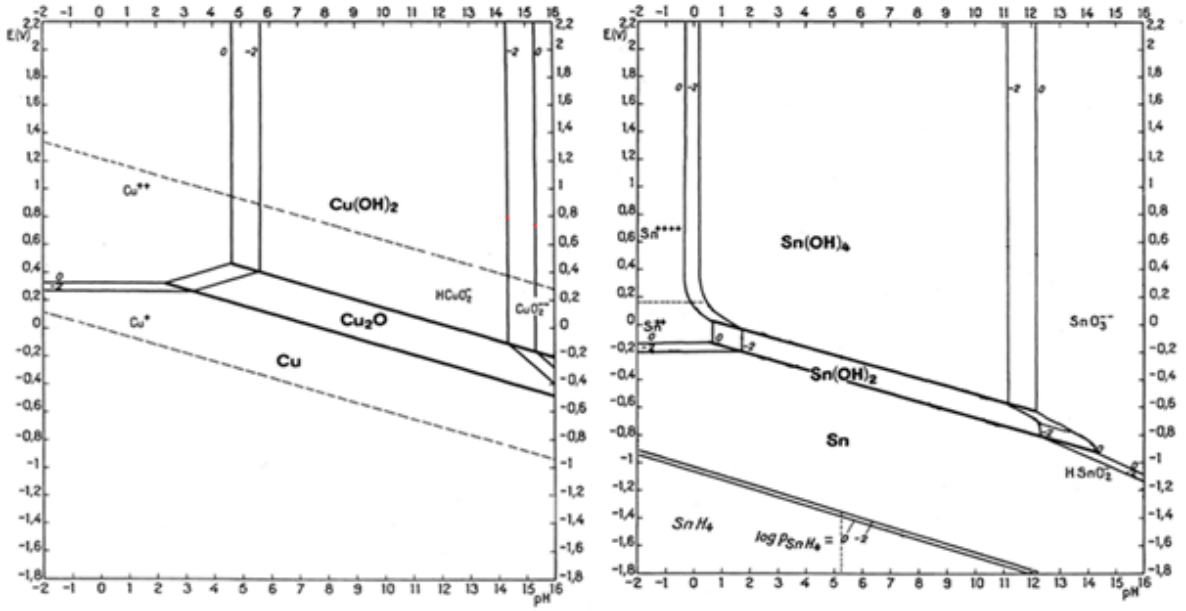


Figure 10 : diagrammes potentiel-pH du cuivre (à gauche) et de l'étain (à droite), adapté de [54]

Le cuivre est un métal noble ($E°(Cu/Cu^{2+})$ = +0,337 V/ENH) qui n'est donc pas attaqué par les acides non oxydants. Les ions Cu^+ n'existent pas en solution aqueuse mais peuvent être stabilisés par complexation sous la forme par exemple de $CuCl_2^-$ ou $Cu(NH_3)_2^+$. Le cation Cu^{2+} est faiblement acide. Pour des concentrations en Cu^{2+} de 1 $mol.L^{-1}$, l'hydroxyde $Cu(OH)_2$ commence à précipiter vers pH = 4,5-5. Cet hydroxyde est peu amphotère.

L'étain métallique résiste plutôt bien à la corrosion aqueuse ($E°(Sn^{2+}/Sn)$ = -0,137 V/ENH). Les ions Sn^{2+} sont très facilement oxydables par l'oxygène pour donner Sn^{4+} ($E°(Sn^{4+}/Sn^{2+})$ = +0,151 V/ENH). Le degré d'oxydation +II ne peut être maintenu en solution aqueuse qu'en présence d'un réducteur comme l'acide oxalique $H_2C_2O_4$. Le cation Sn^{4+} est très acide et n'existe en solution que dans des milieux très acides. Pour des concentrations en Sn^{4+} de 10^{-2} $mol.L^{-1}$ (soit environ 1,2 $g.L^{-1}$), l'hydroxyde $Sn(OH)_4$ précipite pour des valeurs de pH à peine supérieures à

0. Cependant, il a été observé que le précipité réellement obtenu n'est ni $Sn(OH)_4$ (ni SnO_2) mais l'acide stannique ou méta-stannique de formule SnO_2, xH_2O où la valeur de x dépend de la méthode de synthèse et de séchage [55].

Dans cette partie, différents procédés hydrométallurgiques visant à extraire le cuivre ou l'étain des cartes électroniques sont présentés et discutés.

2.2. Procédés hydrométallurgiques qui utilisent des acides minéraux

La lixiviation des cartes électroniques dans ces milieux – avec ou sans oxydant – est la plus étudiée dans la littérature scientifique.

2.2.1. Utilisation d'acides minéraux sans ajout de réactif oxydant

Dans un premier temps, les procédés de lixiviation utilisant des acides minéraux sans oxydant additionnel sont présentés. Trois acides minéraux sont particulièrement étudiés : l'acide chlorhydrique HCl, l'acide nitrique HNO_3 et l'acide sulfurique H_2SO_4.

Utilisation de l'acide chlorhydrique

L'acide chlorhydrique est un acide fort a été beaucoup étudié pour traiter les cartes électroniques, comme montré dans le Tableau IV.

Tableau IV : lixiviation de cartes électroniques par l'acide chlorhydrique

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB de téléphones mobiles découpés, broyés à 0,15 mm puis enrichis par séparation densimétrique	Cu : 42,3 – Sn : 2,49 – Ni : 0,84 Pb : 0,28 – Al : 0,08 – Fe : 0,51 Zn : 0,82	[HCl] = 5 mol.L^{-1} 74 °C, 3 h, 12,5 mL.g^{-1}	Cu : 3,1 – Sn : 97,6 Ni : 85,2 – Pb : 98,3 Al : 100 – Fe : 94,2 Zn : 99,7	[35]
Poudre de PCB enrichie en cuivre et de granulométrie supérieure à 500 µm	Cu : 96 – Ni : 0,02 – Pb : 0,22 Fe : 0,21 – Zn : 0,11	[HCl] = 1 mol.L^{-1} 25 °C, 6 h-24 h, 50 mL.g^{-1}	Cu : 25 (6h) → 95 (24h)	[56]
PCB d'ordinateur broyés entre 250 et 354 µm	Cu : 42 – Sn : 2,59 – Ni : 0,3 Pb : 1,2 – Fe : 4,2 – Al : 5,8	[HCl] = 2 mol.L^{-1} 75 °C, 4 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 0 – Sn : 88 Ni : 6 – Pb : 99 Fe : 40,4 – Al : 88,6	[57]
PCB broyés à 1 mm	Cu : 27,1 – Sn : 3,3 – Ni : 0,2 Pb : 2,5 – Fe : 1,2 – Zn : 2,1	[HCl] = 2 mol.L^{-1} 80 °C, 6 h, 5 mL.g^{-1}	Sn : 91,8 Pb : 38,6	[58]
PCB de vieux ordinateurs broyés à 0,208 mm et lavés à l'eau	Cu : 2,85 – Sn : 3,09 – Ni : 0,05 Al : 3,71 – Zn : 0,09	[HCl] = 3 mol.L^{-1} 60 °C, 2 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 33,2 Sn : 89,1	[59]
PCB sans composant électronique, découpés à 4x4 cm, plongés dans NaOH pendant la nuit puis rincés	Cu : 11,73 – Sn : 1,26 – Ni : 1,04 Pb : 0,93 – Fe : 0,06 – Al : 0,03 Zn : 2,90	[HCl] = 1 mol.L^{-1} 23 °C, 22 h 100 mL de solution	Dissolution complète de tous les métaux.	[60]
Soudure Sn-Pb	Sn : 52,6 – Pb : 47,4	[HCl] = 5 mol.L^{-1} 90 °C, 1 h 15, 100 mL.g^{-1}	Sn : 99,9	[61]
PCB broyés à 8 mm	Cu : 21,3 – Sn : 5,94 Pb : 3,2 – Fe : 2,24	[HCl] = 1 mol.L^{-1} 80 °C, 3 h, 133 mL.g^{-1}	Cu : 6 – Sn > 70	[62]
PCB broyés à 8mm puis pyrolysés à 900°C pendant 15 minutes			Cu ≃ 40 – Sn ≃ 90	
PCB broyés à 8mm puis incinérés à 900°C pendant 15 minutes			Cu ≃ 98 – Sn ≃ 30	

Il ressort des différentes études [35, 57-59, 61, 62] que l'utilisation de l'acide chlorhydrique à haute température – au moins 60 °C – est particulièrement adaptée à la lixiviation de l'étain, avec un rendement supérieur à 70 %. En revanche, le rendement de lixiviation pour le cuivre est inférieur à 40 % dans la majorité des études menées, le seul oxydant présent dans le milieu étant l'oxygène dissout.

Jadhav *et al*. [60] ont proposé un pré-traitement dans l'hydroxyde de sodium afin de retirer la résine époxy avant d'effectuer une lixiviation acide. Cette étape est nécessaire car la couche de protection peut servir de barrière entre les métaux de la carte électronique et l'acide chlorhydrique, empêchant ainsi la réaction de lixiviation. Ce pré-traitement a également permis la dissolution d'une partie des métaux, en particulier de l'aluminium. Après 22 heures de réaction dans l'acide chlorhydrique à 1 $mol.L^{-1}$, la totalité des métaux a été lixiviée sous la forme de chlorures métalliques pour la plupart solubles. La dissolution du cuivre a été possible grâce à l'oxygène dissout.

Torres *et al*. [56] ont proposé également de lixivier avec de l'acide chlorhydrique à 1 $mol.L^{-1}$ et n'ont obtenu qu'un rendement de lixiviation du cuivre de 95 % au bout de 24 heures. L'auteur ne propose pas de méthode pour récupérer le cuivre mais recommande d'utiliser la thiourée sur les résidus de lixiviation dans l'objectif de lixivier et de récupérer l'or.

Ranitovic *et al.* [58] obtiennent un rendement de lixiviation de l'étain très élevé (91,8 %) mais ne proposent pas de méthode pour le récupérer. Parallèlement, ils ont pu lixivier une partie du plomb (38,6 %) et le précipiter sous la forme de $PbCl_2$ accompagné de AgCl lors du refroidissement du lixiviat.

Pour récupérer l'étain lixivié, Hao *et al*. [35] ont proposé d'augmenter le pH du lixiviat à 2 avec de l'hydroxyde de sodium pour former le précipité Na_4SnO_4 tout en limitant la coprécipitation d'oxydes métalliques. Après calcination du précipité à 750 °C pendant trois heures, une l'analyse DRX a montré la présence de l'oxyde SnO_2 accompagné d'impuretés sous forme d'oxydes de cuivre CuO et de fer Fe_2O_3. Castro *et al*. [59] proposent également de récupérer l'étain par précipitation par ajout d'hydroxyde de sodium pour former un précipité dans lequel plusieurs espèces métalliques sont présentes. Cette méthode de séparation et de récupération de l'étain n'a pas encore été optimisée pour être sélective.

Moosakazemi *et al*. [57] proposent de récupérer un mélange de plomb et d'étain par cémentation avec de la poudre d'aluminium selon les réactions suivantes :

$$3\ Pb^{2+}_{(aq)} + 2\ Al_{(s)} \rightarrow 3\ Pb_{(s)} + 2\ Al^{3+}_{(aq)}$$

$$3\ Sn^{2+}_{(aq)} + 2\ Al_{(s)} \rightarrow 3\ Sn_{(s)} + 2\ Al^{3+}_{(aq)}$$

Le précipité obtenu pourrait par la suite être utilisé comme source secondaire pour obtenir du plomb et de l'étain séparément dans la filière pyrométallurgique adaptée.

Utilisation de l'acide nitrique

L'acide nitrique a été particulièrement étudié pour la lixiviation des cartes électroniques car il a l'avantage d'être lui-même un agent oxydant ($E°(NO_3^-/NO_2)$ = +0,8 V/ENH). Des résultats sont présentés dans le Tableau V.

On peut observer que le rendement de lixiviation du cuivre est particulièrement dépendant de la concentration de l'acide nitrique employé. Pour une concentration inférieure ou égale à 2 mol.L^{-1}, il est nécessaire de significativement augmenter le temps de réaction à plus de 24 heures [56, 60] ou la température à 80 °C [63] pour améliorer la lixiviation du cuivre par rapport à une expérience à l'ambiante pendant 6 heures [60] ou à 70 °C pendant 1 heure [58]. Cette concentration de 1 mol.L^{-1} a cependant été suffisante à Yoo *et al*. [64] car ils ne traitaient que des soudures sans plomb : ils ont pu lixivier la totalité de l'étain.

Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$Cu_{(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,NO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

$$Ni_{(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,NO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

$$Pb_{(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow Pb^{2+}_{(aq)} + 2\,NO_{2(g)} + 2\,H_2O_{(l)}$$

Pour une concentration comprise entre 3 et 4 mol.L^{-1} et une température supérieure à 65 °C, le rendement de lixiviation du cuivre a pu être considérablement amélioré à plus de 80 % [63, 65-68]. Cependant pour Mecucci *et al*. [63], cela a été au détriment de la lixiviation de l'étain avec un rendement de 10 % seulement. Selon les auteurs, à cette concentration, l'acide nitrique a l'inconvénient de permettre la formation de l'acide stannique – qui se comporte comme une couche de passivation – selon cette réaction :

$$Sn_{(s)} + 4\,H^+_{(aq)} + 4\,NO_3^-{}_{(aq)} \rightarrow H_2SnO_{3(s)} + 4\,NO_{2(g)} + H_2O_{(l)}$$

L'auteur a suggéré par la suite de dissoudre l'acide stannique dans l'acide chlorhydrique de concentration 1,5 mol.L^{-1} afin de former le complexe H_2SnCl_6 puis finalement de récupérer l'étain par électrodéposition. Il a également proposé de neutraliser la solution en ajoutant de l'hydroxyde de sodium avant d'effectuer l'électrolyse de l'étain.

Pietrelli *et al.* [69] indiquent que dans le cas des PCB multicouches, le cuivre est en partie localisé entre ces couches et peut être protégé par la résine époxy, ce qui explique un rendement de lixiviation faible. Après la lixiviation, ils ont proposé de filtrer et de tamiser les résidus pour récupérer SnO_2 ou H_2SnO_3 dans la fraction la plus fine (< 0,2 cm).

Tableau V: utilisation de l'acide nitrique

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
Poudre de PCB enrichie en cuivre de granulométrie supérieure à 500 µm	Cu : 96 – Ni : 0,02 Pb : 0,22 – Fe : 0,21 – Zn : 0,11	$[HNO_3]$ = 1 mol.L^{-1} 25 °C, 6-24h, 50 mL.g^{-1}	Cu : 22 (6h) → 90 (24h)	[56]
PCBs broyés à 1mm	Cu : 27,1 – Sn : 3,3 – Ni : 0,2 Pb : 2,5 – Fe : 1,2 – Zn : 2,1	$[HNO_3]$ = 1 mol.L^{-1} 70 °C, 1h, 5 mL.g^{-1}	Sn : 16,1 Pb : 56,3	[58]
PCB sans composant électronique grossièrement broyés	Cu : 28,73 – Sn : 5,55 – Ni : 0,61 Pb : 2,73 – Fe : 0,99 – Al : 1,02 Zn : 0,05 – Ag : 0,04	$[HNO_3]$ = 6 mol.L^{-1}	Cu : 50 Pb : 89,9 Ag : 97	[69]
PCB sans composant électronique, découpés à 4x4 cm puis plongés dans NaOH pendant la nuit puis rincés.	Cu : 11,73 – Sn : 1,26 – Ni : 1,04 Pb : 0,93 – Fe : 0,06 – Al : 0,03 Zn : 2,90	$[HNO_3]$ = 1 mol.L^{-1} 25 °C, 96 h 100 mL de solution	Dissolution complète de tous les métaux.	[60]
PCB broyés en morceaux de 2,5 cm²	Cu : 29,01 – Sn : 0,29 – Ni : 0,16 Pb : 0,14 – Fe : 0,32 – Al : 0,2	$[HNO_3]$ = 4 mol.L^{-1} 80 °C, 6h, 3 mL.g^{-1}	Cu : 83 Sn < 10 – Pb > 90	[63]
		$[HNO_3]$ = 2 mol.L^{-1} 80 °C, 6h, 3 mL.g^{-1}	Cu ≃ 50 Sn ≃ 70 – Pb > 90	
PCB de télévision broyés à 250 µm	Cu : 11,2 – Ni : 0,02 – Al : 0,3	$[HNO_3]$ > 3 mol.L^{-1} , 70 °C, 2h, 16,7 mL.g^{-1}	Cu : 85,5 - 99,9	[65]
PCB de télévision de taille 5 x 5 cm² et retrait manuel des composants plastiques et des condensateurs.	Cu : 19 Ag : 930 ppm	$[HNO_3]$ = 4 mol.L^{-1} 65 °C, 72min, 5 mL.g^{-1}	Cu : 97,65 Ag : 87,3	[66]
Soudure sans plomb	Cu : 0,85 – Sn : 87,7 Ag : 3,09	$[HNO_3]$ = 2 mol.L^{-1} 75 °C, 2h, 10 mL.g^{-1}	Cu > 99 Sn ≃ 100 – Ag > 99	[64]
PCB broyés à 2-4 mm, lavés à l'eau et séchés à 110°C pendant 2h.	Cu : 22,0 – Sn : 0,68 – Pb : 0,59 Fe : 0,22 – Al : 2,71	$[HNO_3]$ = 3 mol.L^{-1} 90 °C, 5h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 96	[67]
PCB pyrolysés à 300°C pendant 30 minutes puis broyés à 2 mm	Cu : 86,89 – Ni : Ni : 0,1 Pb : 0,08 – Fe : 1,05 – Zn : 0,02	$[HNO_3]$ = 4 mol.L^{-1} 90 °C, 1h, 33,3 mL.g^{-1}	Cu : 99 – Ni : 57 Pb-Fe-Zn : 99	[68]
Délamination de plaques de PCB dans dimethylacetamide	Cu : 91 – Sn : 0,45 – Ni : 0,7 Zn : 0,43 – Ag : 0,03 – Au : 0,05	$[HNO_3]$ = 3 mol.L^{-1} 30 °C, 1h, 20 mL.g^{-1}	Cu : 100 – Sn : 31,1 Zn : 100 – Ni : 10	[70]
PCB broyés à 2 mm	Cu : 19,34 – Sn : 2,16 – Ni : 0,26 Pb : 1,01 – Zn : 0,11 – Fe : 6,89	Lixiviation en 2 étapes : $[HNO_3]$ = 3 mol.L^{-}1, 75 °C, 2h, 13,3 mL.g^{-1}	1ère étape : Cu : 91,58 2nd étape : Cu : 99,99	[71]
PCB sans composant électronique broyés puis séparation par gravité	Cu : 21,19 – Sn : 2,39 Ni : 0,07 – Pb : 1,90	$[HNO_3]$ = 6 mol.L^{-1} 75° C, 1h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 90,58 Ni : 96,19 – Pb : 99,72	[72]

Naseri Joda *et al.* [66] ont pu lixivier la majorité du cuivre et de l'argent. En ajoutant un excès de 50 % en chlorure de sodium NaCl, les ions Ag^+ ont précipité sous la forme de chlorure AgCl. Ce précipité est transformé en Ag_2O à l'aide d'hydroxyde de potassium KOH, oxyde qui est réduit en argent métallique par le peroxyde d'hydrogène H_2O_2. Le cuivre est récupéré à partir du lixiviat par extraction Liquide/Liquide utilisant du phosphate de tributyle (TBP) dans du kérosène. Le cuivre métallique est obtenu par électrolyse à une densité de courant de 100 $A.m^{-2}$, à 25 °C pendant 5 heures.

Yoo *et al.* [64] ont pu lixivier presque tout le cuivre, l'argent et l'étain de soudures sans plomb avec l'acide nitrique. Lors de la lixiviation, l'étain a précipité sous la forme d'acide stannique SnO_2,H_2O et a été récupéré par filtration. L'auteur n'a pas proposé de méthode pour obtenir l'étain métallique à partir de l'acide stannique. En revanche, l'argent est récupéré sous sa forme métallique ou chlorure AgCl par cémentation sur de la poudre de cuivre ou par ajout de NaCl. L'auteur propose enfin de récupérer le cuivre en solution par électrolyse.

Kumari *et al.* [68] proposent tout d'abord d'effectuer une extraction Liquide/Liquide avec le LIX 84IC dans du kérosène afin de concentrer la solution en cuivre. L'électrolyse du cuivre est ensuite effectuée à pH = 2,5 et une densité de courant de 200 $A.m^{-2}$ pendant 4 heures.

L'acide nitrique semble être un candidat intéressant pour ses propriétés oxydantes mais son utilisation mène à la production de NO_2, gaz polluant et nocif pour la santé dont les rejets sont réglementés.

Utilisation de l'acide sulfurique

On trouve dans la littérature des travaux utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4, dont les résultats compilés dans le Tableau VI.

Tableau VI : utilisation de l'acide sulfurique

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
Poudre de PCB enrichie en cuivre, taille supérieure à 500 µm	Cu : 96 Ni : 0,02 – Pb : 0,22 Fe : 0,21 – Zn : 0,11	$[H_2SO_4]$ = 1 $mol.L^{-1}$ 25 °C, 24 h, 50 $mL.g^{-1}$	Cu ≃ 30	[56]
PCB de vieux ordinateurs broyé à 208 µm, lavés à l'eau puis séparation des non-métaux	Cu : 2,85 – Sn : 3,09 Ni : 0,05 Al : 3,71 – Zn : 0,09	$[H_2SO_4]$ = 1,09 $mol.L^{-1}$ 60 °C, 2 h, 10 $mL.g^{-1}$	Cu : 0 Sn : 2,7	[59]
PCB dont les composants électroniques ont été retirés manuellement. Découpés à 4x4 cm puis plongés dans NaOH 10 M pendant la nuit puis rincés.	Cu : 11,7 – Sn : 1,26 Ni : 1,04 – Pb : 0,93 Fe : 0,06 – Al : 0,03 Zn : 2,9	$[H_2SO_4]$ = 1 $mol.L^{-1}$ 23 °C, 96 h 100 mL de solution	Cu : 8,8 Sn ≃ 2	[60]

Ces études montrent que l'acide sulfurique n'est pas adapté pour lixivier le cuivre et l'étain, avec un rendement maximal de 30 % atteint par Torres *et al* [56]. Ces rendements n'ont pas

pu être améliorés en augmentant la température – comme l'ont étudié Castro *et al.* [59] – ou en allongeant la durée de lixiviation comme étudié par Jadhav *et al.* [60].

Utilisation de mélanges d'acides minéraux

Le Tableau VII présente des protocoles où plusieurs acides minéraux sont utilisés simultanément pour lixivier des cartes électroniques.

Tableau VII : utilisation de mélanges d'acides minéraux

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB de vieux ordinateurs broyés à 208 µm, lavés à l'eau puis séparation des non-métaux	Cu : 2,85 – Sn : 3,09 Ni : 0,05 Al : 3,71 – Zn : 0,09	2 étapes identiques : [HCl] = 3 mol.L^{-1} [H_2SO_4] = 1,1 mol.L^{-1} 60 °C, 2 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 12,3 Sn : 90,5	[59]
		[HCl] = 3 mol.L^{-1} [HNO_3] = 1 mol.L^{-1} 60 °C, 2 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 93,2 Sn : 98,1	
Débris de fil en alliage plomb-étain-indium, découpés à 5 cm, nettoyés à l'acétone puis séchés à 50°C	Sn : 49,2 – Pb : 8,5 In : 42,3	[HCl] = 5 mol.L^{-1} [HNO_3] dilué 80 °C, 1 h 45, 10 mL.g^{-1}	Sn : 100	[73]

Castro *et al*. [59] ont étudié deux mélanges d'acides minéraux : le mélange chlorhydrique-sulfurique et le mélange chlorhydrique-nitrique. Après deux lixiviations effectuées avec le premier mélange, plus de 90 % de l'étain a pu être lixivié mais seulement 12,3 % du cuivre car le milieu n'était pas suffisamment oxydant. En revanche, les résultats obtenus avec l'ajout d'acide nitrique en tant d'oxydant étaient bien meilleurs avec des rendements de lixiviation des deux métaux supérieurs à 90 %. Barakat *et al.* [73] ont utilisé un mélange assimilable aux soudures issues des cartes électroniques et ont pu lixivier la quasi-totalité de l'étain. Ils suggèrent également de précipiter l'acide stannique par ajout d'hydroxyde de sodium.

Un autre mélange d'acides minéraux est connu pour très bien dissoudre les métaux : l'eau régale [74]. Il s'agit d'un mélange d'acide chlorhydrique et nitrique, tous deux concentrés, dans un ratio volumique de 3 pour 1. Cependant son utilisation industrielle est limitée en raison de la dangerosité du réactif.

2.2.2. Utilisation des acides minéraux avec ajout d'oxydant

Les rendements de lixiviation du cuivre obtenus en utilisant les acides HCl et H_2SO_4 restent faibles. Il convient donc de coupler leur action à celle d'un oxydant afin d'augmenter les rendements.

Ajout d'oxydant en milieu acide chlorhydrique

Le Tableau VIII présente des essais de lixiviation en milieu HCl en présence de différents oxydants.

Tableau VIII : lixiviation par l'acide chlorhydrique avec ajout d'oxydant

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
Soudure sans plomb broyés à 125 µm	Cu : 0,65 – Sn : 90,2 Ag : 4,11	[HCl] = 1 mol.L^{-1} [H_2O_2] = 0,8 mol.L^{-1} 50 °C, 2 h, 33,3 mL.g^{-1}	Cu ≃ 100 Sn > 99	[75]
PCB découpés à 2 mm, broyés et enrichis par séparation électrostatique, gravimétrique et magnétique	Cu : 56,04 – Sn : 8,8 Ni : 0,37 – Pb : 5,85 Fe : 1,51 – Al : 0,7 Zn : 0,71	[HCl] = 3,5-4 mol.L^{-1} + 1,1 fois la stœchiométrie en $SnCl_4$ 40-45 °C, 2 h, 4 mL.g^{-1}	Cu < 1 Sn : 99	[76]
PCBs broyés à 250 µm	Cu : 18,5 – Sn : 4,91 Ni : 0,43 – Pb : 2,66 Fe : 2,05 – Al : 1,33	[HCl] = 1 mol.L^{-1} [$CuCl_2$] initiale = 157 mmol.L^{-1} [NaCl] = 1,3 mol.L^{-1} 1 L.min^{-1} d'O_2 80 °C, 2 h, 100 mL.g^{-1}	Cu > 98 – Ni > 98 Fe > 98 Ag > 98 Pd ≃ 90 Au : 14,4	[77]
Soudures sans plomb broyées à 150 µm	Cu : 0,65 – Sn : 90,2 Ag : 4,11	[HCl] = 1 mol.L^{-1} [Fe^{3+}] = 0,5 mol.L^{-1} par $FeCl_3$ 50 °C, 1 h 30, 75 mL.g^{-1}	Cu > 99 Sn > 99	[78]
Poudre de PCB enrichie en cuivre de granulométrie supérieure à 500 µm	Cu : 96 Ni : 0,02 – Pb : 0,22 Fe : 0,21 – Zn : 0,11	[HCl] = 0,5 mol.L^{-1} 1L.min^{-1} d'O_2 25 °C, 6 h, 50 mL.g^{-1}	Cu ≃ 90	[56]
		[HCl] = 0,5 mol.L^{-1} 1 L.min^{-1} d'O_3 25 °C, 6 h, 50 mL.g^{-1}	Cu ≃ 80	
		[HCl] = 0,5 mol.L^{-1} Ajout de [H_2O_2] = 0,1 mol.L^{-1} toutes les heures 25 °C, 6 h, 50 mL.g^{-1}	Cu ≃ 80	

Kim *et al*. [75] ont employé le mélange HCl/H_2O_2 pour lixivier des soudures sans plomb. L'argent est précipité sous forme de AgCl. Pour séparer le cuivre de l'étain dans le lixiviat, une cémentation sur de la poudre d'étain sous flux d'azote est effectuée. L'électrodéposition de l'étain est finalement réalisée.

Jian-Guang *et al*. [76] emploient l'acide chlorhydrique avec un ajout de $SnCl_4$ pour lixivier entièrement et sélectivement l'étain. Une faible quantité de cuivre et de plomb est également lixiviée mais ils sont éliminés du lixiviat par ajout de Na_2S et de poudre d'étain. Les réactions mises en jeu sont les réactions suivantes :

$$Sn^{4+}_{(aq)} + Sn_{(s)} \rightarrow 2\ Sn^{2+}_{(aq)}$$

$$Sn_{(s)} + Cu^{2+}_{(aq)} \rightarrow Sn^{2+}_{(aq)} + Cu_{(s)}$$

$$Cu^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow CuS_{(s)}$$

$$Pb^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \rightarrow PbS_{(s)}$$

La solution purifiée ainsi obtenue est riche en ions Sn^{2+}, ce qui permet de récupérer l'étain par électrodéposition. Ce procédé est particulièrement adapté pour récupérer sélectivement l'étain mais pas les autres métaux présents dans les cartes électroniques.

Yazici *et al*. [77] ont travaillé dans un milieu chlorhydrique sous flux d'oxygène auquel ils ont ajouté $CuCl_2$ et NaCl. Dans ces conditions, ils ont pu presque entièrement lixivier le cuivre, le fer, le nickel, l'argent et jusqu'à 90 % du palladium. La récupération des métaux n'a pas été étudiée dans ces travaux.

Lee *et al*. [78] utilisent les ions ferriques Fe^{3+} apportés par $FeCl_3$ en exploitant le couple redox $E°(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0{,}771$ V/ENH ce qui permet les réactions suivantes :

$$2\ Fe^{3+}_{(aq)} + Cu_{(s)} \rightarrow 2\ Fe^{2+}_{(aq)} + Cu^{2+}_{(aq)}$$

$$4\ Fe^{3+}_{(aq)} + Sn_{(s)} \rightarrow 4\ Fe^{2+}_{(aq)} + Sn^{4+}_{(aq)}$$

La quasi-totalité du cuivre et de l'étain des soudures sans plomb a pu être lixivié tandis que l'argent n'a pas été attaqué et est ainsi récupéré séparément. Le lixiviat obtenu est riche en ions Fe^{3+}, Fe^{2+} et Sn^{4+} mais contient aussi Cu^{2+} qui peut être éliminé par cémentation avec de la poudre d'étain. L'étain dans le lixiviat purifié est ensuite extrait avec du TBP dans du kérosène. Un optimum a été trouvé où 99 % de l'étain et seulement 1 % du fer sont récupérés après 3 extractions successives avec 15 % volumique de TBP. Le synoptique de ce procédé est visible sur la Figure 11. Si $FeCl_3$ est un réactif bon marché, son utilisation présente l'inconvénient d'introduire de nouveaux cations métalliques dans le lixiviat (Fe^{2+} et Fe^{3+}) ce qui peut compliquer les étapes ultérieures.

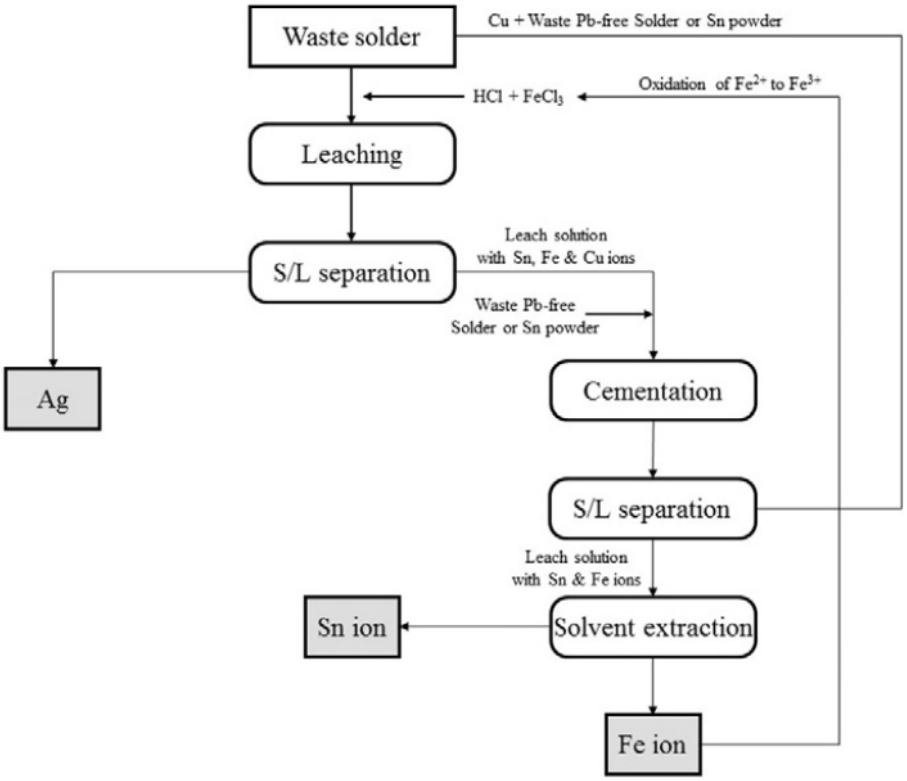


Figure 11 : synoptique du procédé proposé par Lee et al. [68]

Torres *et al*. [56] ont testé l'effet de trois oxydants différents en milieu HCl : le peroxyde d'hydrogène, l'oxygène et l'ozone O_3. Ils utilisent ensuite de la thiourée sur les résidus de lixiviation appauvris en cuivre afin de récupérer l'or. L'article ne préconise pas de méthode particulière pour récupérer le cuivre du lixiviat.

Ajout d'oxydant en milieu acide sulfurique

Le Tableau IX présente des études où l'acide sulfurique est combiné à différents oxydants.

Les travaux de ces différents auteurs montrent qu'utiliser un oxydant comme l'oxygène avec l'acide sulfurique permet de lixivier presque totalement le cuivre. Pour récupérer le cuivre, Kumari [79] propose d'effectuer une extraction Liquide/Liquide par le LIX 84IC dans du kérosène tandis que Ping [80] propose d'évaporer le lixiviat pour cristalliser $CuSO_4$, $5H_2O$.

Tableau IX : utilisation de l'acide sulfurique couplé à des oxydants

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB de vieux ordinateurs broyés à 2 mm puis pyrolysés sous vide à 300°C	Cu : 34,26 Ni : 0,43 – Pb : 1,11 Fe : 2,45	$[H_2SO_4]$ = 1 mol.L^{-1} Pression O_2 = 2 MPa 120 °C, 90 min, 10 mL.g^{-1}	Cu : 100	[79]
PCB incinérés à 800°C et broyés à 106 µm	Cu : 34,4 – Zn : 5,1 Ni : 2,9 – Pb : 1,6 Fe : 1,9 – Al : 3,8	$[H_2SO_4]$ = 1 mol.L^{-1} Pression O_2 = 2 MPa 120 °C, 30 min, 10 mL.g^{-1}	Cu ≃ 99	[81]
PCB pré-traité par NaOH puis broyés à 177 µm	Cu : 13,14 – Zn : 0 ,02 Ni : 4 – Fe : 4,9 Ag : 0,022 – Au : 0,017	$[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} Pression O_2 = 0,55 MPa 90 °C, 4 h, mL.g^{-1}	Cu : 98 Ni : 98 Zn : 90	[82]
Poudre de PCB enrichie en cuivre Granulométrie non précisée	Cu : 86,1 – Sn : 2,23 Ni : 0,04 – Pb : 1,28 Fe : 0,16 – Al : 0,27	$[H_2SO_4]$ ≃ 1 mol.L^{-1} Flux de O_2 $[Cl^-]$ = 40 g.L^{-1} de NaCl $[Cu^{2+}]$ = 30 g.L^{-1} de $CuSO_4$, $5H_2O$ 25 °C, 5 h 30, 15 mL.g^{-1}	Cu : 100	[80]
PCB pré-traité par HCl et Sn^{4+} pour enlever les soudures puis broyés à 1 mm	Cu : 31,7 %	$[H_2SO_4]$ = 1 mol.L^{-1} Flux de O_2 = 1 L.min^{-1} $[Cu^{2+}]$ = 10g.L^{-1} 90 °C, 2 h, 100 mL.g^{-1}	Cu : 96	[83]
Poudre de cuivre 75 µm	Cu ≥ 95 %	$[H_2SO_4]$ = 1 mol.L^{-1} Flux de O_2 = 100 mL.h^{-1} $[Cu^{2+}]$ = 10 g.L^{-1} de $CuSO_4$,$5H_2O$ 50 °C, 30 min, 100 mL.g^{-1}	Cu : 99,9	[84]
PCB broyés à 250 µm	Cu : 18,5 – Sn : 4,91 Ni : 0,43 – Pb : 2,66 Fe : 2,05 – Al : 1,33	$[H_2SO_4]$ = 0,5 mol.L^{-1} $[Cu^{2+}]$ = 7,5 g.L^{-1} de $CuSO_4$,$5H_2O$ $[Cl^-]$ = 46,6 g.L^{-1} de NaCl Flux de O_2 : 2L.min^{-1} 80 °C, 15 min, 100 mL.g^{-1}	Cu : 100	[85]
		$[H_2SO_4]$ = 0,5 mol.L^{-1} $[Cu^{2+}]$ = 0,5 g.L^{-1} de $CuSO_4$,$5H_2O$ $[Cl^-]$ = 25,6 g.L^{-1} de NaCl Flux de O_2 : 2 L.min^{-1} 80 °C, 2 h, 6,7 mL.g^{-1}	Cu : 94	

Le peroxyde d'hydrogène est un réactif oxydant qui a beaucoup été étudié dans la littérature. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau X.

On observe que ce réactif est très efficace pour lixivier le cuivre grâce à son fort pouvoir oxydant (E°(H_2O_2/H_2O) = 1,77 V/ENH). Les travaux de Yang [86] et Calgaro [87] suggèrent que travailler à 35 °C ou moins peut suffire à lixivier plus de 80 % du cuivre.

Tableau X : utilisation du mélange H_2O_2/H_2SO_4

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB broyés à 2-4 mm, lavés à l'eau et séchés à 110°C pendant 2h.	Cu : 22,0 – Sn : 0,68 Pb : 0,59 Fe : 0,22 – Al : 2,71	$[H_2SO_4]$ = 1,2 mol.L^{-1} 10 %vol de H_2O_2 50 °C, 4 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 75,7	[67]
PCB broyés à 2 mm	Cu : 24,09 – Zn : 0,19 Fe : 1,67 – Al : 6,18	$[H_2SO_4]$ = 1,5 mol.L^{-1} Débit de H_2O_2 (30%) = 60 mL.h^{-1} 75 °C, 1 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 98 Al : 52 Fe : 52 Zn : 92	[88]
PCB dont les composants électroniques ont été retiré manuellement. Découpe 5-7 mm.	Cu : 20,12 – Sn : 3,27 Ni : 0,66 – Pb : 2,09 Fe : 7,19 – Al : 3,59 Zn : 2,78	$[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} H_2O_2 Pression de 20 MPa 150 °C, 1 h 30, 33,3 mL.g^{-1}	Cu : 97	[89]
PCB broyés à 8 mm	Cu : 25,30 – Sn : 0,33 Ni : 0,02 – Pb : 0,14 Fe : 0,15	100 mL de H_2SO_4 15 %wt 10 mL 30% H_2O_2 $[Cu^{2+}]$ initiale = 10 g.L^{-1} 23 °C, 3 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 96	[86]
PCB broyés à 2 mm	Cu : 31,95 – Sn : 1,78 Ni : 2,71 – Zn : 1,19 Fe : 1,94 – Al : 11,11	H_2SO_4 = 2 mol.L^{-1} 15 %vol H_2O_2 (30%) 35 °C, 3 h, 20 mL.g^{-1}	Cu : 81,3	[87]

D'autres auteurs ont proposé de réaliser des lixiviations en cascade afin de maximiser les rendements de dissolution, comme présenté dans le Tableau XI.

Tableau XI : utilisation du mélange H_2O_2/H_2SO_4 pour des lixiviations en cascade

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB broyés à 3 mm	Cu : 30,57 – Sn : 7,36 Ni : 1,58 – Pb : 6,70 Fe : 15,21 – Al : 11,69 Zn : 1,86	Lixiviation en 2 étapes : $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} 20 %vol H_2O_2 (30%) 30 °C, 3 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 90	[90]
PCB dont les composants électroniques ont été retirés manuellement. Broyés à 2 mm	Cu : 30,57 – Sn : 7,36 Ni : 1,58 – Pb : 6,70 Fe : 15,21 – Al : 11,69 Zn : 1,86	Lixiviation en 3 étapes : $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} 5 % H_2O_2 25 °C, 3 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 99 Sn ≃ 60	[91]
PCB broyés à 300 µm	Cu : 20,46	1ère étape : $[H_2SO_4]$ = 1,7 mol.L^{-1} 15 %v H_2O_2 (30%mass.) 23 °C, 1 h, 66,7 mL.g^{-1} 2nd étape : $[H_2SO_4]$ = 1,5 mol.L^{-1} 15 %v H_2O_2 (30%wt) 23 °C, 1 h, 66,7 mL.g^{-1}	Cu ≃ 100	[92]
PCB broyés à 100 µm	Cu : 12,47-13,21	1ère étape : $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L-1 (5/6 vol) H_2O_2 (30%mass.) (1/6 vol) 30 °C, 1 h, 10 mL.g^{-1} 2nd étape : $[H_2SO_4]$ = 3 mol.L-1 (5/6 vol) H_2O_2 (30%mass.) (1/6 vol) 30 °C, 1 h, 15 mL.g^{-1}	Cu ≃ 75	[93]

On observe que les procédés de lixiviation en plusieurs étapes [91, 92] donnent de très bons rendements de lixiviation. Magalhães *et al.* [93] ont cependant obtenu des résultats moins satisfaisants mais leur objectif était de diminuer la teneur en cuivre ou en fer dans leurs broyats afin de récupérer l'or dans une troisième étape de lixiviation. Les réactifs utilisés étaient alors le thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$, l'ammoniaque NH_3 et le sulfate de cuivre $CuSO_4$. D'après Birloaga [90] le pH à l'issue de la première étape est de 1,2. A ce pH, l'étain lixivié a certainement précipité sous forme d'acide stannique. L'utilisation du mélange H_2O_2/H_2SO_4 semble être une méthode de choix pour la lixiviation des cartes électroniques.

2.3. Procédés hydrométallurgiques en milieu basique

La lixiviation basique met à profit le caractère amphotère de $Sn(OH)_4$ ou SnO_2,xH_2O qui se solubilisent sous forme d'anion stannate SnO_3^{2-}. Elle constitue une lixiviation sélective de l'étain par rapport au cuivre. Des résultats sont présentés dans le Tableau XII.

Tableau XII : lixiviation de cartes électroniques en milieu basique

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCBs broyés à 1mm	Cu : 27,1 – Sn : 3,3 – Ni : 0,2 Pb : 2,5 – Fe : 1,2 – Zn : 2,1	[NaOH] = 1 mol.L^{-1} 70 °C, 3 h, 5 mL.g^{-1}	Sn < 10 Pb ≃ 10	[58]
		[NaOH] = 1 mol.L^{-1} Flux d'O_2 : 20 L.h^{-1} 70 °C, 3 h, 5 mL.g^{-1}	Sn ≃ 15 Pb ≃ 20	
		[NaOH] = 1 mol.L^{-1} 20 mL/h de H_2O_2 70 °C, 3 h, 5 mL.g^{-1}	Sn ≃ 30 Pb ≃ 55	
		[NaOH] = 1 mol.L^{-1} 20 g.L^{-1} de MNB 90 °C, 2 h, 5 mL.g^{-1}	Sn : 62,4 Pb : 69,2	
PCB de télévision, broyés en poudre	Cu : 56,34 – Sn : 8,63 Pb : 4,6 – Zn : 4,12 Fe : 11,72 – Al : 1,91	[NaOH] = 2,5 mol.L^{-1}, Pression d'O_2 = 2 MPa 150 °C, 3 h, 4 mL.g^{-1}	Sn : 98,2 Pb : 77,6 Al : 78,3 Zn : 6,8	[94]

Ranitovic *et al.* [58] ont utilisé trois oxydants différents : le dioxygène O_2, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 et l'acide métanitrobenzoïque (MNB). Ces deux derniers ont permis d'augmenter le rendement de lixiviation de l'étain par rapport à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium seul ou avec un bullage d'O_2 mais avec un rendement de lixiviation de l'étain ne dépassant pas 62,4 %.

Après l'étape de lixiviation, une étape de séparation des résidus et du précipité formé est effectuée. L'analyse du précipité a révélé qu'il s'agissait d'un mélange hydroxydes métalliques $Sn(OH)_4$/ $Zn(OH)_2$/$Pb(OH)_2$.

D'après Yang *et al.* [94], il est nécessaire de travailler à 150 °C pour accéder au domaine d'existence de l'espèce SnO_3^{2-} à partir de pH = 10. Une pression d'oxygène de 1,5 MPa pourrait permettre de lixivier davantage de plomb (88,2 %) mais la lixiviation de l'étain a été privilégiée. L'auteur explique la limitation du rendement de lixiviation par la plus haute densité de ces métaux, qui ont tendance à se déposer au fond de la cuve et donc être moins en contact avec le milieu réactionnel. Par ailleurs, l'auteur a trouvé qu'au bout de seulement 1 heure, près de 91,2% de l'étain avait déjà été lixivié. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

$$Sn_{(s)} + 2\ OH^-_{(aq)} + O_{2(g)} \rightarrow SnO_3^{2-}{}_{(aq)} + H_2O_{(l)}$$

$$2\ Pb_{(s)} + 4\ OH^-_{(aq)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ PbO_2^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

$$4\ Al_{(s)} + 4\ OH^-_{(aq)} + 3\ O_{2(g)} \rightarrow 4\ AlO_2^-{}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

$$2\ Zn_{(s)} + 4\ OH^-_{(aq)} + O_{2(g)} \rightarrow 2\ ZnO_2^{2-}{}_{(aq)} + 2\ H_2O_{(l)}$$

Du sulfure de sodium Na_2S est ajouté au lixiviat pour précipiter un mélange de PbS et de ZnS, qui peut être valorisé vers la métallurgie du plomb. Le lixiviat ainsi purifié peut être utilisé dans une étape d'électrodéposition pour obtenir une cathode d'étain d'une pureté de plus de 99,8 %. Le rendement global de récupération de l'étain est de 86,2 %.

2.4. Procédés hydrométallurgiques utilisant des réactions complexants

2.4.1. Utilisation des acides organiques ou bases conjuguées

L'utilisation des acides organiques pour récupérer le cuivre et l'étain a été étudiée et des résultats sont présentés dans le Tableau XIII. Les bases conjuguées de tous les acides utilisés peuvent former des complexes plus ou moins stables avec les cations métalliques. Par ailleurs, certains d'acides peuvent être extraits de biodéchets ou produits par des organismes vivants tels que des champignons.

Tableau XIII : lixiviation en milieu acide organique

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB sans composant électronique, découpés à 4x4 cm, plongés dans NaOH pendant la nuit puis rincés.	Cu : 11,73 – Sn : 1,26 Ni : 1,04 – Pb : 0,93 Fe : 0,06 – Al : 0,03 Zn : 2,90	Acide acétique $[C_2H_4O_2]$ = 1 mol.L^{-1} 23 °C, 96 h	Cu : 9,89 Sn : 0	[60]
		Acide citrique $[C_6H_8O_7]$ = 1 mol.L^{-1} 23 °C, 96 h	Cu : 19,57 Sn : 17	
PCB broyés de 350 à 720 µm	Cu : 34 – Sn : 1,3 Pb : 0,75 – Zn : 11 Fe : 2,8 – Al : 5,2	Acide citrique $[C_6H_8O_7]$ = 0,13 mol.L^{-1} pH initial = 2 70 °C, 6 h, 100 mL.g^{-1}	Cu ≃ 16	[95]
		Acide citrique $[C_6H_8O_7]$ ≃ 0,5 mol.L^{-1} pH initial = 1,7 90 °C, 33 h, 100 mL.g^{-1}	Cu : 94	
Poudre de PCB enrichie en cuivre > 500 µm	Cu : 96 Ni : 0,02 – Pb : 0,22 Fe : 0,21 – Zn : 0,11	[Citrate] = 0,5 mol.L^{-1} ($C_6H_5Na_3O_7$) $[H_2O_2]$ = 0,1 mol.L^{-1} Ajout toutes les heures pH = 4,5 25 °C, 6 h, 50 mL.g^{-1}	Cu > 70%	[56]
	Cu : 96 Ni : 0,02 – Pb : 0,22 Fe : 0,21 – Zn : 0,11	[Citrate] = 0,5 mol.L^{-1} $[H_2O_2]$ = 0,1 mol.L^{-1} Ajout toutes les heures pH = 4,5 25 °C, 6 h, 20 g.L^{-1}	Cu ≃ 75 Fe ≃ 81 Pb ≃ 95	[96]
PCB broyés, granulométrie > 500 µm	Cu : 54 – Sn : 3 Ni : 2,2 – Pb : 0,15 Fe : 6 – Al : 1 Zn : 1,3	[Citrate] = 1,2 mol.L^{-1} $(NH_4)_3PO_4$ 0,5 mol.L^{-1} $[H_2O_2]$ = 0,2 mol.L^{-1} Ajout toutes les heures pH = 4 25 °C, 6 h, 10 mL.g^{-1}	Cu > 73 Sn : 15 Zn : 40 Fe : 10	[12]

Jadhav *et al.* [60] ont étudié la lixiviation de cartes électroniques par les acides acétique et citrique mais les rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain restent faibles (< 20 %) malgré des durées de 96 heures.

Saidan *et al.* [95] ont travaillé avec des acides obtenus à partir de champignons. Le tableau ne montre que les résultats pour l'acide citrique mais d'autres comme l'acide malique, l'acide oxalique ou l'acide lactique ont aussi été étudiés mais donnent de moins bons résultats.

Biswas *et al.* [97] ont travaillé sur le traitement de minerais contenant presque 10 % de cuivre par les acides citrique, oxalique et gluconique. Seul l'acide citrique semble intéressant pour le cuivre mais il est important de noter que la matière traitée était moins riche en cuivre que des cartes électroniques et qu'il a fallu travailler à 80 °C.

D'après Torres *et al.* [56, 96], la lixiviation en milieu citrate avec ajout régulier de peroxyde d'hydrogène permet de lixivier plus de 70 % du cuivre. Après chaque lixiviation une électrodéposition est effectuée pour obtenir un dépôt métallique, puis le lixiviat est réutilisé

pour le traitement d'un nouveau lot de poudres : le pH et la quantité d'oxydant sont alors réajustés. Après la quatrième utilisation du lixiviat, près de 55 % du cuivre, 68 % du fer et 88 % du plomb ont pu être récupérés. Cette méthode a permis de limiter l'utilisation de citrate, en revanche les quantités de H_2O_2 utilisées restent et les durées des lixiviations longues.

Seura-Bailón *et al*. [12] ont également travaillé avec le citrate et le peroxyde d'hydrogène mais ont ajouté du phosphate d'ammonium $(NH_4)_3PO_4$ qui limite la dissolution des autres métaux dans les cartes électroniques. En se plaçant à pH = 4,5 le cuivre (environ 70 %) reste en solution alors que les autres métaux sont sous forme de phosphates insolubles. L'électrolyse du cuivre conduit à un dépôt d'une pureté supérieure à 99 %. 82 % du cuivre est ainsi récupéré après 12 heures d'électrolyse.

2.4.2. Utilisation de l'ammoniaque

Les résultats de deux études sont présentés dans le Tableau XIV.

Tableau XIV : utilisation de l'ammoniaque

Matière première et prétraitement	**Composition (% mass.)**	**Conditions opératoires**	**Rendement de lixiviation (%)**	**Réf.**
Poussières issues de la production de PCB (75-106 µm)	Cu : 2,24 – Ni : 0,32 Zn : 0,69 – Fe : 9,87	$[NH_3]$ = 1,5 mol.L^{-1} $[H_2O_2]$ = 4,375 mol.L^{-1} 40 °C, 2 h, 100 mL.g^{-1}	Cu : 96 Zn : 64	[98]
PCB sans composant électronique, broyé à moins de 1,5 mm.	Cu : 9,5	$[NH_3]$ = 5 mol.L^{-1} $[(NH_4)_2SO_4]$ = 1 mol.L^{-1} $[CuSO_4]$ = 0,3 mol.L^{-1} 55 °C, 4 h, 20 mL.g^{-1}	Cu > 90	[99]

Ces études montrent que la lixiviation de plus de 90% du cuivre est possible en présence d'ammoniaque. Oluakun *et al.* [98] ont utilisé l'ammoniaque couplée au peroxyde d'hydrogène et travaillé à 40 °C pour accélérer la cinétique de réaction. Le temps de lixiviation a ainsi été limité à deux heures mais l'auteur indique que travailler à cette température modérément élevée a pu contribuer à une dégradation prématurée de l'oxydant, limitant ainsi le rendement de lixiviation du zinc à 64 %. Une augmentation de la quantité de peroxyde d'hydrogène peut permettre d'augmenter davantage les rendements mais l'intérêt est très limité et peu avantageux d'un point de vue économique.

La réaction mise en jeu est :

$$Cu_{(s)} + Cu(NH_3)^{2+}_{4\,(aq)} \rightarrow 2\ Cu(NH_3)^{+}_{2(aq)}$$

L'obtention d'un complexe métallique de cuivre I permet de réaliser une électrolyse qui nécessite moins d'énergie que le système traditionnel Cu^{2+}/Cu. Koyama *et al.* [99] proposent également de récupérer le cuivre par électrolyse.

2.4.3. Utilisation de la glycine

La glycine est un amino-acide capable de former des complexes métalliques, qui est respectueuse de l'environnement. La glycine a une forme zwitterionique, c'est-à-dire qu'en fonction du pH, elle peut prendre trois formes avec des propriétés chimiques différentes, comme montré sur la Figure 12.

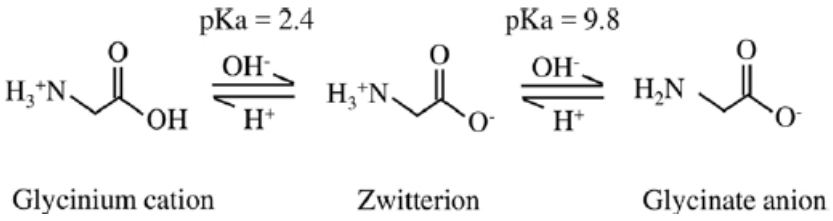


Figure 12: les différentes formes acido-basiques de la glycine [100]

Des résultats sur son utilisation pour lixivier les cartes électroniques sont présentés dans le Tableau XV.

Tableau XV : utilisation de la glycine

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
Particules < 2 mm	Cu : 18,2 – Sn : 6,7 Pb : 0,1 – Zn : 0,2 Al : 0,8	[Gly] = 0,5 mol.L^{-1} O_2 ambiant, pH = 10 25 °C, 72 h, 50 mL.g^{-1}	Cu : 96,5 – Sn : 9,3 Pb : 46,8 – Zn : 92,5 Al : 16	[100]
PCB dont les composants électroniques ont été retirés manuellement, broyés à 1 mm	Cu : 24,91	[Gly] = 1 mol.L^{-1} 10 $\%_{vol}$ H_2O_2, pH = 6 30 °C, 4 h, 100 mL.g^{-1}	Cu : 94,08	[101]

D'après Li *et al.* [100], il est nécessaire de travailler à un pH suffisamment élevé pour avoir une large prédominance de la forme basique de la glycine, en évitant la précipitation de $Cu(OH)_2$. L'auteur n'a pas observé de changement significatif des rendements de lixiviation du cuivre en augmentant la température et la concentration en peroxyde d'hydrogène.

D'après Han *et al.* [101], la dismutation du peroxyde d'hydrogène est favorisée par des températures élevées. En travaillant à température ambiante, la quasi-totalité du cuivre et du zinc ont été lixiviés. L'auteur propose de récupérer le cuivre en cristallisant le glycinate de cuivre II en chauffant le lixiviat à 60 °C pendant 30 minutes et en ajoutant de l'éthanol.

2.4.4. Utilisation de l'EDTA et DTPA

L'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) et l'acide diéthylène triamine penta-acétique (DTPA) sont des acides et agents complexants qui ont une forte affinité pour les cations métalliques. Le Tableau XVI montre des résultats de la littérature sur leur utilisation pour lixivier des PCB.

Tableau XVI : utilisation de l'EDTA et du DTPA

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
Poudre 150 µm	Cu : 20	[EDTA] = 0,5 mol.L^{-1} pH = 7 100 °C, 3 h, 15 mL.g^{-1}	Cu : 84	[102]
PCB ordi 0,038–1 mm	Cu : 21,5 Ni : 0,08 – Zn : 0,1	[DTPA] = 0,5 mol.L^{-1} pH = 9 50 °C, 4,5 jours, 50 mL.g^{-1}	Cu : 97 Zn : 99 Ni : 99	[103]
		[DTPA] = 0,5 mol.L^{-1} [H_2O_2] = 0,9 mol.L^{-1} pH = 9 50 °C, 4,5 jours, 50 mL.g^{-1}	Cu : 99 Zn : 100 Ni : 82	

Les rendements de lixiviation obtenus sont très élevés (> 84 %) mais il a été nécessaire de chauffer le milieu réactionnel à 100 °C [102] ou de faire une lixiviation pendant plusieurs jours [103]. D'après Jadhao *et al.* [102], il est possible de récupérer l'EDTA en dissociant les complexes métalliques à des valeurs de pH comprises entre 2 et 3. Le ligand peut ainsi être récupéré sous forme solide et être réutilisé pour la lixiviation d'un nouveau lot de broyats. Cependant, le rendement de lixiviation du cuivre diminue en réutilisant de l'EDTA recyclé à cause d'impuretés ou d'une modification de la concentration. L'auteur préconise donc de limiter l'utilisation de l'EDTA à trois cycles de lixiviation pour que ce procédé soit économiquement viable. Les auteurs ne proposent pas de méthode de récupération du cuivre dans leur article.

Verma *et al.* [103] ont étudié l'utilisation du DTPA pour lixivier le cuivre, le nickel et le zinc. Ils ont pu presque entièrement lixivier ces métaux et ont pu observer que l'ajout de peroxyde d'hydrogène ne permettait pas d'améliorer le rendement de lixiviation. Les métaux ont ensuite été récupérés par précipitation sélective sous forme d'hydroxyde $M(OH)_2$ par ajout d'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$.

3. Voies alternatives de traitement des cartes électroniques

3.1 Traitement par ionométallurgie : utilisation des liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels constitués de cations organiques associés à des anions organiques ou inorganiques dont la température de fusion est inférieure à 100 °C ou à l'ambiante et sont constitués d'un couple d'anion et de cation. Une grande variété de combinaisons existe, ce qui permet d'obtenir de nombreux liquides ioniques différents permettant de mener des réactions chimiques rapides et sélectives. Les rares études portant sur leur utilisation pour lixivier des cartes électroniques sont présentées dans le Tableau XVII.

Tableau XVII : utilisation des liquides ioniques

Matière première et prétraitement	Composition (% mass.)	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB broyés à 0,1-0,25 mm	Cu : 10,25 – Sn : 0,94 Ni : 0,21 – Pb : 1,29 Al : 8,32 – Zn : 1,30	25 mL [Bmim]HSO_4 (80% v/v) 10 mL H_2O_2 30 mass. % 70 °C, 2 h, 25 mL.g^{-1} (Liquide ionique / solide)	Cu : 99,92	[104]
PCB broyés à 0,5-1 mm	Cu > 20,36	[BSO_4HPy]HSO_4 80% (v/v) 10 mL H_2O_2 30 mass. % 40 °C, 2 h, 5 mL.g^{-1}	Cu → 100	[105]
		[BSO_3HMIm]HSO_4 60% (v/v) 5 mL H_2O_2 30 mass. % 50 °C, 2 h, 10 mL.g^{-1}		
		[MIm]HSO_4 10% (v/v) 5 mL H_2O_2 30 mass. % 40 °C, 30 min, 5 mL.g^{-1}		
		[Bmim]HSO_4 80% (v/v) 10 mL H_2O_2 30 mass. % 60-70 °C, 2 h, 7,5 mL.g^{-1}		
		[BSO_3HMIm]OTf 80% (v/v) 5 mL H_2O_2 30 mass. % 40 °C, 1 h, 15 mL.g^{-1}		
		[BSO_4HPy]OTf 80% (v/v) 5 mL H_2O_2 30 mass. % 40 °C, 30 min, 15 mL.g^{-1}		

Huang *et al*. [104] ont utilisé de l'hydrogénosulfate de 1-butyl-3-méthylimidazolium – ou [Bmim]HSO_4 – avec du peroxyde d'hydrogène pour lixivier de la poudre de PCB de petite granulométrie. Des conditions optimales ont été déterminées pour parvenir à une lixiviation presque complète du cuivre en seulement 2 heures. Les travaux ont été poursuivis par Chen *et al*. [105], qui ont étudié six liquides ioniques et en faisant varier différents paramètres afin d'atteindre des rendements de lixiviation du cuivre proches de 100 %. Les formules des liquides ioniques étudiés se trouvent sur la Figure 13.

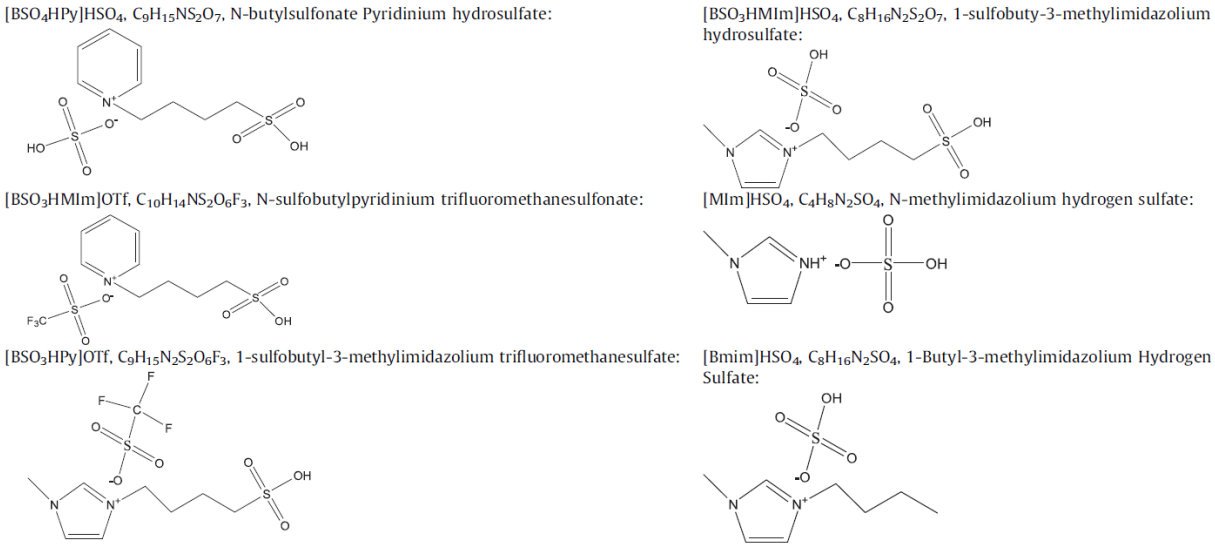


Figure 13 : liquides ioniques étudiées par Chen et al. [105]

Les auteurs ont pu observer que les températures, temps de réaction, concentrations en réactifs et rapports liquide/solide optimaux dépendent du liquide ionique utilisé. Il est intéressant de relever qu'un surdosage en peroxyde d'hydrogène peut diminuer le rendement de lixiviation du cuivre. L'explication apportée par les auteurs est que certains liquides ioniques peuvent être oxydés à la place des métaux. L'utilisation des liquides ioniques présente l'avantage de nécessiter un temps de lixiviation court, de 30 minutes à 2 heures. Il est cependant nécessaire d'opérer à une température supérieure à l'ambiante. Les auteurs ne proposent pas de méthode pour récupérer les métaux lixiviés.

3.2. Biolixiation utilisant des bactéries

Les procédés de biolixiviation utilisent des bactéries, champignons ou autres micro-organismes comme réactifs. Ces bactéries sont tout d'abord élevées dans des conditions où l'apport en nutriments et en oxygène, ainsi que la valeur du pH et de la température sont contrôlés. Après leur croissance, les bactéries sont mises en contact de la matière à traiter – des minerais comme des déchets métallifères – et permettent l'oxydation des métaux. Des études où des bactéries sont utilisées pour la lixiviation des cartes électroniques sont présentées dans le Tableau XVIII.

Tableau XVIII : lixiviation par des bactéries

Matière première et prétraitement	**Composition (% mass.)**	**Conditions opératoires**	**Rendement de lixiviation (%)**	**Réf.**
PCB broyés à 500 µm	Cu : 9,3 – 23,01 Ni : 0,09 – 1,19 Pb : 0,04 – 0,92 Fe : 0,24 – 5,21 Al : 1,03 – 3,6	Mélange de A.ferroxidans et de A.thiooxidans pH = 1,0-1,6 23 °C, 7 jours, 100 mL.g^{-1}	Cu : 98,4	[10]
PCB 0.5-1mm	Cu : 33,8 – 37,1 Ni : 0,02 Pb : 0,33 – 0,44 Zn : 0,25 – 0,26	A.ferroxidans pH initial = 2,5 28 °C, 9 jours, 128 mL.g^{-1}	Cu : 89,0	[106]
		A.thiooxidans pH initial = 2,5 28 °C, 9 jours, 128 mL.g^{-1}	Cu : 74,9	
		Mélange pH initial = 2,5 28 °C, 9 jours, 128 mL.g^{-1}	Cu : 99,9	
PCB de téléphones mobiles broyés à 200-250 µm	Cu : 27,55 Ni : 1,96 – Pb : 0,09 Fe : 6,37 – Zn : 1,79	Rapport de 70 : 30 entre sulfate ferrique et sulfate ferreux (60 g.L^{-1}) pH = 1,8 30 °C, 6 jours, 10 mL.g^{-1}	Cu ≥ 99 Zn : 29 Ni : 58	[107]
PCB broyés à 22mm	Cu : 21,53 – Sn : 1,98 Ni : 5,12 – Pb : 3,2 Fe : 3,86 – Al : 6,95 Zn : 0,78 – Ag : 0,1	A.ferroxidans avec [Fe^{3+}] = 15,5 g.L^{-1} pH initial = 1-1,1 40 °C, 24h, 100 mL.g^{-1}	Cu : 87,2 Al : 18,1 Zn : 96,6 Ni : 32,2	[108]

La bactérie acidithiobacillus ferrooxidans – abrégée en A.ferroxidans – a comme particularité d'utiliser les ions ferreux Fe^{2+} qui s'oxydent en Fe^{3+} pour réagir avec les autres métaux. Wang *et al*. [106] ainsi que Vardanyan *et al*. [108] ont pu lixivier plus de 87 % du cuivre grâce à cette bactérie en travaillant à un pH bas mais cela a nécessité un temps de lixiviation de plus d'une semaine ou l'ajout d'ions ferriques Fe^{3+} à 40 °C. Cette bactérie a également permis de lixivier la quasi-totalité du fer mais il n'y a pas de données sur sa capacité à dissoudre l'étain.

La bactérie acidithiobacillus thiooxidans – ou A.thiooxidans – a également été étudiée par Wang *et al*. [106]. Le rendement de lixiviation est légèrement inférieur (74,9 %) à celui obtenu avec la bactérie précédente dans les mêmes conditions. Cependant, la combinaison de ces deux bactéries a permis la lixiviation de la quasi-totalité du cuivre [10, 106, 107] mais nécessite un temps de lixiviation de 6 à 9 jours.

Il ressort de ces études que ces bactéries sont efficaces pour lixivier des métaux, en particulier le cuivre mais ces procédés nécessitent de travailler à des conditions de pH précises et des durées très longues. Par ailleurs, les conditions de culture et de conservation des bactéries sont compliquées à maintenir et des quantités importantes d'effluents sont obtenues et doivent être traitées.

3.3. Procédés d'électrolixiviation/électrodéposition

Les procédés d'électrolixiviation/électrodéposition reposent sur les propriétés conductrices et d'oxydoréduction des métaux. En appliquant une intensité ou un potentiel, les métaux placés à l'anode sont oxydés pour obtenir des cations métalliques dans l'électrolyte. Ces cations peuvent, en fonction des conditions opératoires, être déposés à la cathode plus ou moins sélectivement.

Il y a peu d'études menées sur cette méthode appliquée au traitement des circuits imprimés. Les conditions opératoires utilisées et les résultats obtenus sont compilés dans le Tableau XIX. La littérature fait part de différents types d'anode : il peut s'agir directement des déchets fondus (anode soluble), de plaque en carbone vitreux ou en graphite ou encore l'utilisation de paniers anodiques dans lesquels sont insérés les déchets. Les cathodes utilisées pour le dépôt de cuivre sont en acier inoxydable, en titane platiné ou en graphite. L'électrolyte utilisé est généralement un acide minéral dilué avec un ajout optionnel de cations métalliques lorsque l'électrodéposition est également étudiée. Deux régimes sont étudiés : le régime intentiostatique, où la densité de courant est fixée et le régime potentiostatique à un potentiel suffisamment élevé pour oxyder le cuivre et les métaux moins nobles. La pureté des dépôts de cuivre est variable, entre 59,7 et 99,8 %. Enfin, on peut observer que les temps d'opération peuvent être très longs : de quelques heures à presque une semaine.

Tableau XIX : conditions opératoires d'expériences d'E/E du cuivre à partir de DEEE présentés dans la littérature, tiré de [109]

Matériau	Anode	Cathode	Electrolyte	Conditions opératoires	Durée	Résultats	Réf.
Déchets de cartes mères d'ordinateurs	Alliage des déchets fondus	Plaques d'acier inoxydable	$[H_2SO_4]$ = 150 $g.L^{-1}$ $[CuSO_4,5H_2O]$ = 120 $g.L^{-1}$	Intentiostatique : 100 $A.m^{-2}$	166 h	Pureté dépôt : 99,28 % Impuretés : Sn, Zn	[110]
Déchets de cartes de circuits imprimés	Panier en acier inoxydable AISI 304	Plaque en acier inoxydable AISI 304	$[H_2SO_4]$ = 180 $g.L^{-1}$ $[CuSO_4]$ = 40 $g.L^{-1}$	Potentiel anodique de 0,7 V vs Ag/AgCl	22 h	Récupération de 49,6 % du cuivre : pureté > 99 %	[111]
Déchets de cartes de circuits imprimés	Alliage des déchets fondus	Plaque de cuivre	$[H_2SO_4]$ = 150 $g.L^{-1}$ $[Cu^{2+}]$ = 50 $g.L^{-1}$	Potentiel anodique de 0,53 V vs $Hg/HgSO_4$	24 h	Récupération de 97 % du Cu, pureté : 99,32 % Rendement faradique : 98,81 %	[112]
Déchets électriques et électroniques (pastille)	Panier en titane platiné	Plaque de cuivre	$[NH_3]$ = 12 % $[(NH_4)_2SO_4]$ = 155 $g.L^{-1}$	Intensiostatique : 350 $A.m^{-2}$	2 h	Récupération de 85,9 % du Cu, pureté : 99,56 % Impuretés : Ni, Mn, Pb, Al et O	[113]
Déchets de cartes de circuits imprimés	Mousse de carbone vitreux réticulé	Plaque de nickel	[Ethylène glycol] = 2,2 $mmol.L^{-1}$ $[NH_4Cl]$ = 1,4 $mmol.L^{-1}$ KCl	Intensiostatique : 2 $A.m^{-2}$	8 h 20	Pureté de 59,7 % ; impuretés principales : Fe, Al, Zn, Sn Rendement faradique cathodique : 86,5 %	[114]
Déchets de cartes de circuits imprimés	Graphite	Graphite	$[HCl]$ = 0,3 $mol.L^{-1}$ $[FeCl_3]$ = 0,37 $mol.L^{-1}$	Intensiostatique : 40 $A.m^{-2}$	12 h	Lixiviation de 90,07 % du Cu Dépôt pur à 99,04 % Impuretés : Sn, Pb et Fe Rendement faradique cathodique : 63,84 %	[115]

Conclusion du chapitre 1

A l'issu de ce chapitre, il est possible d'établir un comparatif entre les procédés de traitement actuels des cartes électroniques (pyrométallurgie) et les potentiels procédés alternatifs (hydrométallurgie). Dans le Tableau XX sont présentés les avantages et inconvénients de ces deux voies de traitement. Il conviendra à terme d'effectuer une analyse du cycle de vie pour déterminer si le procédé hydrométallurgique proposé dans ce travail de thèse peut être une alternative aux procédés pyrométallurgiques actuellement employés.

Tableau XX : comparaison entre les voies pyrométallurgiques et hydrométallurgiques

	Pyrométallurgie		**Hydrométallurgie**	
	Avantages	**Inconvénients**	**Avantages**	**Inconvénients**
Emissions	-	Gazeuses (CO_2, COV)	Moins d'émissions gazeuses	Effluents
Récupération des métaux	Cuivre et métaux précieux	Pertes dans les scories	Plus grande variété de métaux	-
Température de travail	-	> 1000 °C	< 100 °C	-
Procédé	Robuste et industrialisé	-	-	Nombre d'étapes
Réactifs	-	-	Possibilité d'utiliser des réactifs verts	Coût des réactifs
Pré-traitement	-	Nécessaire	-	Nécessaire
Connaissance matière première	Estimation suffisante	-	-	Connaissance précise nécessaire

Cette étude bibliographique a mis en évidence les avantages et inconvénients d'une grande variété de réactifs pour la lixiviation des cartes électroniques. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau XXI.

Pour l'étape de lixiviation des broyats de cartes électroniques de téléphones portables, nous avons choisi de travailler avec le mélange H_2O_2/H_2SO_4. En effet, ce mélange permet des rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain élevés sans générer de nuisance pour l'environnement et la santé humaine. H_2O_2 est considéré comme un oxydant « vert ».

Après lixiviation, les ions Sn^{4+} seront précipités sous forme d'acide stannique. Le cuivre sera quant à lui récupéré par électrolyse après une éventuelle étape de purification.

Tableau XXI : avantages et inconvénients des milieux étudiés

Milieu réactionnel		Avantages		Inconvénients
Acide chlorhydrique	Sans oxydant (hors O_2 dissout)	Lixiviation de l'étain (> 70 %)		Cuivre peu lixivié (< 25 %)
	Avec oxydant	Lixiviation conjointe du cuivre et de l'étain		Présence de chlorure impactant négativement l'électrolyse (production de Cl_2 à l'anode)
Acide nitrique		Pas d'ajout d'oxydant Lixiviation conjointe du cuivre et de l'étain		Emission de NO_2
Acide sulfurique	Sans oxydant (hors O_2 dissout)	Réactif peu coûteux		Métaux peu lixiviés
	Avec oxydant	Lixiviation conjointe du cuivre et de l'étain		Dans le cas de H_2O_2 : consommation importante de réactif
Hydroxyde de sodium	Sans oxydant (hors O_2 dissout)	Lixiviation sélective de l'étain par rapport au cuivre		Etain peu lixivié (< 10 %)
	Avec oxydant			Lixiviation du plomb, du zinc et de l'aluminium
Acides organiques et leurs bases conjuguées	Sans oxydant (hors O_2 dissout)	Réactifs alliant des propriétés acido-basiques et complexantes Réactifs bio-sourcés	-	Rendements faibles sauf dans le cas de lixiviations très longues
	Avec H_2O_2		Lixiviation à température ambiante Faibles quantités de H_2O_2 utilisées	Etain peu lixivié (< 15 %)
Ammoniaque	Avec oxydant (H_2O_2 ou Cu^{2+})	Lixiviation du cuivre (> 90 %)		Emission d'ammoniac
Glycine		Réactif biosourcé Réactif alliant des propriétés acido-basiques et complexantes Lixiviation du cuivre (> 94 %)		Etain peu lixivié (< 10 %)
EDTA ou DTPA		Formation de complexes stables Réactifs alliant des propriétés acido-basiques et complexantes Lixiviation des métaux (> 82 %)		Durée de lixiviation longue Coût des réactifs
Liquides ioniques		Vitesse de réaction rapide Lixiviation du cuivre (> 99 %)		Coût des réactifs Chauffage indispensable pour limiter la viscosité
Bactéries (biolixiviation)		Lixiviation du cuivre (> 75 %)		Durée de lixiviation très longue Contrôle des conditions de vie des bactéries
Electrolixiviation		Peu de réactifs chimiques Possibilité de coupler électrolixiviation et électrodéposition dans un même réacteur		Consommation d'électricité Conductivité de la matière première

Chapitre 2 : pré-traitement des cartes électroniques et caractérisation des broyats

Cette thèse s'inscrit dans le projet THYMO (Traitement HYdrométallurgique des téléphones MObiles), qui a pour objectif de mettre au point un procédé complet de traitement des cartes électroniques des téléphones mobiles. Ce projet a été financé par l'Institut Carnot ICEEL et réunit plusieurs laboratoires localisés en Lorraine : le CRITT-TJFU (Centre de Recherche d'Innovation et de Transfert de Technologie en Techniques Jet Fluide et Usinage) à Bar-le-Duc, l'Institut Jean Lamour à Metz ainsi que GeoRessources et le LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) à Nancy.

La première étape du projet THYMO consistait à rassembler une quantité importante et représentative de téléphones mobiles. Pour cela, une grande campagne de collecte a été organisée au sein de l'Université de Lorraine et auprès d'entreprises, d'associations ou autres établissements extérieurs. Sur la Figure 14 sont présentés les principaux organismes donateurs de téléphones mobiles à destination du projet THYMO. Près d'un tiers des téléphones reçus nous ont été envoyés par Orange. L'opérateur téléphonique a mis en place une stratégie de récupération des téléphones usagés et travaille avec la coopérative « Les Ateliers du Bocage » (Communauté Emmaüs) pour trier ces téléphones. Ceux qui sont encore fonctionnels sont reconditionnés pour être vendus en Afrique, tandis que les téléphones hors d'usage sont mis de côté dans l'optique de les recycler. Grâce à la collaboration de tous ces partenaires, ce sont près de 19000 téléphones mobiles de toutes générations qui ont pu être collectés, ce qui constituaient un échantillon représentatif de l'ensemble des appareils sur le marché.

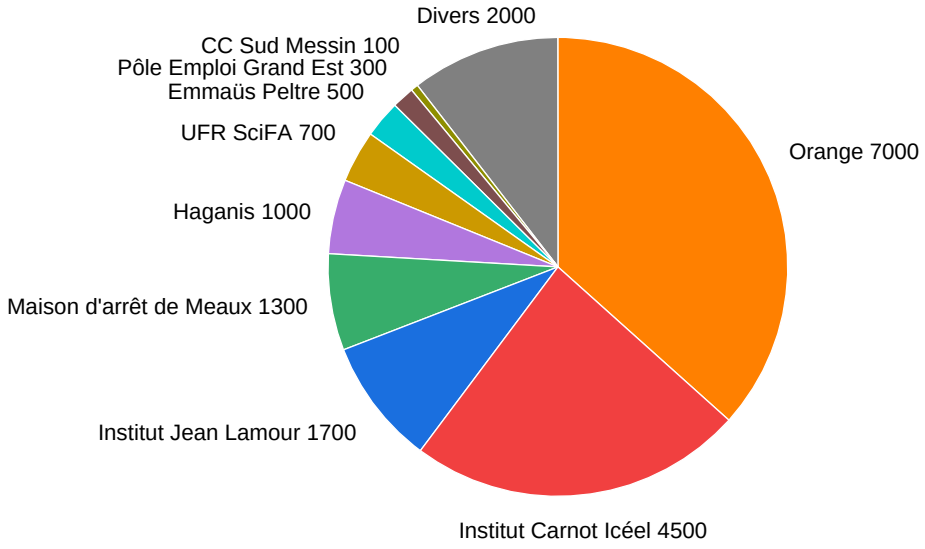
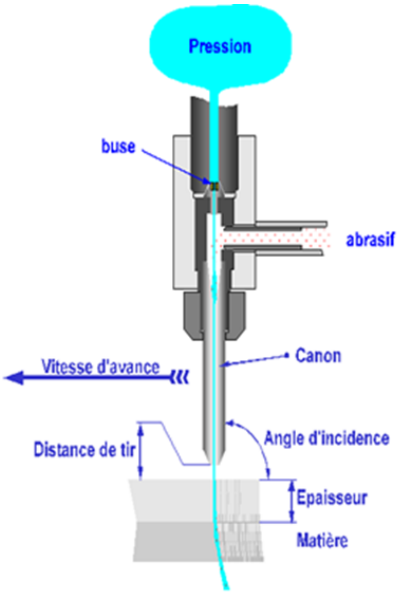


Figure 14 : principaux donateurs de téléphones mobiles et nombre d'appareils fournis

Ces appareils ont été transférés au CRITT-TJFU qui était chargé de la déconstruction des téléphones. Pour cela, ce partenaire a tout d'abord procédé à un tri selon les marques et modèles, puis ouvert manuellement un appareil par modèle pour prendre des mesures et localiser la position exacte de la batterie. Ils ont ainsi pu créer une base de données afin d'automatiser le procédé de déconstruction des téléphones pour en extraire la carte électronique et la batterie.

Les téléphones à découper ont ensuite été placés sur un banc d'essais, qui est un support modulable en fonction de la géométrie du téléphone, puis un robot programmé a effectué la découpe des appareils de sorte à ne pas toucher la batterie. La Figure 15 schématise le procédé de découpe : le robot envoie un jet d'eau sous pression avec un abrasif – du grenat ou du corindon – sur le matériau à découper.



Pression	3600 (bar)
Distance de tir	3 à 5 (mm)
Vitesse d'avance	300 à 1000 (mm/min)
Abrasifs	Grenat – Corindon
Débit d'abrasif	300 (g/min)

Figure 15 : principe et paramètres de la découpe automatisée par la technique jet d'eau [116]

Comme on peut l'observer sur la Figure 16, cette technique de découpe automatisée a permis de séparer les différents constituants du téléphone portable. Les batteries (lithium-ion ou nickel-hydrure métallique) ont été récupérées par l'entreprise Euro Dieuze Industrie, tandis que les cartes électroniques ont été transférées sur la plateforme STEVAL de GeoRessources en vue de leur broyage et de leur enrichissement.

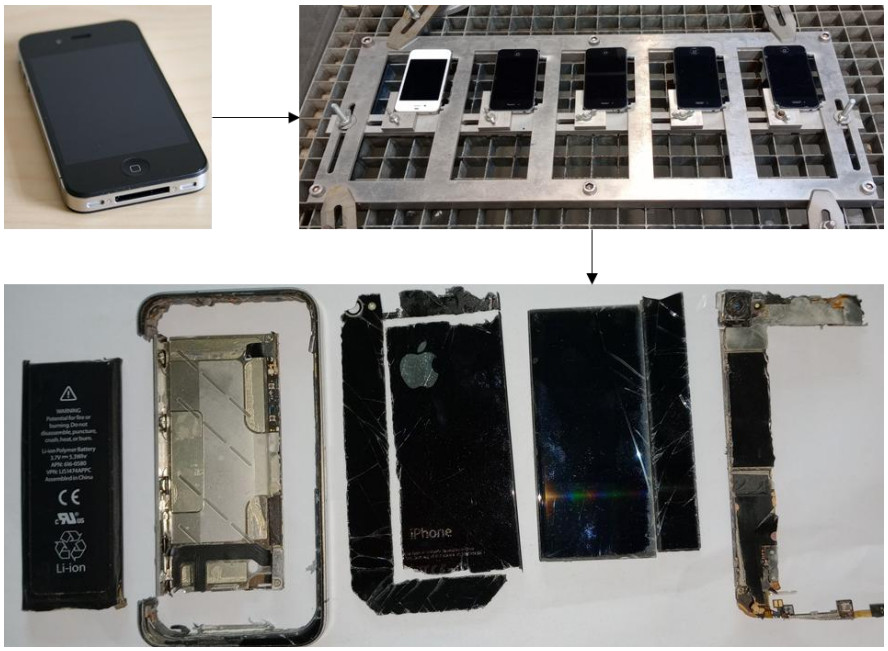


Figure 16 : mise en place des téléphones sur un banc d'essai et résultat de la découpe [116]

Ce deuxième chapitre est consacré à la présentation du procédé de pré-traitement des cartes électroniques effectué par GeoRessources ainsi qu'à la caractérisation de la matière ainsi récupérée.

1. Obtention et caractérisation préliminaires de broyats de cartes électroniques

1.1. Pré-traitement des cartes électroniques

La plateforme STEVAL de GeoRessources est équipée de nombreux appareils servant à la préparation et l'enrichissement de matières premières, généralement d'origine minière. Ces technologies se prêtent également au pré-traitement de déchets issus de la mine urbaine, comme les cartes électroniques. Avec les technologies disponibles sur cette plateforme, un procédé de pré-traitement a été mis en place afin d'obtenir des broyats riches en métaux, en particulier en cuivre, étain, nickel et métaux précieux (argent, or, palladium). Les cartes électroniques utilisées pour ce travail de caractérisation proviennent de 1300 téléphones mobiles donnés par le centre pénitentiaire de Meaux et le synoptique du pré-traitement est illustré sur la Figure 17.

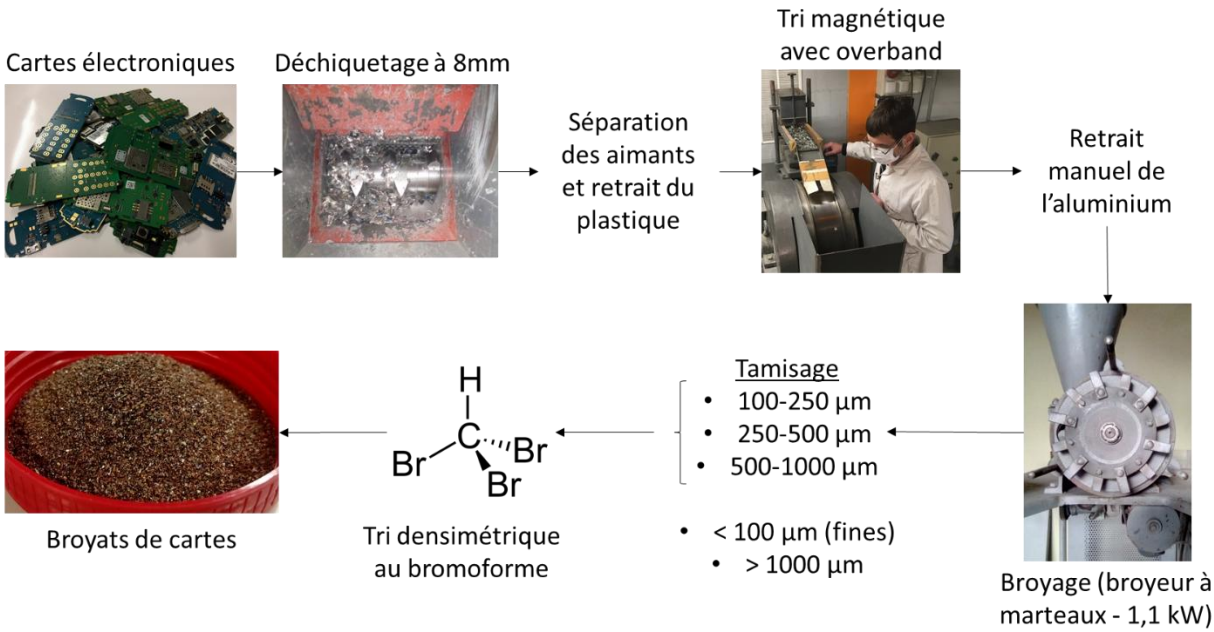


Figure 17 : synoptique du procédé de pré-traitement réalisé par GeoRessources

Une première étape de déchiquetage à 8 mm a été effectuée pour détacher les composants électroniques de la carte et pour fractionner les couches conductrices ou isolantes. Les aimants contenant des terres rares – tels que NdFeB – ont été récupérés en amont grâce à un support métallique, des morceaux de plastique ont été retirés manuellement, le fer par tri magnétique à l'aide d'un overband et l'aluminium par tri manuel. Un premier bilan massique, présenté sur le Tableau XXII, a pu être établi. A partir des 6,44 kilogrammes de cartes

électroniques, près de la moitié (54 %) a pu être récupéré pour subir des étapes supplémentaires de broyage et d'enrichissement.

Tableau XXII : bilan massique à l'issue des premières étapes du pré-traitement

	Masse (g)	Proportion (%)
Brut	6440	100
Aimants et plastiques	879	13,6
Fer	1467	22,8
Aluminium	482	7,5
Matière à traiter	3477	54
Total	6305	98
Pertes	135	2

Broyage des cartes électroniques

Avant de poursuivre l'enrichissement en métaux, il est nécessaire de réduire davantage la taille des particules par une nouvelle étape de broyage. Deux techniques ont été utilisées : le broyage par un broyeur à marteaux (broyeur Raymond) et le broyage par fragmentation à impulsion électrique (technologie Selfrag). Le broyage par le broyeur à marteaux est une technique uniquement mécanique qui consiste à réduire la taille des particules les plus grossières en les concassant.

Le broyage par la technologie Selfrag consiste à appliquer un puissant courant électrique dans la matière immergée dans de l'eau. La différence de conductivité au sein des particules lors des décharges électriques mène à la dislocation de ces particules et donc à la diminution de leur taille. La Figure 18 illustre ce principe de fonctionnement.

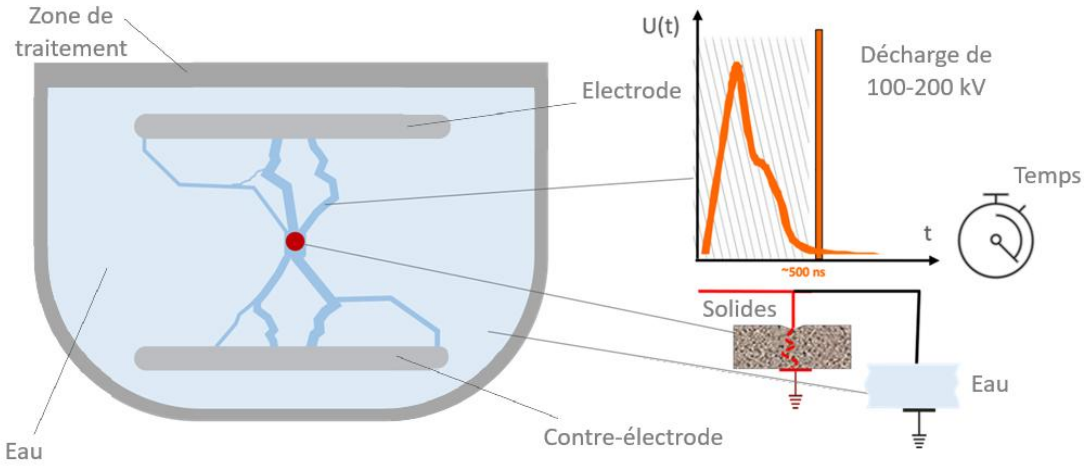


Figure 18 : schéma de fonctionnement de la technique Selfrag, adapté de [117]

Nous avons cependant constaté que la délamination n'était pas assez efficace car les morceaux de résine époxy étaient pour la plupart restés collés aux couches de cuivre et de fibres de verre. Par ailleurs, l'énergie électrique nécessaire pour fragmenter les particules était

trop importante. Forts de ces constats, il a été décidé de ne travailler qu'avec le broyeur à marteaux.

Après cette étape, les broyats ont été triés selon leur taille à l'aide de tamis de différentes granulométries. Ainsi différentes fractions ont été obtenues : les particules dont la taille étaient comprises entre 500 µm et 1 mm, entre 250 et 500 µm, entre 100 et 250 µm et des particules inférieures à 100 microns que l'on qualifie de « fines ». Des broyats de granulométrie supérieure à 1 mm, visibles sur la Figure 19, ont également été obtenus mais n'ont pas été caractérisés car nous avons observé que la résine époxy et le cuivre n'avaient pas été correctement délaminés par le broyeur à marteaux.



Figure 19 : broyats de granulométrie supérieure à 1 mm

Tri densimétrique des broyats

Un tri densimétrique à l'aide de bromoforme (CH_3Br, d = 2,89) a ensuite été effectué sur les fractions de granulométrie comprise entre 100 et 1000 µm afin de séparer les métaux de la résine époxy et des fibres de verre. Les densités des différents éléments ou composants présents dans les circuits électroniques sont recensées dans le Tableau XXIII.

Tableau XXIII : densité des composés chimiques trouvables dans les circuits électroniques

Composés	**Cu**	**Sn**	**Ni**	**Zn**	**Pb**	**Fe**	**Ag**	**Au**
Densité	8,96	7,29	8,9	7,13	11,33	7,87	10,49	19,3
Composés	**$BaSO_4$**	**$BaTiO_3$**	**SiO_2**	**Si**	**Al_2O_3**	**Al**	**Fibre de verre**	**Résine époxy**
Densité	4,5	6,02	2,65	2,33	3,97	2,71	2,4-2,76	1,2-1,3

Suite à ce tri à l'aide de bromoforme, nous avons obtenu deux groupes de fractions densimétriques distincts. D'une part les fractions légères dans lesquelles se concentrent la résine époxy, les fibres de verre et l'aluminium ayant échappé au tri manuel. D'autre part, les fractions lourdes ont été enrichies en métaux mais aussi en céramiques denses comme le titanate de baryum $BaTiO_3$ [118]. La Figure 20 montre l'aspect visuel d'une fraction lourde,

dans laquelle on voit essentiellement du cuivre et d'une fraction légère, où se concentrent des morceaux de résine époxy et de fibres de verre.

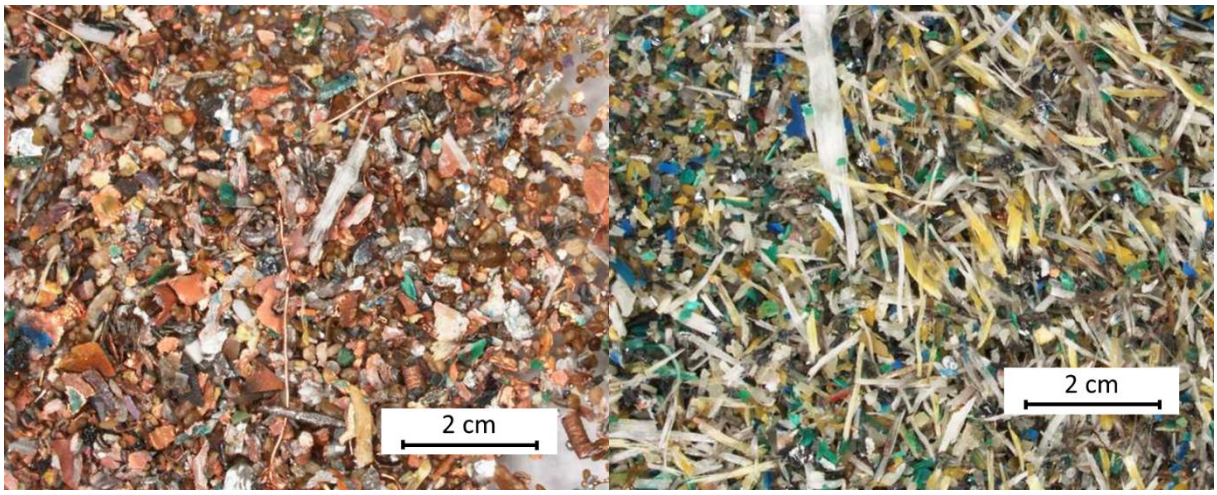


Figure 20 : photographie d'une fraction lourde (à gauche) et d'une fraction légère (à droite)

Il est important de noter que cette étape de tri densimétrique n'a pas pu être effectuée sur la fraction fine car la géométrie et la taille des particules font que la quasi-totalité des broyats flottent à la surface du bromoforme. Il est à noter que cette méthode de tri densimétrique ne peut pas être appliquée à l'échelle industrielle en raison de la toxicité du bromoforme.

Récapitulatif des différentes fractions granulométriques et densimétriques

A l'issue des différentes étapes de tri, plusieurs fractions de granulométries et de densités différentes ont été obtenues et sont listées dans le Tableau XXIV. Y figurent également les codes par lesquelles les fractions sont nommées et leurs masses respectives. La répartition des fractions densimétriques, ainsi que la distribution granulométrique en fonction de la densimétrie ont été calculées et sont présentées dans la Figure 21.

Tableau XXIV : codes et masses des différentes fractions de broyat obtenues

Granulométrie	Densimétrie	Code	Masse (g)	
500-1000 µm	Légère	LEGER-500	394	170
	Lourde	LOURD-500		224
250-500 µm	Légère	LEGER-250	365	207
	Lourde	LOURD-250		158
100-250 µm	Légère	LEGER-100	222	149
	Lourde	LOURD-100		73
< 100 µm	-	FINES	234	
		TOTAL	1215	

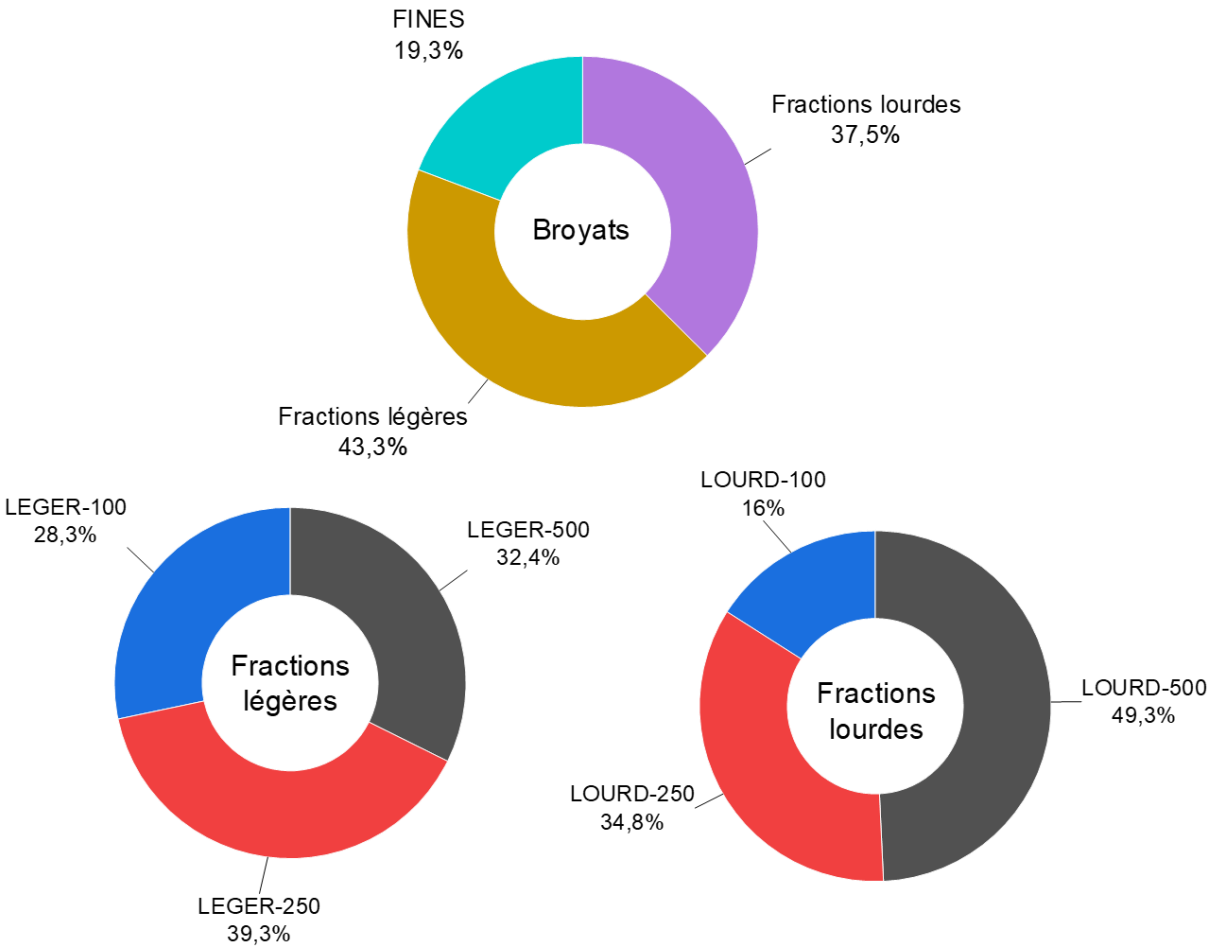


Figure 21 : répartition des fractions densimétriques et distribution des fractions granulométriques en fonction de la densité

1.2. Caractérisations des broyats : matériels et méthodes

Les différentes fractions obtenues lors du pré-traitement ont ensuite été caractérisées par nos soins. Dans cette partie sont décrits le protocole de caractérisation des broyats ainsi que les différentes techniques utilisées.

1.2.1. Homogénéisation des broyats de cartes électroniques

Les différentes fractions de broyats de cartes électroniques ont été fournies dans des sacs plastiques puis ont été transférées dans des pots pouvant contenir entre 200 et 300 grammes de matière. Avant de pouvoir être caractérisés, ces broyats ont tout d'abord été homogénéisés en plaçant les pots dans un mélangeur 3D (TURBULA Type T2F, Willy A. Bachofen AG Maschinenfabrik), qui effectue des mouvements de rotation rapides pendant au moins une demi-journée. L'appareil utilisé est présenté sur la Figure 22.

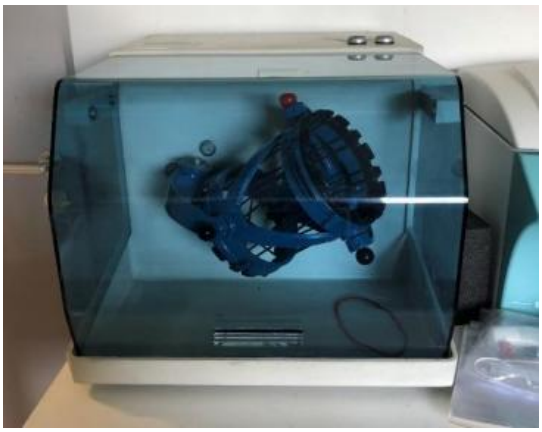


Figure 22 : mélangeur 3D utilisé pour l'homogénéisation des broyats

Des échantillons des différentes fractions ont ensuite été prélevés pour être caractérisés selon quatre techniques : la Spectrométrie de Fluorescence des rayons X (SFX), la spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif – Spectrométrie d'Émission Optique (ICP-OES), l'analyse élémentaire carbone-hydrogène-azote-soufre (CHNS) ainsi que la diffraction des rayons X (DRX).

1.2.2. Protocole de caractérisation des broyats de cartes électroniques

Le procédé complet de caractérisation des broyats de cartes électroniques de téléphones mobiles est présenté sur la Figure 23.

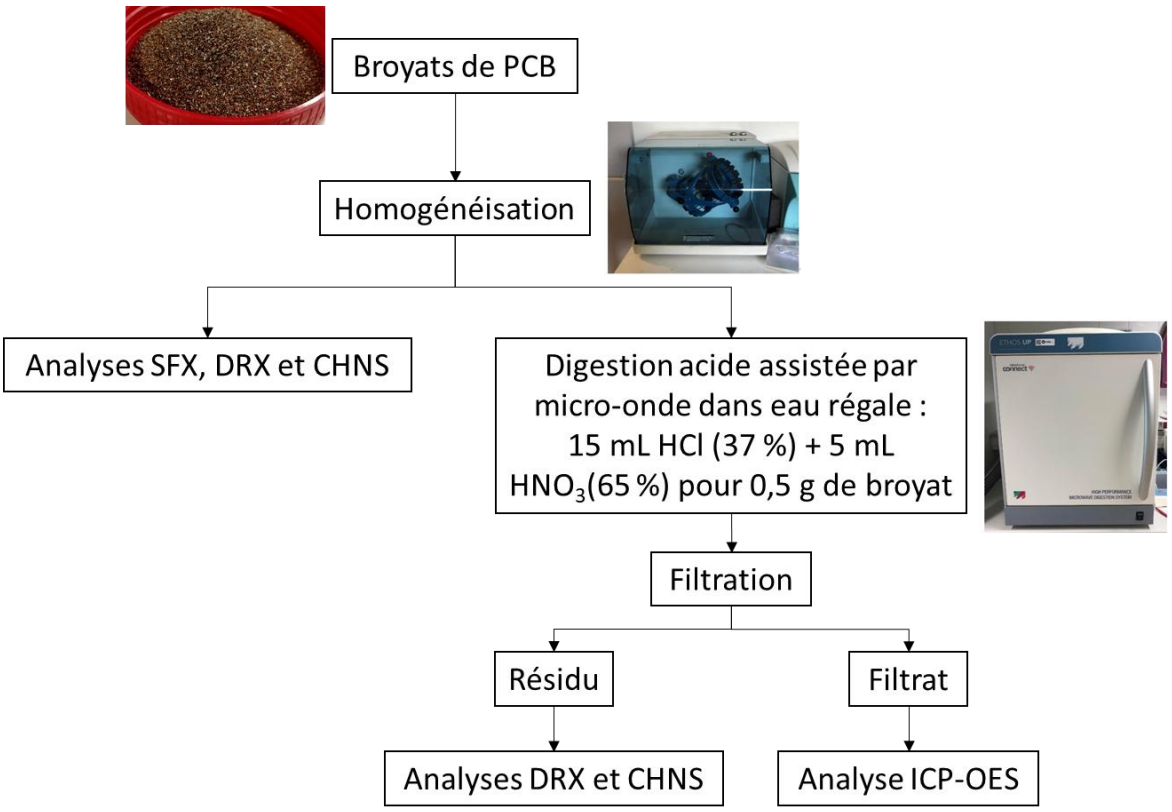


Figure 23 : protocole de caractérisation des broyats de cartes électroniques

Après l'homogénéisation des broyats, une étape de minéralisation a été effectuée dans de l'eau régale, qui est un mélange d'acide chlorhydrique (VWR Chemicals, 37%) et d'acide nitrique (VWR Chemicals, 65%) avec un rapport volumique de 3:1. Pour chaque fraction de broyats, au moins 5 échantillons de 0,5 g ont subi une digestion acide assistée par micro-onde (ETHOS UP High Performance Microwave Digestion System, Milestone) selon le protocole de chauffage de la Figure 24. Ce rapport entre le volume d'eau régale et la masse de broyat a été optimisé lors d'un stage de Master 2 effectué par Tuyen Tran [119] : à l'issu d'une seule étape de minéralisation, la totalité des métaux avaient été lixiviés. Les analyses ICP-OES menées sur les lixiviats d'étapes de minéralisation supplémentaires n'ont pas permis de détecter de métaux résiduels.

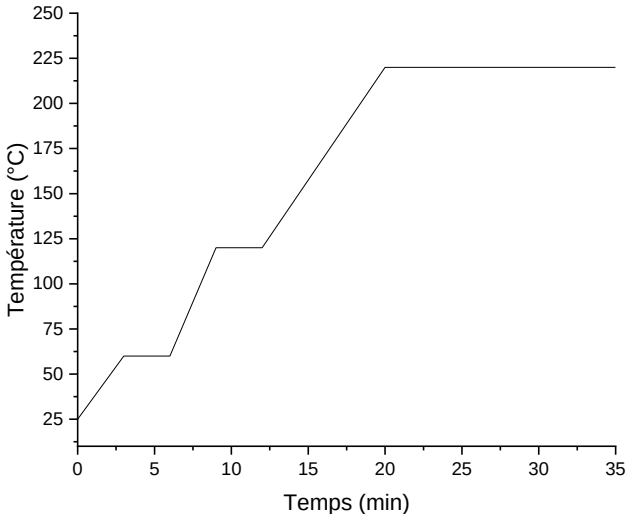


Figure 24 : programme de chauffage lors de la digestion acide

Après l'étape de minéralisation, les échantillons ont été filtrés sur un filtre (0,45 µm, Durapore) pour obtenir un résidu solide et un filtrat. Les résidus ont été rincés puis caractérisés par les techniques DRX et CHNS, tandis que les filtrats ont été dilués dans de l'acide nitrique (2% massique) puis analysés par ICP-OES.

Toutes les fractions reçues – fines, légères et lourdes – ont été caractérisées selon ce même protocole, à l'exception de la fraction LOURD-250 qui n'a été étudiée que par DRX et ICP-OES. Cette fraction avait en effet été intégralement utilisée lors d'un stage de Master 1 [120].

1.2.3. Techniques de caractérisation utilisées

Spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFX)

Un échantillon de chacune des fractions a été prélevé pour être analysé en SFX. Les échantillons de broyats ont été compactés sous forme de pastilles de 2 à 3 grammes sous une pression d'environ 78 MPa à l'aide d'une presse hydraulique de la marque Perkin Elmer. Les

pastilles obtenues avaient un diamètre de 2 cm et une hauteur d'environ 1 cm. Chaque fraction a été analysée une fois par cette technique semi-quantitative car il était juste nécessaire de connaître les espèces en présence et l'ordre de grandeur de leur concentration en vue de la caractérisation par ICP-OES. Pour cette raison, il n'y a pas d'écart-types ou d'intervalles de confiance donnés pour cette technique. L'appareil utilisé au sein du laboratoire est le S8 TIGER de la marque Bruker.

Analyse élémentaire CHNS (Carbone – Hydrogène – Azote – Soufre)

La technique d'analyse CHNS permet d'accéder aux teneurs massiques en carbone, hydrogène, azote et soufre : elle permet ainsi de quantifier la matière organique dans les broyats, en particulier la résine époxy. Plusieurs échantillons de chaque fraction ont été analysés par cette technique avant et après minéralisation. L'appareil utilisé est le CHNS Flash 2000 de Thermo Fisher et 5 prises d'essai de 1 mg ont été effectuées pour chaque fraction étudiée. Les limites de quantification du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et du soufre sont respectivement de 0,63, 0,56, 0,70 et 0,61 µg. L'étalonnage a été réalisé grâce à des échantillons de sulfanilamide ($C_6H_8N_2O_2S$).

Spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

L'ICP-OES est une technique d'analyse élémentaire en solution. Après minéralisation à l'eau régale des échantillons de broyats, les filtrats ont été récupérés et dilués dans de l'acide nitrique pour être analysés. L'instrument de mesure utilisé est un AVIO 200 de la marque PerkinElmer, utilisant le logiciel d'acquisition et de traitement de données Syngistix. Pour chaque élément dosé, une courbe de calibration a tout d'abord été établie en dosant des étalons préparés à partir des solutions commerciales QCS-01-5 et QCS-03-5 (TechLab). Les longueurs d'onde et modes d'analyses des éléments étudiés sont donnés dans l'annexe 1. Lors des mesures, la stabilité de l'intensité du plasma d'argon était surveillée et des points de contrôle régulièrement effectués pour s'assurer qu'il n'y ait pas de dérive au cours du temps. Celle-ci peut provenir de la montée en température, d'un bouchage des tuyaux ou d'une variabilité dans la nébulisation de l'échantillon. Pour s'assurer de la répétabilité des dilutions, des triplicas ont été effectués pour limiter l'erreur due à l'opérateur ou à la micro-seringue utilisée lors de la dilution des échantillons. Les paramètres utilisés lors de l'analyse ICP-OES sont détaillés dans le Tableau XXV.

Tableau XXV : paramètres d'utilisation de l'appareil d'analyse ICP-OES

Débits d'argon			**Débit d'échantillonnage**	**Durée de lavage**	**Puissance du générateur**
Plasma	Auxiliaire	Nébuliseur			
10 $L.min^{-1}$	0,2 $L.min^{-1}$	0,7 $L.min^{-1}$	1 $mL.min^{-1}$	60 s	1500 W

De nombreux échantillons de chaque fraction ont été analysés avec cette technique, ce qui permet de calculer des intervalles de confiance (IC) selon l'équation (1), où σ est l'écart-type

de mesure pour chaque fraction, N est le nombre d'échantillons et $t_{0,05;N-1}$ est la valeur de la loi de Student pour un risque d'erreur de 5%.

$$IC = \sigma * \frac{t_{0,05;N-1}}{\sqrt{N}} \qquad (1)$$

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Contrairement aux techniques précédemment présentées qui ont pour objectif de quantifier des éléments chimiques, l'analyse DRX a pour objectif d'identifier des phases cristallines en présence. L'appareil utilisé était le D8 ADVANCE de la marque Bruker et le logiciel de traitement des diffractogrammes était DIFFRAC.EVA. L'appareil était équipé du détecteur Lynxeyes et avait pour source de rayons X une anode utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre (λ = 1,5408 Å). Lors des analyses, l'angle d'incidence 2θ varie entre 10 et 90° pendant 4 heures afin d'obtenir une bonne résolution des pics de diffraction par rapport au bruit de fond. Pour être analysées par DRX, les échantillons avant et après minéralisation ont été broyées à l'aide d'un mortier en agate, et la surface a été aplanie à l'aide d'une lame en verre.

1.3. Caractérisation des broyats : résultats et discussions

Les différentes fractions obtenues – fines, légères et lourdes – ont été caractérisées à l'aide des techniques précédemment décrites. Pour chacune d'entre elles, les analyses élémentaires et la détermination des phases cristallines ont été compilées. Les éléments présentés dans cette étude sont d'une part ceux qui représentent la majorité de la masse et d'autre part, les métaux susceptibles d'être lixiviés par le mélange H_2O_2/H_2SO_4, ainsi que les métaux précieux.

1.3.1. Caractérisation des broyats de la fraction FINES (< 100 µm)

Analyse élémentaire de la fraction FINES

La fraction FINES a été analysée par SFX, CHNS avant et après minéralisation puis en ICP-OES et les résultats obtenus sont compilés dans le Tableau XXVI. Dans un premier temps, l'analyse SFX a montré que le principal élément dans la fraction FINES est le silicium (23,3 %), provenant des fibres de verre, qui participent à la stabilité structurelle des cartes électroniques. On observe également la présence d'aluminium à hauteur de 6 % et du brome à hauteur de 3 % provenant des retardateurs de flamme, des additifs présents dans la résine époxy des cartes électroniques.

D'après l'analyse ICP-OES, des métaux comme le cuivre, l'étain, le nickel, le plomb, le zinc et le fer étaient présents dans cette fraction à des teneurs comprises entre 0,3 et 5,8 %. La présence de ces métaux dans la fraction la plus fine était peu attendue à cause de leur ductilité [121]. En revanche, on a détecté deux fois moins d'aluminium entre les analyses SFX et ICP-

OES, ce qui peut s'expliquer par la présence à la fois d'aluminium métallique et d'alumine Al_2O_3, cette dernière ne pouvant pas être minéralisée par l'eau régale. Enfin, de l'argent et de l'or ont été détectés à des teneurs d'environ 0,10 %, ce qui est une concentration plus élevée que leurs minerais respectifs. En effet, les minerais d'argent en contiennent moins de 0,05 % [122] et ceux d'or moins de 0,002 % [123].

Tableau XXVI : analyses élémentaires de la fraction FINES par SFX, ICP-OES et CHNS avant/après minéralisation

Eléments	Fraction FINES (< 100 µm)	
	Teneur massique SFX (%)	Teneur massique ICP-OES (%)
Si	23,3	-
Al	6,05	3,01 ± 0,16
Cu	-	5,76 ± 0,16
Br	3,00	-
Sn	-	2,54 ± 0,13
Fe	-	2,29 ± 0,27
Ni	-	0,66 ± 0,04
Zn	-	0,37 ± 0,01
Pb	-	0,28 ± 0,02
Ag	-	0,11 ± 0,04
Au	-	0,10 ± 0,01
	Teneur massique CHNS (%) Avant → après minéralisation	
C	18 ± 9,7 → 0,8 ± 0,2	
H	1,7 ± 0,9 → 0,8 ± 0,3	
N	0,8 ± 0,3 → 0,2 ± 0,3	
S	0,4 ± 0,2 → < LQ	

D'après l'analyse CHNS, le carbone représentait environ 18 % de la masse avant minéralisation et provenait principalement de la résine polymère des cartes électroniques. Après digestion, le carbone ne représente que 0,8 % de la masse, ce qui suggère que la résine époxy a été lixiviée par l'eau régale. L'hydrogène et l'azote étaient présents en quantité bien moindre. Il n'y a plus de soufre après minéralisation.

Une interrogation sur la minéralisation est sa capacité à dissoudre la résine époxy présente dans les cartes électroniques. A partir de broyats de la fraction granulométrique supérieure à 1 mm, un échantillon de 0,5 g de morceaux de résine époxy recouverts de cuivre a été obtenu. Cet échantillon a été minéralisé à l'eau régale, puis les résidus ont été pesés. L'aspect visuel de l'échantillon avant et après minéralisation est visible sur la Figure 25. On a observé la disparition du cuivre et de la résine époxy après la minéralisation et les fibres de verre ont pris une apparence cotonneuse. Une perte en masse de 82,8 % a eu lieu, ce qui confirme que le cuivre et la résine époxy ont bien été minéralisés.

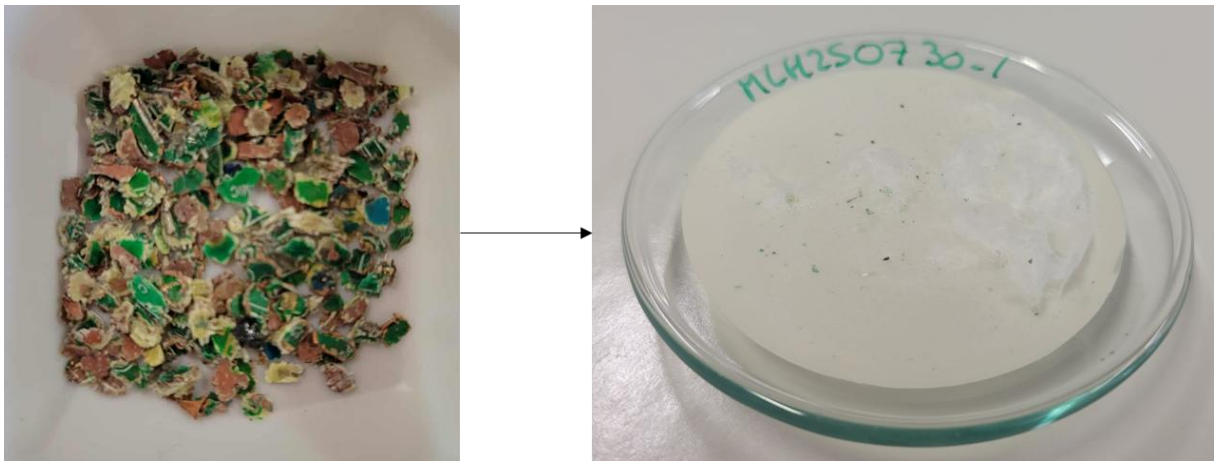


Figure 25 : aspect de l'échantillon composé de résine époxy avant et après minéralisation

Détermination des phases cristallines de la fraction FINES

Les diffractogrammes des échantillons de la fraction FINES avant et après minéralisation sont présentés sur la Figure 26. Avant minéralisation, on observe la présence de pics de diffraction caractéristiques du cuivre et de l'étain, ainsi que d'autres reliés à la silice SiO_2, au silicium et à l'alumine Al_2O_3. Après la digestion acide, les signaux du cuivre et de l'étain ont disparu et les pics liés aux autres phases sont devenus par conséquent plus intenses. L'analyse DRX a permis de montrer que l'aluminium détecté en SFX se présente au moins sous la forme d'oxyde, alors que le silicium est présent à la fois sous forme élémentaire et oxyde. La silice provient des fibres de verre, tandis que l'alumine est un matériau fréquemment utilisé pour la fabrication de condensateurs en raison de ses propriétés d'isolant électrique.

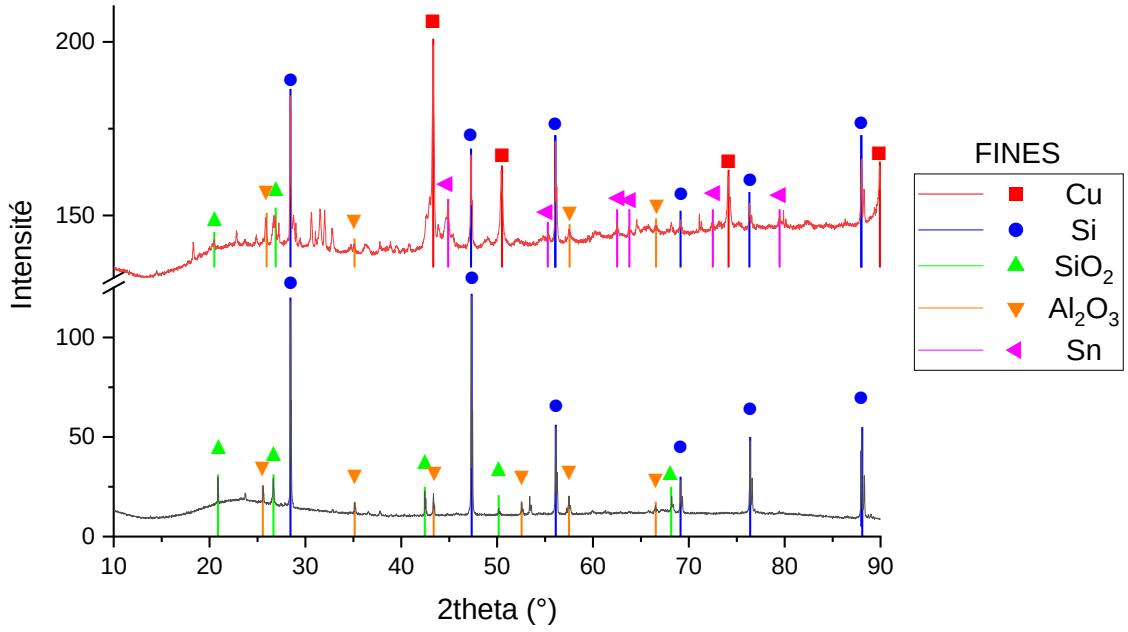


Figure 26 : diffractogramme des rayons X de la fraction fine (en haut : avant minéralisation, en bas : après minéralisation)

Conclusion sur l'analyse de la fraction FINES

Les différentes techniques de caractérisation ont permis de montrer que les broyats de la fraction FINES sont principalement composés de résine polymère, de silicium, de silice et d'alumine. Certains métaux d'intérêt comme le cuivre ou l'étain ont pu être dosés dans des proportions assez faibles, tandis que des métaux précieux ont été détectés à une teneur supérieure à celle des minerais [122, 123].

1.3.2. Caractérisation des broyats des fractions légères

Analyse élémentaire des fractions légères

Les résultats obtenus par l'analyse SFX, ICP-OES et CHNS des fractions LEGER-100, LEGER-250 et LEGER-500 sont compilés dans le Tableau XXVII.

Les compositions obtenues sont très proches de celle de la fraction fine : on retrouve principalement du silicium, de l'aluminium et du brome. On peut noter que la quantité de brome est plus basse dans la fraction LEGER-500 (4 % au lieu de 8 %).

D'après l'analyse ICP-OES, les fractions légères contiennent de faibles teneurs en métaux, à l'exception du cuivre et de l'aluminium, la présence de ce dernier s'expliquant par sa faible densité. Il y a cependant jusqu'à 8,5 % de cuivre dans ces fractions légères, ce qui montre que les étapes de pré-traitement, bien qu'efficaces, n'ont pas permis de séparer intégralement le cuivre des matériaux moins denses comme les polymères ou fibres de verre. Cette teneur en cuivre reste importante. Enfin, d'autres métaux comme l'étain, le nickel, le zinc et le fer ont été retrouvés en faible quantité (0,05 à 0,3 %). De nouveau, des métaux précieux ont été quantifiés à une teneur comprise entre 0,03 et 0,11 %.

L'analyse CHNS des fractions avant minéralisation montre que le carbone représente au moins 22 % de la masse des broyats, ce qui est plus que pour la fraction FINES. Par ailleurs après minéralisation, entre 1,6 et 6,3 % de carbone résiduel a été détecté.

Détermination des phases cristallines dans les fractions légères

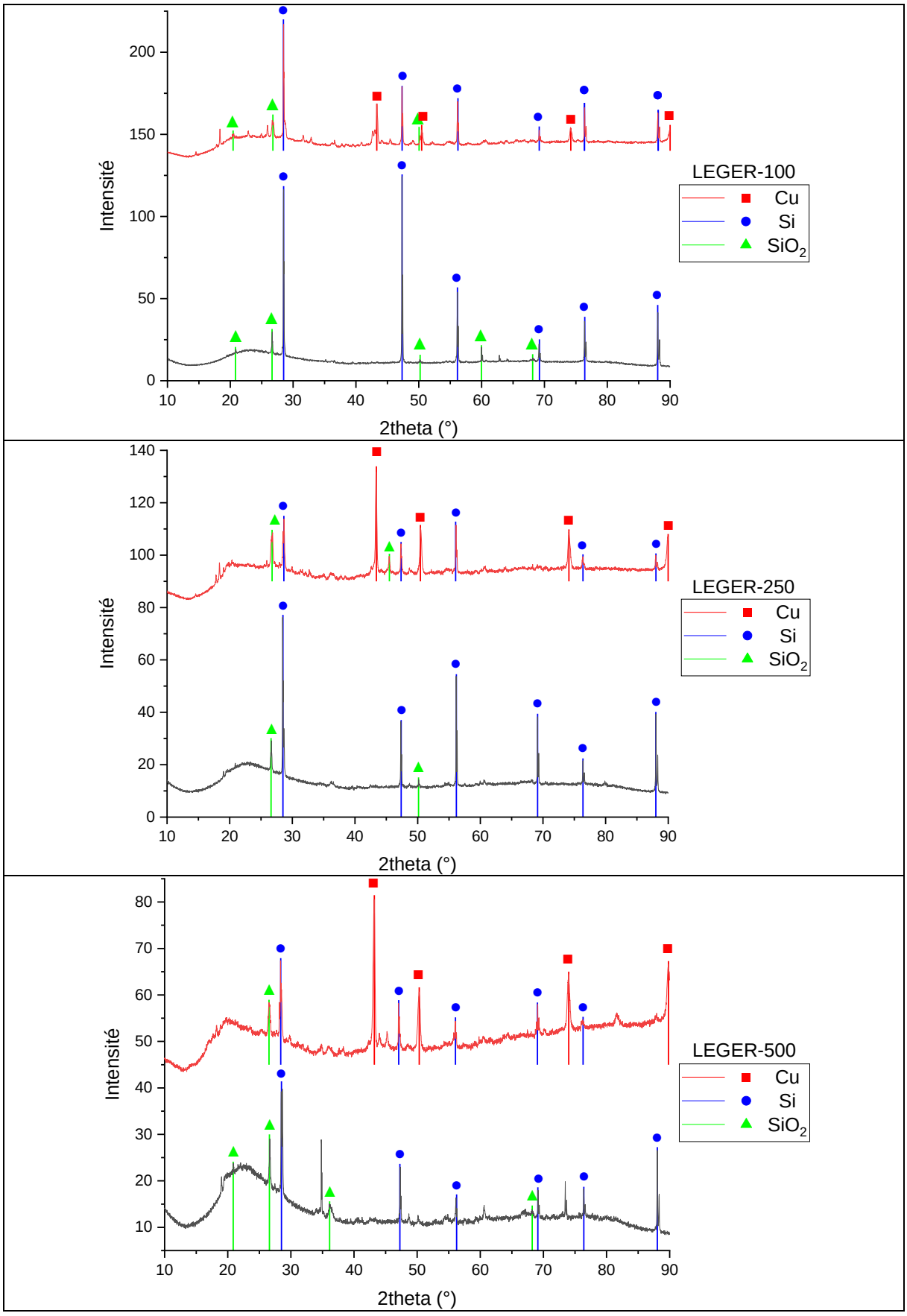
Les différentes fractions légères ont été analysées par DRX avant et après minéralisation à l'eau régale. Les diffractogrammes associés sont présentés dans le Tableau XXVIII. Nous observons que les diffractogrammes pré-minéralisation indiquent la présence de pics de diffraction liés au cuivre mais aussi au silicium et à la silice issus des fibres de verre. Après la minéralisation, les signaux associés au cuivre ont complètement disparu, au profit des pics de la silice et du silicium. Le silicium représente la plus grande part des phases non lixiviées, suivi par la silice des fibres de verre et l'alumine.

On peut également relever un important bruit de fond sur les diffractogrammes, en particulier dans le cas des fractions LEGER-250 et LEGER-500 : ceci s'explique par la présence de phases amorphes.

Tableau XXVII : analyse élémentaire des trois fractions légères par SFX, ICP-OES et CHNS avant/après minéralisation

Eléments	Fraction LEGER-100 (100-250 µm)		Fraction LEGER-250 (250-500 µm)		Fraction LEGER-500 (500-1000 µm)	
	Teneur massique SFX (%)	Teneur massique ICP-OES (%)	Teneur massique SFX (%)	Teneur massique ICP-OES (%)	Teneur massique SFX (%)	Teneur massique ICP-OES (%)
Si	25,70	-	22,00	-	25,40	-
Br	7,70	-	8,49	-	4,26	-
Al	6,61	3,01 ± 0,16	6,31	2,66 ± 0,10	7,34	3,59 ± 0,30
Cu	-	2,74 ± 0,06	-	7,12 ± 0,23	-	8,49 ± 0,38
Fe	-	0,27 ± 0,01	-	0,11 ± 0,01	-	0,18 ± 0,02
Sn	-	0,12 ± 0,01	-	0,11 ± 0,01	-	0,26 ± 0,07
Zn	-	0,06 ± 0,01	-	0,08 ± 0,01	-	0,15 ± 0,01
Ni	-	0,05 ± 0,01	-	0,06 ± 0,01	-	0,12 ± 0,01
Pb	-	0,08 ± 0,01	-	< 0,01	-	< 0,01
Ag	-	0,03 ± 0,01	-	0,05 ± 0,01	-	0,10 ± 0,02
Au	-	0,02 ± 0,01	-	0,06 ± 0,01	-	0,11 ± 0,01
	Teneur massique CHNS (%) Avant → après minéralisation		Teneur massique CHNS (%) Avant → après minéralisation		Teneur massique CHNS (%) Avant → après minéralisation	
C	22,2 ± 2,3 → 1,6 ± 0,2		28,8 ± 8,4 → 4,5 ± 1,1		24,1 ± 5,8 → 6,3 ± 0,5	
H	2,4 ± 0,2 → 0,6 ± 0,1		2,8 ± 1,3 → 0,5 ± 0,1		2,2 ± 0,5 → 0,7 ± 0,1	
N	0,9 ± 0,1 → 0,4 ± 0,2		1,1 ± 0,2 → 0,4 ± 0,3		1,1 ± 0,5 → 0,5 ± 0,1	
S	0,2 ± 0,1 → < LQ		0,1 ± 0,2 → < LQ		0,1 ± 0,2 → < LQ	

Tableau XXVIII : diffractogrammes des fractions légères avant (en rouge) et après (en noir) minéralisation



Répartition des métaux dans les fractions légères

La répartition granulométrique des broyats dans les fractions légères est rappelée sur la Figure 27.

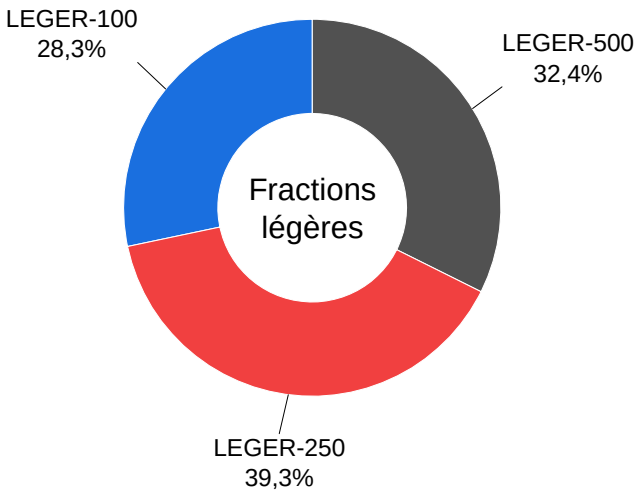


Figure 27 : répartition de la granulométrie au sein des fractions légères de broyats de cartes électroniques

En prenant en compte cette répartition, la composition moyenne des broyats de fraction légère a pu être calculée et est donnée dans le Tableau XXIX. Comme attendu, la proportion en métaux est relativement basse avec de l'aluminium à hauteur de 3 %. Il y a cependant autour de 6 % de cuivre résiduel, ce qui n'est pas négligeable. Près de 90 % de la masse des broyats de fraction légère comprend d'autres matériaux peu denses, dont la résine époxy et les fibres de verre.

Tableau XXIX : composition moyenne des broyats de fraction légère

Métal	Cu	Sn	Ni	Zn	Fe	Al	Pb	Ag	Au	Autres
Teneur massique (%)	6,33	0,16	0,07	0,10	0,18	3,06	0,03	0,06	0,06	89,95

La répartition des métaux au sein des différentes fractions granulométriques a été établie comme on peut le voir sur la Figure 28. On observe que l'on retrouve des métaux comme l'étain, le nickel, le zinc ou les métaux précieux en priorité dans la fraction LEGER-500, ce qui était prévisible car ces métaux sont plus difficiles à broyer [121]. Le cuivre se retrouve préférentiellement dans les fractions LEGER-250 et LEGER-500 (environ 88 % réunies).

En revanche, nous avons pu observer que le plomb se retrouvait très majoritairement (plus de 81 %) dans la fraction LEGER-100, alors que nous nous attendions à en trouver moins dans cette fraction. Par ailleurs, on s'attendait à observer une corrélation avec l'étain car ils se retrouvent ensemble dans les soudures. Il semble également que le fer ait tendance à se retrouver dans les fractions LEGER-100 et LEGER-250. Enfin, on peut noter que la distribution de l'aluminium est plutôt homogène entre les trois fractions légères.

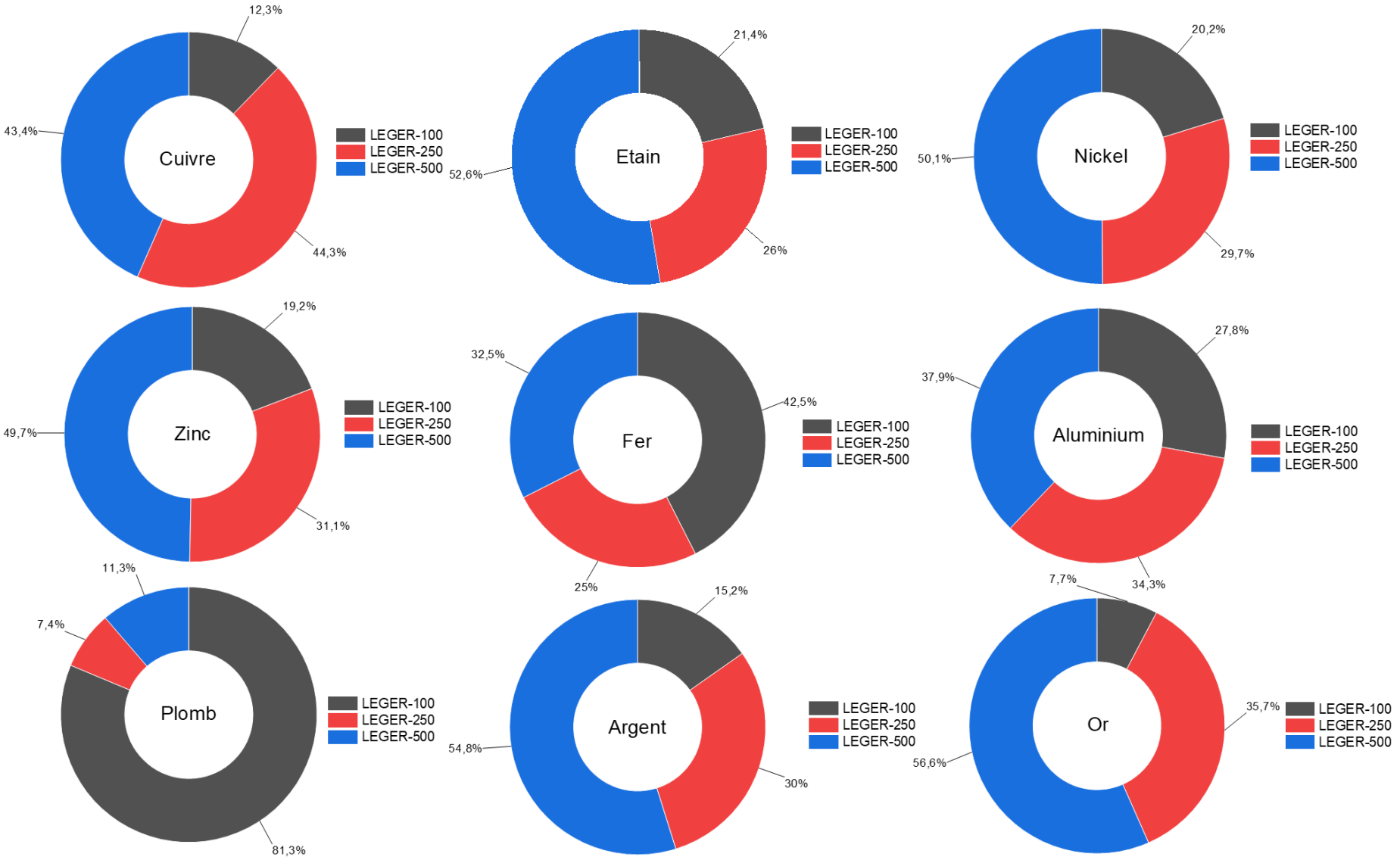


Figure 28 : répartition des principaux métaux au sein des fractions légères

Conclusion sur la caractérisation des fractions légères

La composition des broyats des fractions légères est semblable à celle des broyats issus de la fraction fine. En effet, ces différentes fractions sont surtout composées de résine époxy et de fibres de verre, qui sont des matériaux plus faciles à broyer et moins denses. La proportion en aluminium est également du même ordre de grandeur, autour de 3 %. On a cependant pu observer que la teneur en métaux comme l'étain ou le fer est plus faible dans les fractions légères que dans la fraction fine. La proportion de cuivre dans ces broyats reste néanmoins équivalente (autour de 6 %) car une partie du cuivre adhérant à la résine époxy a été emporté avec les particules les moins denses.

1.3.3. Caractérisation des broyats des fractions lourdes

Analyse élémentaire des fractions lourdes

Les résultats obtenus par l'analyse SFX, ICP-OES et CHNS des fractions LOURD-100, LOURD-250 et LOURD-500 sont compilés dans le Tableau XXX.

Seules les fractions LOURD-100 et LOURD-500 ont pu être analysées par SFX avant l'étape de minéralisation. On observe que les teneurs massiques obtenues ici sont bien différentes de celles trouvées dans la fraction FINES ou dans les fractions légères : les teneurs en silicium (10 % environ), en aluminium (6,2-6,6 %) et en brome (1-1,4 %) sont nettement plus basses.

D'après les analyses ICP-OES des trois fractions lourdes, le cuivre est l'élément majoritaire avec une teneur comprise entre 57 et 68,3 %. La proportion en étain varie beaucoup d'une fraction lourde à l'autre – entre 5,6 et 10,5 % - mais reste suffisamment importante pour en faire le deuxième métal le plus abondant dans les broyats. Le nickel représente près de 2 % de la masse quelle que soit la granulométrie, tandis que les proportions en zinc et fer varient beaucoup. Les teneurs en métaux précieux sont plus faibles que celles obtenues dans les fractions légères mais restent supérieures à celles des minerais.

Les analyses CHNS et après minéralisation montrent que les teneurs massiques de ces quatre éléments sont bien plus basses que dans le cas des fractions légères et FINES, en particulier dans le cas du carbone. Il semblerait aussi qu'il y ait davantage de résine époxy dans la fraction de granulométrie LOURD-500 que dans celle de granulométrie LOURD-100.

Tableau XXX : analyse élémentaire des trois fractions lourdes par SFX, ICP-OES et CHNS avant/après minéralisation

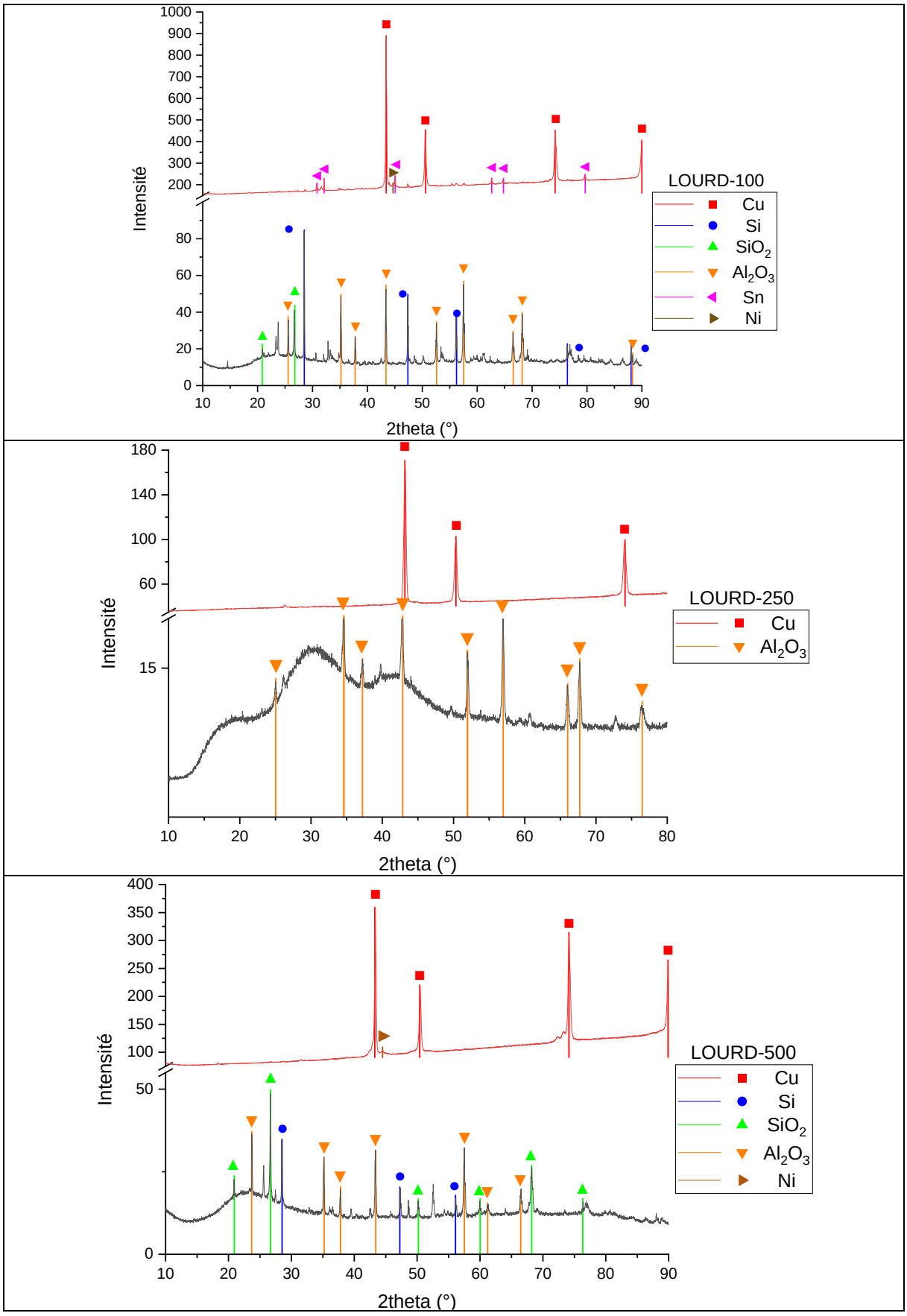
Eléments	Fraction LOURD-100 (100-250 µm)		Fraction LOURD-250 (250-500 µm)		Fraction LOURD-500 (500-1000 µm)	
	Teneur massique SFX (%)	Teneur massique ICP-OES (%)	Teneur massique SFX (%)	Teneur massique ICP-OES (%)	Teneur massique SFX (%)	Teneur massique ICP-OES (%)
Cu	-	61,78 ± 1,49	-	57,09 ± 2,46	-	68,32 ± 2,46
Si	10,70	-	-	-	9,65	-
Al	6,23	0,70 ± 0,06	-	0,48 ± 0,10	6,61	0,67 ± 0,04
Sn	-	10,52 ± 0,82	-	5,56 ± 0,97	-	6,26 ± 0,42
Ni	-	2,46 ± 0,04	-	1,86 ± 0,05	-	2,33 ± 0,14
Br	0,99	-	-	-	1,37	-
Fe	-	1,11 ± 0,07	-	0,29 ± 0,06	-	0,92 ± 0,24
Pb	-	0,70 ± 0,10	-	0,56 ± 0,29	-	0,63 ± 0,25
Zn	-	0,58 ± 0,01	-	0,46 ± 0,01	-	1,70 ± 0,14
Ag	-	0,05 ± 0,01	-	0,04 ± 0,01	-	0,06 % ± 0,01
Au	-	0,10 ± 0,01	-	0,06 ± 0,01	-	0,04 ± 0,01
	Teneur massique CHNS (%) Avant → après minéralisation		Teneur massique CHNS (%) Avant → après minéralisation		Teneur massique CHNS (%) Avant → après minéralisation	
C	6,1 ± 2,2 → 3,3 ± 0,5		-		12,9 ± 4,7 → 8,5 ± 0,5	
H	0,6 ± 0,2 → 0,5 ± 0,3		-		1,2 ± 0,4 → 0,8 ± 0,1	
N	0,5 ± 0,2 → 0,4 ± 0,1		-		0,7 ± 0,2 → 0,7 ± 0,2	
S	0,1 ± 0,2 → < LQ		-		0,1 ± 0,2 → < LQ	

Détermination des phases cristallines présentes dans les fractions lourdes

Les trois fractions lourdes ont été analysées en DRX avant et après l'étape de minéralisation et les diffractogrammes obtenus sont présentés sur le Tableau XXXI. Avant la digestion acide, seuls les pics de diffraction du cuivre et de l'étain ressortent nettement. La présence substantielle de nickel est à relativiser car un seul pic de diffraction a pu être identifié pour les fractions LOURD-100 et LOURD-500. Il apparait clairement que le cuivre métallique est la principale phase en présence dans ces broyats de fractions lourdes. Les signaux de ces métaux ont disparu après minéralisation en laissant place à ceux de la silice, du silicium et de l'alumine.

Le diffractogramme de la fraction LOURD-250 est très différent des autres fractions lourdes : le bruit de fond est plus important et moins de phases différentes ont pu être identifiées. Avant minéralisation, seuls les pics de diffraction associés au cuivre ont été détectés et seul l'alumine a pu être identifiée dans le diffractogramme des résidus de lixiviation. On a également observé une forte diminution de l'intensité des pics de diffraction pour l'analyse de cette fraction.

Tableau XXXI : diffractogrammes des fractions lourdes avant (en rouge) et après (en noir) minéralisation



Répartition des métaux dans les fractions lourdes

La Figure 29 rappelle la répartition granulométrique des broyats dans les fractions lourdes.

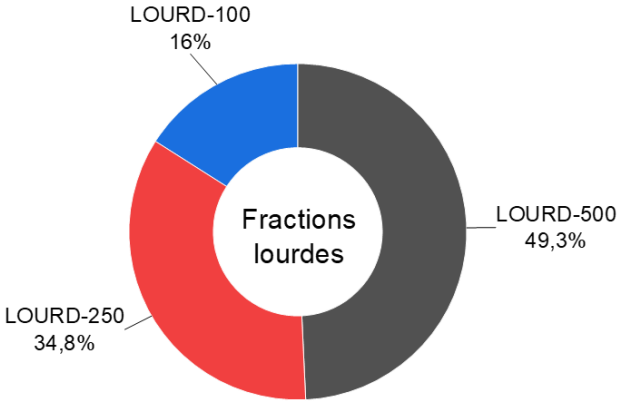


Figure 29 : répartition de la granulométrie au sein des fractions lourdes de broyats de cartes électroniques

On observe tout d'abord que près de la moitié des broyats se retrouvent dans la fraction LOURD-500. En prenant en compte cette répartition, la composition moyenne des broyats de fraction lourde est donnée dans le Tableau XXXII.

Tableau XXXII : composition moyenne des broyats de fraction lourde

Métal	Cu	Sn	Ni	Zn	Fe	Al	Pb	Ag	Au	Autres
Teneur massique (%)	63,37	6,70	2,18	1,09	0,73	0,61	0,62	0,05	0,06	24,60

La distribution des métaux au sein des trois fractions granulométriques est indiquée dans la Figure 30. La fraction LOURD-500 représentant près de la moitié de la masse des broyats, il est normal d'y observer une répartition similaire des différents métaux. Ce comportement est observable pour la plupart des métaux présentés, à l'exception du zinc, du fer et de l'or.

En effet, dans le cas du fer et du plomb une répartition largement préférentielle vers la fraction LOURD-500 est constatée : ces deux métaux se retrouvent à plus de 75 % dans cette fraction granulométrique.

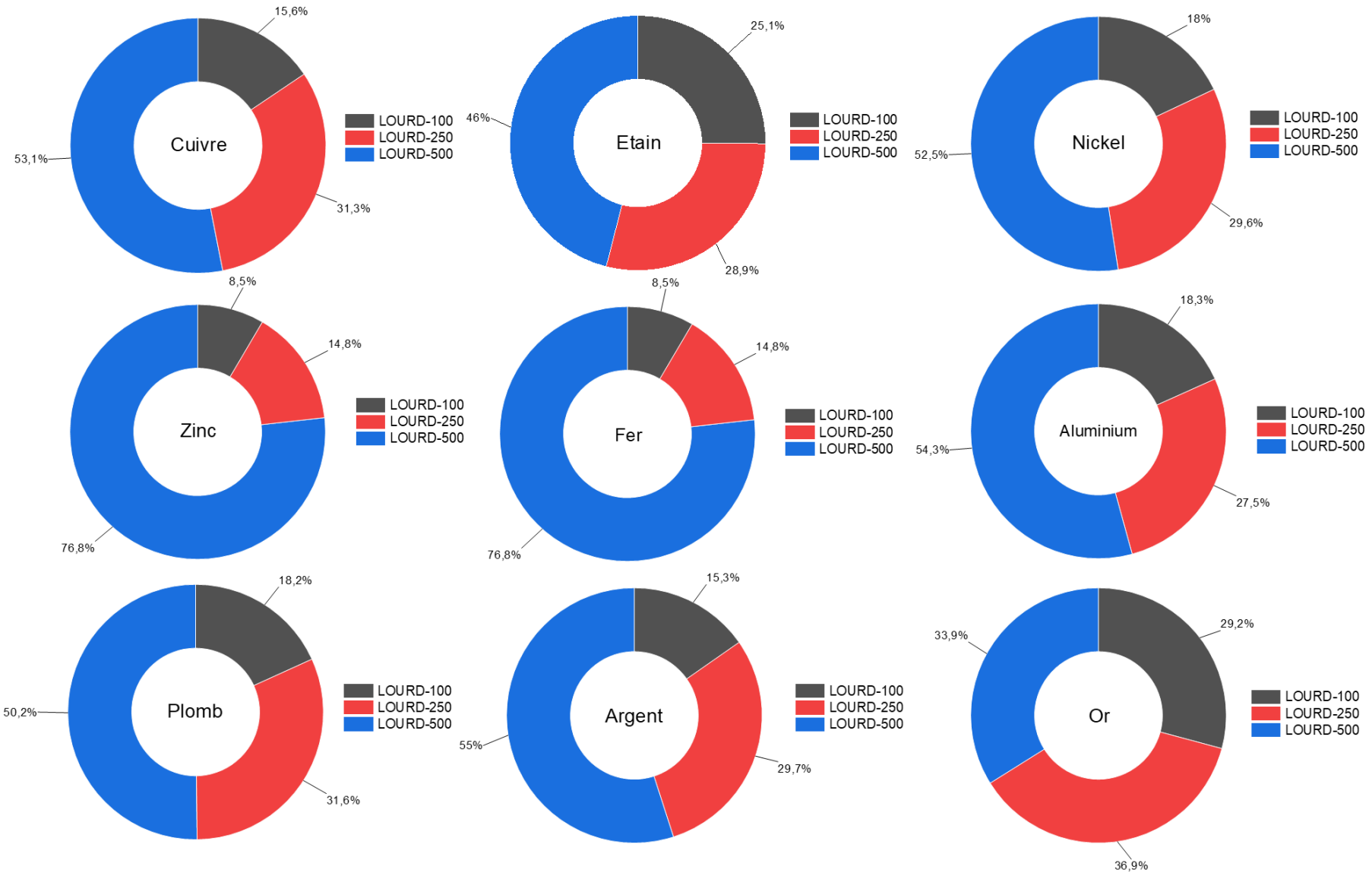


Figure 30 : répartition des principaux métaux au sein des fractions lourdes

Conclusion sur la caractérisation des fractions lourdes

Les fractions lourdes sont composées à plus de 75 % de métaux, en particulier de cuivre qui représente plus de la moitié de la masse des broyats. Selon la granulométrie, l'étain représente entre 5 et 10 % de la masse, ce qui en fait le second métal le plus présent dans ces fractions. D'autres métaux comme le nickel ou les métaux précieux sont également présents dans une proportion moindre mais doivent être récupérées compte tenu de leur valeur économique. Les teneurs en résine époxy et en fibres de verre sont bien inférieures à celles observées dans la fraction fine ou dans les fractions légères.

1.4. Répartition des principaux métaux au sein des fractions lourdes, légères et fines

Enfin, il a été possible de déterminer dans quelles fractions – lourdes, légères ou fines – se retrouvaient les principaux métaux étudiés. La répartition de ces métaux entre les différentes fractions est présentée dans le Tableau XXXIII. On observe que la majorité (> 75 %) du cuivre, de l'étain, du nickel, du zinc et du plomb ont bien été concentrés dans les fractions lourdes. L'aluminium se trouve à plus de 60 % dans les fractions légères, tandis que le fer est principalement présent dans les fines (< 100 µm). Néanmoins, on constate que les métaux précieux comme l'argent et l'or se sont répartis entre les différentes fractions de manière quasi-homogène.

Si les fractions lourdes sont les plus intéressantes à utiliser dans le cadre d'un procédé hydrométallurgique de récupération du cuivre et de l'étain, les fractions légères et fines doivent être conservées car elles contiennent la majorité des métaux précieux.

Tableau XXXIII : répartition des métaux entre les fractions lourdes, légères et fines

Métaux	Cu	Sn	Ni	Zn	Fe	Al	Pb	Ag	Au
Proportion dans les fractions lourdes (%)	86,2	82,3	84,2	78,8	35,3	10,8	78,5	29,7	31,8
Proportion dans les fractions légères (%)	9,9	2,3	3,3	8	10,1	62,9	3,9	39,2	40,5
Proportion dans la fraction FINES (%)	3,9	15,4	12,5	13,2	54,6	26,3	17,6	31,1	27,7

On peut également ajouter à cette conclusion que le palladium n'a pas été détecté dans les différentes fractions étudiées, alors qu'il s'agit d'un métal usuellement utilisé dans les cartes électroniques. Sous forme de revêtement, il protège le nickel et le cuivre de l'oxydation [124]. Il est également employé dans certains condensateurs en céramique [125].

Conclusion sur la caractérisation préliminaire des broyats

La caractérisation poussée des différents lots de broyats a permis d'établir la répartition des métaux et autres matériaux en fonction de la granulométrie et de la densité des différentes fractions. Il a été observé que la fraction contenant les particules les plus fines (< 100 µm) et les fractions de densité faible ont une composition proche. C'est dans ces fractions que se trouve la plus grande partie de la résine époxy, du silicium et des fibres et de verre. Une proportion faible de métaux comme le cuivre a également été déterminée dans ces fractions, ce qui peut s'expliquer, dans le cas des fractions légères, par la densité apparente de certains morceaux de cartes électroniques. Avec une teneur massique en cuivre inférieure à 10 %, ces fractions n'ont pas été utilisées pour le développement du procédé hydrométallurgique visant à récupérer le cuivre et l'étain. Cependant, ces broyats restent une source secondaire de métaux précieux très intéressante et feront l'objet d'une étude ultérieure.

L'analyse des fractions lourdes a permis de quantifier les métaux. Ces fractions sont riches en métaux d'intérêt et pauvres en matériaux tels que la résine époxy et les fibres de verre et sont donc les plus à même d'être utilisées pour le développement du procédé. Le cuivre et l'étain représentent près de 70 % de la masse quelle que soit la granulométrie des broyats. Il a été décidé de travailler avec des broyats de cartes de granulométrie inférieure à 500 µm pour le développement du procédé.

2. Obtention et caractérisation de lots supplémentaires de broyats de cartes électroniques

Afin de mettre au point le procédé hydrométallurgique, des quantités importantes de broyats sont nécessaires : c'est pourquoi nous avons demandé à GeoRessources de nous fournir davantage de broyats. Des lots supplémentaires, provenant de cartes électroniques d'iPhone ou de téléphones de modèles divers et variés, nous ont ainsi été fournis. Dans cette partie du chapitre sont présentés le pré-traitement effectué pour obtenir ces lots de broyats, puis leur caractérisation élémentaire.

2.1. Pré-traitement des cartes électroniques

Les cartes électroniques des appareils iPhone ont subi le même pré-traitement que les cartes issues des téléphones en provenance du centre pénitencier de Meaux. En revanche, les cartes électroniques issues de téléphones de modèles différents ont été traitées selon un protocole légèrement modifié, présenté sur la Figure 31. Après des étapes de déchiquetage, de tri magnétique, de retrait manuel de l'aluminium et de broyage, les particules ont été tamisées afin de conserver des broyats de granulométrie inférieure à 500 µm. L'étape de tri densimétrique avec du bromoforme a été remplacée par un tri sur table à secousses, qui est employé à l'échelle industrielle dans le domaine de l'exploitation minière.

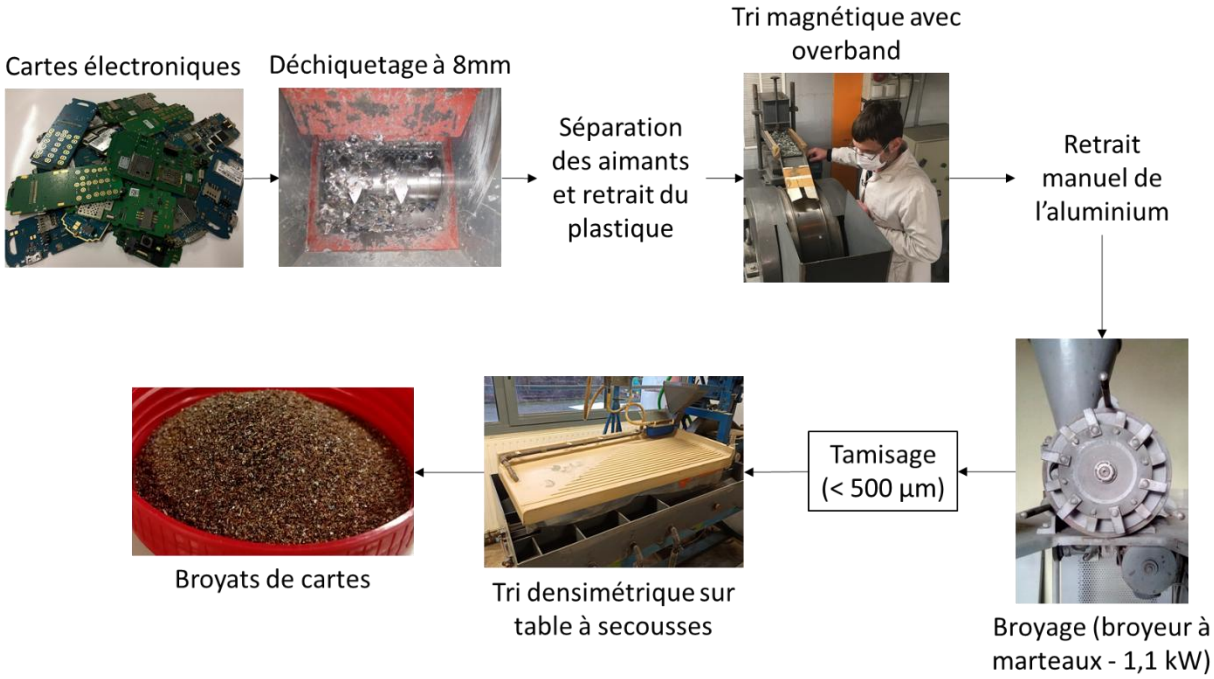


Figure 31 : pré-traitement subi par les cartes électroniques de différents modèles de téléphone

Une table à secousses fonctionne selon le principe suivant : de l'eau est injectée le long de la table – emportant les particules les plus légères – tandis que des vibrations sont appliquées à toute la table. Ces secousses provoquent une force perpendiculaire au courant d'eau, ce qui va entraîner les particules plus lourdes à l'extrémité opposée de la trémie d'alimentation en broyats. Ainsi, les broyats tombent de la table à secousses selon un gradient de densité : la fraction légère plus proche de la trémie d'alimentation et une fraction lourde de l'autre côté tel qu'indiqué sur la Figure 32. Les flèches rouges indiquent la trajectoire empruntée par les particules les plus denses, tandis que les flèches bleues indiquent celle des particules les plus légères.

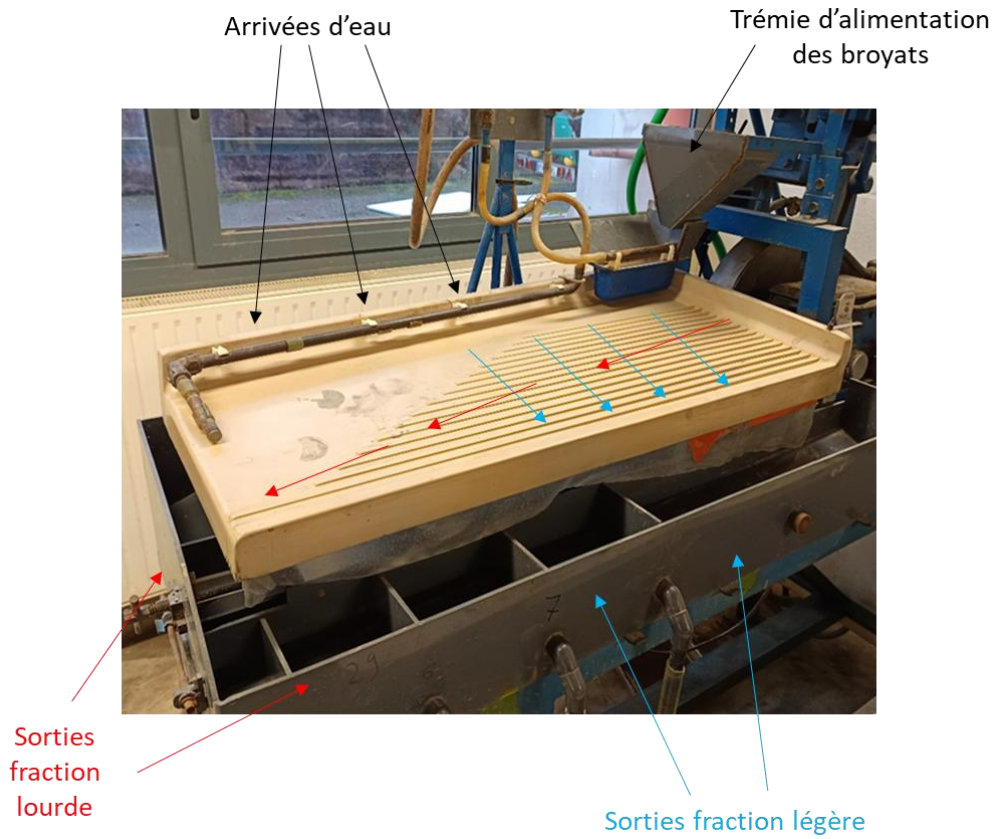


Figure 32 : entrées et sorties de la table à secousses par la plateforme STEVAL

Les deux lots de broyats de cartes électroniques d'iPhone (IPHONE#1 et IPHONE#2) avaient une granulométrie de 100-500 µm et les deux autres lots de 280-500 µm (VARIES-280) et 100-280 µm (VARIES-100). La différence entre les lots IPHONE#1 et IPHONE#2 est la date du pré-traitement : GeoRessources avait déjà reçu et traité un lot de cartes électroniques d'iPhone (IPHONE#1), puis un second quelques mois plus tard (IPHONE#2).

2.2. Protocole de caractérisation

Les deux lots issus de téléphones de modèles variés ont été reçus dans des sacs de plus d'un kilogramme chacun et devaient être divisés de façon homogène avant de pouvoir les faire entrer dans le mélangeur 3D. Ainsi, une étape de quartage a été effectuée pour obtenir plusieurs pots équivalents. Cette étape, illustrée sur la Figure 33, consiste dans un premier temps à vider le sac de broyats dans un bac, à mélanger manuellement puis à rassembler la matière afin de former un cône. Celui-ci est découpé en quartiers équivalents, les parties I et III (diagonale haut-droit vers bas-gauche) sont conservées et les parties II et IV sont remises dans le sac. Les quartiers restants sont de nouveau mélangés, un autre cône est formé, coupé en quatre parties égales, puis les quartiers de la diagonale opposée (haut-gauche vers bas-droite) sont conservés. Ces étapes sont répétées jusqu'à obtenir plusieurs pots de broyats, de composition homogène. Les deux lots issus du broyage de cartes électroniques d'iPhone ont été directement mis en pots.

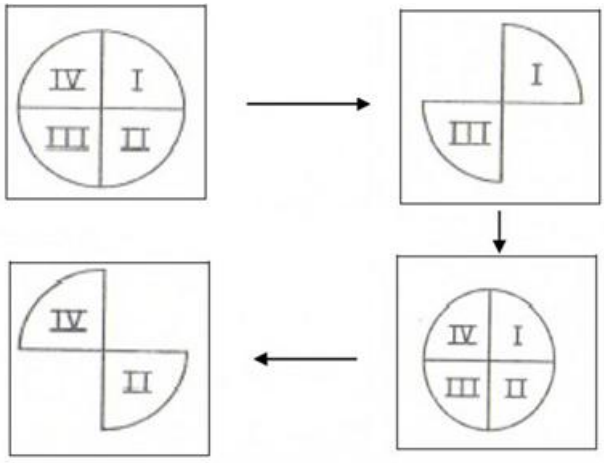


Figure 33 : procédure suivie lors du quartage, adaptée de [126]

Les différents pots obtenus ont ensuite été homogénéisés dans le mélangeur 3D, puis 5 échantillons de 0,5 g ont été prélevés pour subir une digestion acide assistée par micro-onde, selon le même protocole utilisé lors de la caractérisation des lots précédents.

2.3. Résultats et discussions

Les analyses ICP-OES des quatre lots supplémentaires sont compilées dans le Tableau XXXIV. On observe dans un premier temps que la composition des deux lots de broyats d'iPhone est assez différente de celles des lots VARIES-100 et VARIES-280. Ces derniers sont en effet plus riches en cuivre ($\simeq$ 70 % vs 55 %), en zinc (1,6 % vs 0,25-0,5 %), plomb (0,8-0,9 % vs < 0,1 %) et en métaux précieux. Par ailleurs, contrairement au broyats étudiés précédemment et aux lots d'iPhone, du palladium a pu être détecté et quantifié à hauteur de 0,05 %, ce qui est bien plus que dans les minerais naturels (< 0,0015 %) [127]. Les lots IPHONE#1 et IPHONE#2 sont plus riches en fer (1,2-1,8 % vs 0,9-1,1 %) et en aluminium (0,7-1,25 % vs 0,2-0,35 %). Ces résultats confirment la différence de composition des cartes électroniques selon la marque ou le modèle du téléphone portable mais également la génération.

On peut également observer que les teneurs en étain varient beaucoup entre les lots IPHONE#1 et IPHONE#2 ainsi qu'entre les lots VARIES-100 et VARIES-280. Ce métal reste néanmoins le deuxième métal le plus abondant dans les broyats après le cuivre. Une forte variation du taux de nickel a aussi été observée entre les deux lots de broyats d'iPhone.

Tableau XXXIV : analyses ICP-OES des lots de broyats supplémentaires

Métal	IPHONE#1 (100-500 µm)	IPHONE#2 (100-500 µm)	VARIES-100 (100-280 µm)	VARIES-280 (280-500 µm)
Cu	55,10 ± 2,14 %	54,61 ± 2,75%	72,96 ± 0,70	69,31 ± 2,44 %
Sn	6,29 ± 0,69 %	15,11 ± 1,57 %	8,70 ± 0,45	12,23 ± 1,43 %
Ni	1,60 ± 0,08 %	3,31 ± 0,28 %	2,59 ± 0,07	2,58 ± 0,20 %
Al	1,25 ± 0,09 %	0,71 ± 0,08 %	0,35 ± 0,01	0,21 ± 0,01 %
Fe	1,22 ± 0,03 %	1,79 ± 0,39 %	1,07 ± 0,16	0,93 ± 0,28 %
Zn	0,25 ± 0,02 %	0,48 ± 0,11 %	1,61 ± 0,15	1,58 ± 0,52 %
Pb	0,04 ± 0,02 %	0,09 ± 0,02 %	0,79 ± 0,08	0,94 ± 0,23 %
Ag	0,05 ± 0,02 %	0,05 ± 0,02 %	0,14 ± 0,06	0,18 ± 0,04 %
Au	0,10 ± 0,01 %	0,15 ± 0,02 %	0,18 ± 0,04	0,09 ± 0,01 %
Pd	Non détecté	Non détecté	0,05 ± 0,01 %	0,05 ± 0,01 %

L'analyse des lots VARIES-100 et VARIES-280 révèle des teneurs en cuivre, étain, nickel, zinc et métaux précieux plus élevées que celles observées jusqu'à maintenant. A eux deux, le cuivre et l'étain représentent près de 80 % de la masse des broyats. Par ailleurs, nous avons finalement pu détecter du palladium dans ces broyats.

Ces broyats sont donc plus riches en cuivre et en étain que ceux issus des téléphones iPhone, ceux en provenance du centre pénitencier de Meaux ou encore ceux étudiés dans la littérature scientifique. Les auteurs ayant travaillé sur la caractérisation des cartes électroniques de téléphones avaient en effet trouvé entre 20 et 45 % de cuivre et entre 1 et 6,3 % d'étain [2-12, 35].

Conclusion sur la caractérisation des lots de broyats supplémentaires

L'analyse des lots de broyats supplémentaires de granulométrie 100-500 µm a confirmé les tendances observées lors de la caractérisation des différentes fractions analysées précédemment. Le cuivre, l'étain et les métaux précieux constituent plus de 70 % de la masse des broyats, tandis que la part de résine époxy et de fibres de verre est faible, ce qui fait de ces broyats une matière intéressante pour développer le procédé hydrométallurgique de récupération des métaux. Les résultats obtenus ont également montré qu'il y avait une hétérogénéité de la composition des broyats selon leur provenance.

Conclusion du chapitre 2

Dans ce chapitre ont été présentés le protocole de désassemblage des téléphones mobiles, les étapes de pré-traitement, puis la caractérisation de broyats de cartes électroniques.

Après la collecte de plus de 19000 téléphones mobiles de marques et de générations différentes, un procédé de déconstruction automatisée des téléphones a été mis au point par le CRITT-TJFU afin de séparer boîtiers, écrans, batteries et cartes électroniques. Les cartes électroniques ont ensuite été transférées à la plateforme STEVAL du laboratoire GeoRessources afin d'y subir un pré-traitement pour obtenir des broyats enrichis en métaux. Après une étape de broyage, différentes fractions granulométriques ont été obtenues, puis celles dont la plage granulométrique était comprise entre 100 et 1000 µm ont été triées selon leur densité. Après flottaison sur du bromoforme, des fractions légères et lourdes ont été obtenues.

Les broyats ainsi obtenus ont été analysés selon différentes techniques de caractérisation comme la spectrométrie de fluorescence des rayons X, l'analyse ICP-OES, l'analyse CHNS et la diffraction des rayons X. La caractérisation des différentes fractions a montré que la résine époxy et les fibres de verre se retrouvaient dans les fractions légères et la fraction fine (< 100 µm) et que le cuivre et l'étain se concentraient dans les fractions lourdes.

Des lots de broyats supplémentaires ont été fournis par GeoRessources pour être utilisés dans le cadre du développement du procédé hydrométallurgique visant à récupérer le cuivre et l'étain dans les cartes électroniques. L'analyse élémentaire de ces lots a mis en évidence une variabilité dans la composition des broyats selon le modèle et l'origine des téléphones portables. Il a été choisi de travailler avec des broyats de cartes électroniques de granulométrie comprise entre 100 et 500 µm car il n'y a pas de distribution préférentielle des métaux au sein des fractions lourdes. De plus, une telle plage de granulométrie devrait favoriser la cinétique de lixiviation.

Chapitre 3 : étude de la lixiviation conjointe du cuivre et de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4

Dans le chapitre bibliographique ont été présentés différents réactifs et protocoles étudiés dans la littérature dans le but de lixivier certains métaux présents dans les cartes électroniques. Parmi ces réactifs figurent des acides minéraux, des acides organiques, des bases, des agents complexants, des liquides ioniques ou encore des bactéries. L'acide sulfurique employé seul ne permet pas de lixivier le cuivre mais l'ajout d'oxydants tels que l'oxygène ont permis d'atteindre des rendements de lixiviation du cuivre supérieurs à 94 % [79-85] mais cela nécessite d'opérer sous pression d'oxygène ou avec bullage. Certains auteurs ont travaillé avec le mélange H_2O_2/H_2SO_4 et ont obtenu des rendements de lixiviation du cuivre compris entre 75,7 % et 98 % mais ne donnent pas de résultats sur la dissolution de l'étain. Les résultats de ces différents travaux sont donnés dans le Tableau XXXV.

Tableau XXXV : résultats obtenus dans différentes études sur la lixiviation de cartes électroniques par le mélange H_2O_2/H_2SO_4

Matière traitée	**Conditions opératoires**	**Rendement de lixiviation du cuivre (%)**	**Réf.**
PCB broyés à 2-4 mm Cu : 22,0 % Sn : 0,68 %	$[H_2SO_4]$ = 1,2 mol.L^{-1} 10 %vol de H_2O_2 50 °C, 4 h, 10 mL.g^{-1}	75,7	[67]
PCB broyés à 2 mm Cu : 24,09 %	$[H_2SO_4]$ = 1,5 mol.L^{-1} H_2O_2 (30 %) = 60 mL.h^{-1} 75 °C, 1 h, 10 mL.g^{-1}	98	[88]
PCB découpés à 5-7 mm Cu : 20,12 % Sn : 3,27 %	$[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} 15 % H_2O_2 Pression (O_2) = 20 bars 150 °C, 1 h 30, 33 mL.g^{-1}	97	[89]
PCB broyés à 8 mm Cu : 25,30 % Sn : 0,33 %	100 mL de H_2SO_4 15%mass. 10 mL 30 % H_2O_2 23 °C, 3 h, 10 mL.g^{-1}	96	[86]
PCB broyés à 2 mm Cu : 31,95 % Sn : 1,78 %	H_2SO_4 = 2 mol.L^{-1} 15%vol H_2O_2 (30 %) 35 °C, 3 h, 20 mL.g^{-1}	81,3	[87]

D'autres auteurs ont également utilisé le mélange H_2O_2/H_2SO_4 mais dans des procédés multi-étapes, afin de maximiser davantage les rendements de lixiviation du cuivre. Ces procédés ont certes nécessité une plus grande quantité d'oxydant, mais ont permis de lixivier jusqu'à 100 % du cuivre 60 % de l'étain. Un résumé des résultats obtenus par ces auteurs est donné dans le Tableau XXXVI.

Tableau XXXVI : résultats obtenus dans différents travaux sur la lixiviation de cartes électroniques par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 dans des procédés multi-étapes

Matière traitée	Conditions opératoires	Rendement de lixiviation (%)	Réf.
PCB broyés à 3 mm Cu : 30,57 % Sn : 7,36 %	Lixiviation en 2 étapes : $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} 20%vol H_2O_2 (30 %) 30 °C, 3 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 90	[90]
PCB broyés à 2 mm Cu : 30,57 % Sn : 7,36 %	Lixiviation en 3 étapes : $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} 5% H_2O_2 25 °C, 3 h, 10 mL.g^{-1}	Cu : 99 Sn ≃ 60	[91]
PCB broyés à 300 µm Cu : 20,46 %	1ère étape : $[H_2SO_4]$ = 1,7 mol.L^{-1} 15%v H_2O_2 (30%mass.) 23 °C, 1 h, 66,7 mL.g^{-1} 2nd étape : $[H_2SO_4]$ = 1,5 mol.L^{-1} 15%v H_2O_2 (30%mass.) 23 °C, 1 h, 66,7 mL.g^{-1}	Cu ≃ 100	[92]
PCB broyés à 100 µm Cu : 12,47 – 13,21 %	1ère étape : $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1} (5/6 vol) H_2O_2 (30%mass.) (1/6 vol) 30 °C, 1 h, 10 mL.g^{-1} 2nd étape : $[H_2SO_4]$ = 3 mol.L^{-1} (5/6 vol) H_2O_2 (30%mass.) (1/6 vol) 30 °C, 1 h, 15 mL.g^{-1}	Cu ≃ 75	[93]

Le potentiel redox du couple H_2O_2/O_2 (1,77 V vs ESH) étant bien supérieur à ceux des couples du cuivre et de l'étain, le mélange H_2O_2/H_2SO_4 doit théoriquement pouvoir permettre la lixiviation totale de ces métaux, comme le montrent les deux diagrammes de Pourbaix visibles sur la Figure 34.

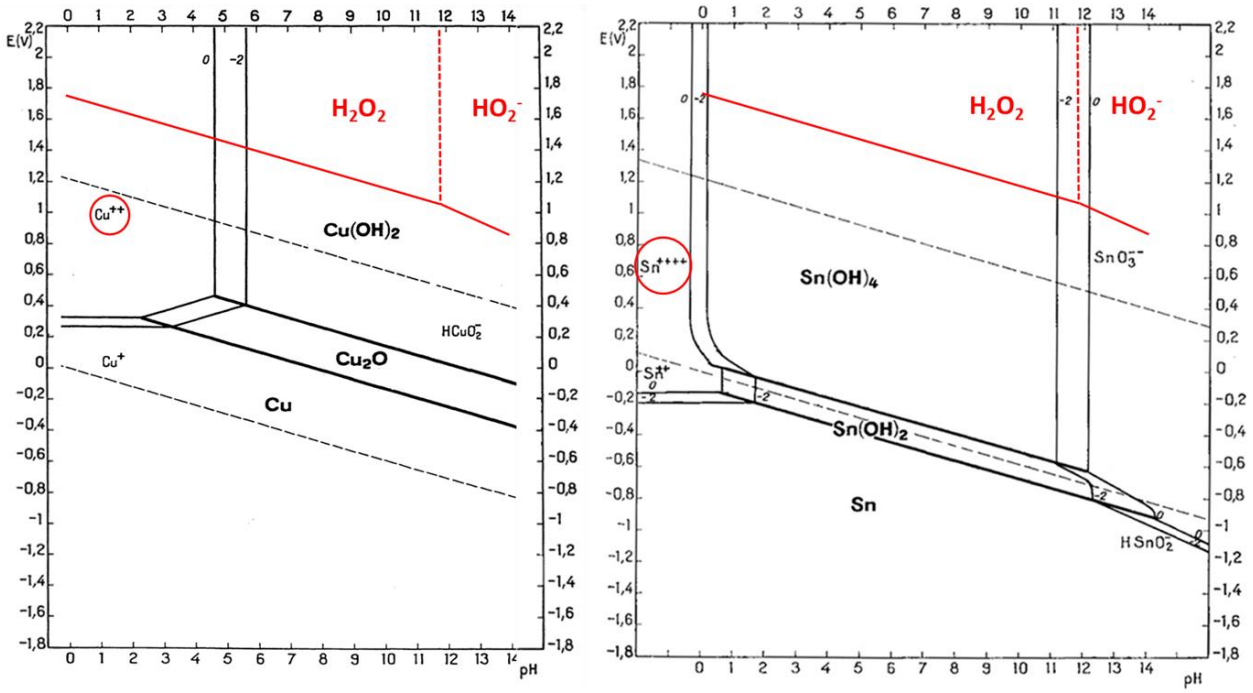


Figure 34 : diagrammes potentiel-pH du cuivre (à gauche) et de l'étain (à droite), adaptés de [54]

Les équations (1) et (2) donnent les réactions entre le cuivre ou l'étain et le peroxyde d'hydrogène en milieu acide :

$$Cu_{(s)} + H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows Cu^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (1)$$

$$Sn_{(s)} + 2\,H_2O_{2(aq)} + 4\,H^+_{(aq)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows Sn^{4+}_{(aq)} + 4\,H_2O_{(l)} + 2\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (2)$$

Ces deux réactions sont celles que nous souhaitons optimiser. Les réactions entre les autres métaux présents dans les broyats et la solution de lixiviation sont données dans les équations (3) à (8). La majorité de ces métaux se retrouveront sous leur forme cationique, à l'exception du plomb et de l'argent qui seront oxydés sous forme de sulfates insolubles [128] comme en témoignent leur produit de solubilité : K_s (Ag_2SO_4) = 1,6.10^{-5} et K_s ($PbSO_4$) = 1,6.10^{-8}.

$$Ni_{(s)} + H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows Ni^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (3)$$

$$Zn_{(s)} + H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows Zn^{2+}_{(aq)} + 2\,H_2O_{(l)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (4)$$

$$Pb_{(s)} + H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows PbSO_{4(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \qquad (5)$$

$$2\,Fe_{(s)} + 3\,H_2O_{2(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} + 3\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows 2\,Fe^{3+}_{(aq)} + 6\,H_2O_{(l)} + 3\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (6)$$

$$2\,Al_{(s)} + 3\,H_2O_{2(aq)} + 6\,H^+_{(aq)} + 3\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows 2\,Al^{3+}_{(aq)} + 6\,H_2O_{(l)} + 3\,SO_4^{2-}{}_{(aq)} \qquad (7)$$

$$2\,Ag_{(s)} + H_2O_{2(aq)} + 2\,H^+_{(aq)} + SO_4^{2-}{}_{(aq)} \leftrightarrows Ag_2SO_{4(s)} + 2\,H_2O_{(l)} \qquad (8)$$

Les métaux non-nobles peuvent également être oxydés par les protons. Lors de son stage de Master 2 Chimie Durable et Environnement, Joyce Simeu [120] a pu travailler sur l'optimisation de la lixiviation du cuivre et de l'étain par ce mélange. Si les travaux effectués lors de ce stage n'ont pas permis de trouver des conditions optimales de lixiviation du cuivre et de l'étain, quelques observations restent intéressantes à relever :

- la température du milieu réactionnel pouvait fortement augmenter, avec un maximum atteignant 80 °C. Cela a été particulièrement observé dans les expériences où le rapport Liquide/Solide (L/S) était le plus faible (10 $mL.g^{-1}$).
- Un dégagement d'oxygène avait lieu et était plus intense avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel.
- Un précipité blanc, l'acide stannique, est apparu avant ou pendant la filtration du lixiviat lorsque le pH était supérieur à 0,3. Ce phénomène avait également été observé par les auteurs [58, 63, 64, 69] ayant travaillé avec l'acide nitrique HNO_3. Ces derniers mentionnent alors la formation de l' « acide métastannique » de formule SnO_2, xH_2O. Ce précipité est d'une part difficile à filtrer car il colmate le filtre et d'autre part, il est difficilement séparable des résidus de lixiviation.

Joyce, ainsi que les auteurs ayant travaillé sur l'utilisation du peroxyde d'hydrogène pour lixivier les cartes électroniques, ont pu observer que les rendements de lixiviation des différents métaux pouvaient être limités par la disparition prématurée de l'oxydant : il s'agit en effet d'un réactif métastable. Sa réaction de dismutation fait intervenir les couples H_2O_2/H_2O (E° = 1,77 V vs ESH) et O_2/H_2O_2 (E° = 0,68 V vs ESH) et s'écrit comme indiqué dans l'équation (9) :

$$2\ H_2O_{2(aq)} \rightarrow\ O_{2\ (g)} + 2\ H_2O_{(l)} \qquad (9)$$

Cette réaction de dismutation lente est par ailleurs catalysée. Le guide d'utilisation et de stockage du peroxyde d'hydrogène de Solvay [129] indique que la cinétique de dismutation du peroxyde d'hydrogène peut être favorisée par deux mécanismes : une décomposition homogène ou hétérogène. La décomposition homogène du peroxyde d'hydrogène peut être provoquée par des sels métalliques de fer, de cuivre, de chrome ou d'argent. La décomposition hétérogène du peroxyde d'hydrogène à lieu à la surface de certains matériaux comme les oxydes et hydroxydes de métaux lourds ou encore les métaux nobles dont les métaux précieux. Par ailleurs, la vitesse de dismutation est multipliée par 2 ou 3 tous les 10 °C. Il est donc primordial que la température du milieu réactionnel n'augmente pas significativement, d'autant plus que la décomposition du peroxyde d'hydrogène est elle-même une réaction exothermique. La fiche toxicologique du peroxyde d'hydrogène [130] indique également que les métaux lourds et leurs sels – dont le cuivre, le fer et le plomb – catalysent sa dismutation. En revanche, il est indiqué que l'étain et l'aluminium ne semblent pas l'impacter.

Dans un premier temps, l'étude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène en présence de cuivre et d'étain a été réalisée. Dans un second temps, la lixiviation du cuivre et de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 a été étudiée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences, dans le but de maximiser les rendements de lixiviation. L'efficacité d'un protocole en deux étapes

a ensuite été étudiée pour réduire la quantité de peroxyde d'hydrogène à utiliser. Par la suite, un essai des conditions optimales de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire a été effectué. Enfin, un procédé d'électrolixiviation a été étudié comme éventuelle alternative à la lixiviation chimique.

1. Etude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène

Cette partie du chapitre a pour objectif d'étudier le phénomène de dismutation du peroxyde d'hydrogène. A cette fin, l'impact de différents paramètres (nature du métal, granulométrie, température) sur la dismutation du peroxyde d'hydrogène a été étudié.

1.1 Matériels et méthodes

1.1.1. Détermination de la concentration des solutions de H_2O_2 par manganimétrie

Une méthode employée pour déterminer la quantité d'H_2O_2 en solution est le dosage volumétrique par manganimétrie. Ce dosage fait intervenir les couples MnO_4^-/Mn^{2+} (E° = 1,51 V vs ESH) et O_2/H_2O_2. Une solution de concentration $[MnO_4^-] = 0{,}02$ mol.L^{-1} est préparée à partir de permanganate de potassium $KMnO_4$ (Sigma-Aldrich, 99 %) dissout dans de l'eau acidifiée. La solution dont on souhaite connaitre la concentration en H_2O_2 est diluée puis dosée par la solution de permanganate de potassium selon la réaction suivante :

$$2\,MnO_{4\,(aq)}^{-} + 6\,H^{+}{}_{(aq)} + 5\,H_2O_{2\,(aq)} \rightarrow 2\,Mn^{2+}{}_{(aq)} + 5\,O_{2\,(g)} + 8\,H_2O_{(l)} \qquad (10)$$

L'espèce MnO_4^- donne à la solution une coloration violette alors que l'espèce Mn^{2+} est incolore. Lors du dosage, le volume équivalent est déterminé quand une coloration violette persistante est visible. La quantité de H_2O_2 résiduelle est calculée avec la formule suivante :

$$n_{H_2O_2} = 2{,}5 * facteur\ dilution * [MnO_4^-] * V_{équivalent} \qquad (11)$$

Un tel dosage est effectué afin de déterminer la concentration de la solution de H_2O_2 commerciale ou pour calculer la quantité d'oxydant résiduel après la lixiviation des métaux

1.1.2. Suivi de l'évolution de la concentration en H_2O_2 par potentiométrie à courant nul

Le potentiel d'une solution dépend de l'activité des différentes espèces chimiques en présence. L'équation de Nernst appliquée au couple H_2O_2/H_2O s'écrit ainsi :

$$E_{(H_2O_2/H_2O)} = E°_{(H_2O_2/H_2O)} + \frac{RT}{nF} * \ln\left([H_2O_2] * [H^+]^2\right) \qquad (12)$$

Dans cette équation, R est la constante des gaz parfaits (≃ 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), T est la température en Kelvin, n est le nombre d'électrons échangés (ici = 2) et F est la constante de Faraday (≃ 96485 $C.mol^{-1}$). Le potentiel peut donc s'exprimer en fonction de la concentration en peroxyde d'hydrogène : on s'attend à observer une diminution puis une stabilisation du potentiel mesuré quand le peroxyde d'hydrogène est entièrement consommé.

En mesurant le potentiel mixte d'une solution lors d'une réaction de lixiviation, il est possible de suivre la disparition de H_2O_2. L'observation d'une éventuelle baisse et stabilisation du potentiel mesuré traduit la consommation complète de H_2O_2 et par conséquent la fin des réactions chimiques qui engagent ce réactif.

L'impact de différents facteurs a alors été étudié : la nature du métal lixivié, la granulométrie des particules et la température. Pour cela, nous avons utilisé un système à deux électrodes reliées à l'appareil 809 Titrando de Metrohm et au logiciel TIAMO permettant de faire le suivi de potentiel et de température. L'électrode de référence était une électrode Ag/AgCl et l'électrode indicatrice une électrode de platine protégée par un filtre en papier. Cette protection avait pour but d'empêcher les chocs entre les particules métalliques et l'électrode ainsi que les perturbations de la mesure du signal liées au dégagement d'oxygène gazeux lors de la dismutation de H_2O_2.

Les lixiviations du cuivre ou de l'étain ont été effectuées en utilisant un excès de 10 % en peroxyde d'hydrogène, un rapport liquide/solide de 20 $mL.g^{-1}$ et un rapport molaire de 3 entre les protons et les métaux. D'après l'équation (1), le rapport molaire entre le cuivre et H_2O_2 est égal à 1 et le rapport molaire avec les protons est égal à 2. De même selon l'équation (2), le rapport molaire entre l'étain et H_2O_2 est égal à 2 et le rapport molaire avec les protons est égal à 4.

Les suivis de potentiel et de température ont été arrêtés quand un plateau de potentiel était atteint, quand il n'y avait visiblement plus de métal restant ou au bout de 5 heures de réaction. L'éventuel H_2O_2 résiduel en fin de lixiviation a été dosé par manganimétrie et les rendements de lixiviation du cuivre ou de l'étain ont été calculés selon l'équation (13). Dans cette équation, $m_{métal\ lixiviat}$ est la masse de métal lixivié, déterminé par dosage en ICP-OES et $m_{métal\ résidu}$ est la masse de métal résiduel, déterminé par pesée après séchage à l'étuve (105 °C).

$$R_{métal} = 100 * \frac{m_{métal\ lixiviat}}{m_{métal\ lixiviat} + m_{métal\ résidu}} \quad (13)$$

Le schéma du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 35.

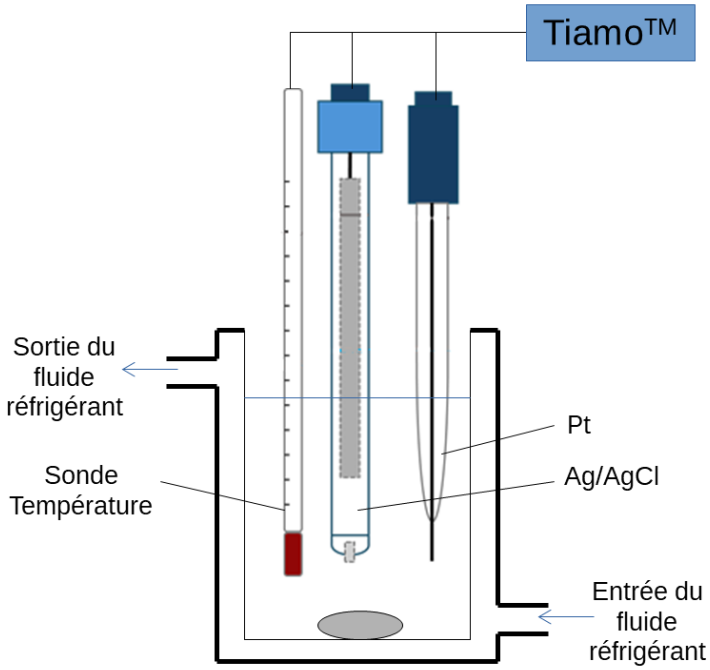


Figure 35 : schéma du dispositif expérimental mis en place pour le suivi de potentiel et de température

1.1.3. Echantillons métalliques étudiés

Dans un premier temps, un suivi de potentiel a été effectué pendant la lixiviation de grenaille d'étain (Prolabo, for analysis normapur) découpée en petits morceaux pour simuler des broyats de soudure. Dans un second temps, le suivi de potentiel pendant la lixiviation de particules de cuivre de deux granulométries différentes a été effectué : de la poudre de cuivre de granulométrie inférieure à 50 µm (Prolabo, 98,5 %) et des bâtonnets de cuivre (ThermoFischer Scientific, high-quality copper) de 300 µm de diamètre et de longueur comprise entre 0,5 et 1 cm. Les suivis de potentiel avec ou sans cryostat (Minichiller, Huber) seront effectués afin d'étudier l'impact de la taille des particules et de la température sur l'évolution du potentiel. Des photographies prises au microscope optique (LEICA DM750M) des bâtonnets de cuivre et des morceaux d'étain utilisés sont visibles sur la Figure 36.

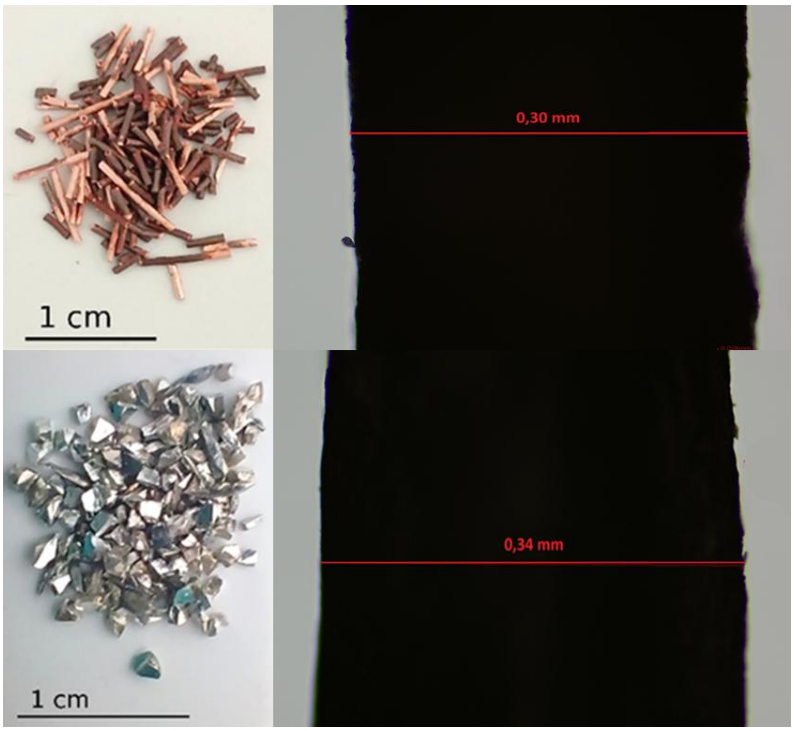


Figure 36 : bâtonnets de cuivre (en haut) et morceaux d'étain (en bas) utilisés pour l'étude

1.2. Résultats et discussions

1.2.1. Lixiviation de l'étain

La Figure 37 illustre le suivi du potentiel et de la température pendant la lixiviation de grenaille d'étain à température non contrôlée. Nous pouvons voir que le potentiel de la solution est resté stable autour de 605 mV et qu'un maximum de température à environ 24 °C a été atteint. La totalité de l'étain a été lixiviée en moins de 3 heures et environ 9,8 % (contre 10 % attendu) de H_2O_2 en excès a pu être retrouvé lors du dosage par manganimétrie. Cela permet de confirmer que la réaction de lixiviation de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 est quasiment athermique et que l'étain ne catalyse pas la dismutation de H_2O_2.

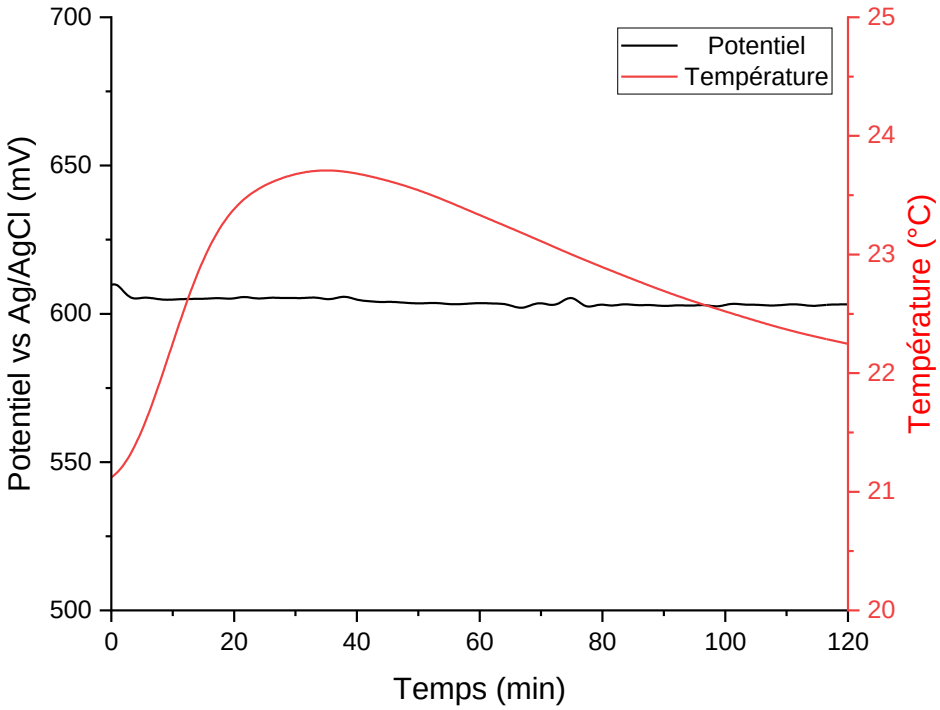


Figure 37 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation d'étain sans cryostat

1.2.2. Lixiviation du cuivre

Influence de la température

Comme on peut le voir sur la Figure 38, la valeur du potentiel passe de 650 mV à environ 120 mV en un peu plus de 3 minutes et une température maximale de 50 °C est atteinte. Environ 85 % du cuivre a été lixivié et le dosage par manganimétrie a montré qu'il n'y avait pas de H_2O_2 résiduel à la fin de la réaction. Cette chute de potentiel a été très rapide et peut être corrélée à la montée en température : plus la température augmente, plus le potentiel de la solution diminue rapidement. Au pic de température, la valeur du potentiel chute autour de 120 mV. Cette expérience démontre bien que la réaction entre la poudre de cuivre et le mélange H_2O_2/H_2SO_4 est extrêmement exothermique. Par ailleurs, la lixiviation complète n'a pas été atteinte malgré un excès de 10 % d'oxydant totalement consommé à la fin de l'expérience. On peut ici supposer que la disparition rapide de H_2O_2 peut être due à la présence de cuivre ou la forte montée de la température. Il peut aussi s'agir d'une combinaison de ces deux paramètres car la montée en température du milieu réactionnel permet également d'augmenter la cinétique de lixiviation.

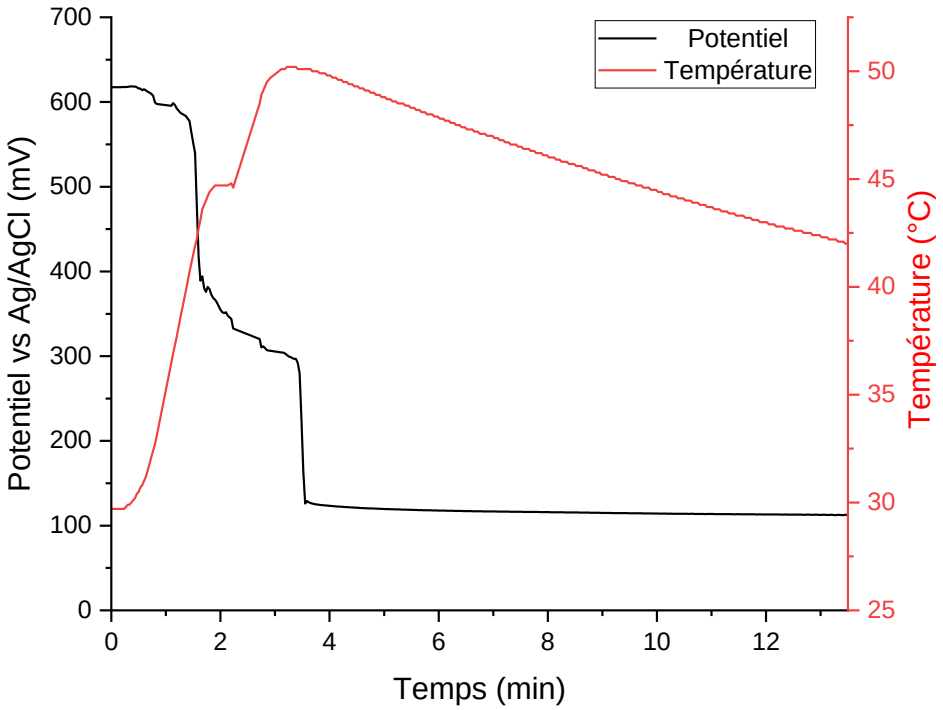


Figure 38 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation de poudre de cuivre sans cryostat

La même expérience a été menée en utilisant un cryostat pour essayer de maintenir la température à 20 °C. Les suivis de potentiel et de température apparaissent sur la Figure 39. On observe que le temps de réaction a été augmenté à un peu plus de 10-13 minutes et que la température a atteint un maximum de 27,8 °C seulement. Environ 83 % du cuivre a été lixivié et le dosage par manganimétrie a révélé qu'il n'y avait pas de H_2O_2 résiduel. Grâce à l'utilisation du cryostat, la lixiviation a pu être prolongée pendant presque 15 minutes, c'est-à-dire que la durée de vie de l'oxydant a été multipliée d'un facteur 4 à 5.

On observe également que le potentiel mesuré chute alors que la température du milieu réactionnel avait déjà diminué. Ce décalage dans le temps montre que ce n'est pas la montée en température qui est responsable de la disparition de H_2O_2, mais la présence des ions cuivre (II). En comparant cette expérience à la précédente, nous pouvons en conclure que la présence de cuivre en solution est le principal facteur de dismutation de H_2O_2. Ce phénomène est amplifié par la montée en température du milieu réactionnel, qui augmente la cinétique de réaction entre le cuivre et le mélange H_2O_2/H_2SO_4.

Dans la mesure où les rendements de lixiviation du cuivre sont très proches dans les deux expériences menées, il est préférable d'utiliser un cryostat afin de minimiser la dismutation de H_2O_2.

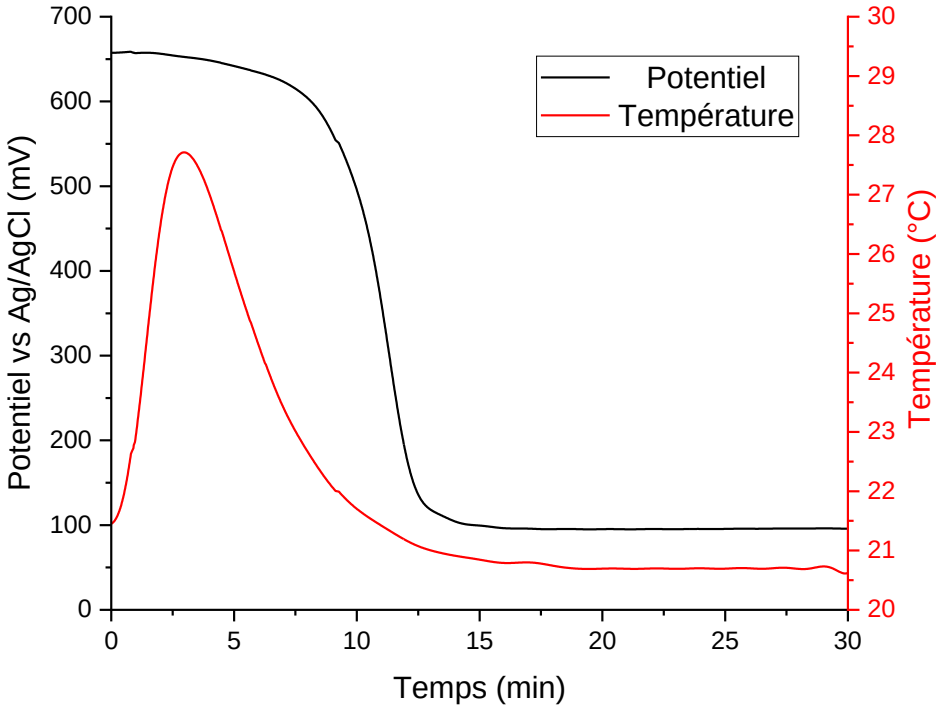


Figure 39 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation de poudre de cuivre avec cryostat

Enfin, la lixiviation de bâtonnets de cuivre a été réalisée. La Figure 40 montre les suivis de potentiel et de température. On peut voir qu'un maximum de température de 32 °C a été atteint après plus de 2 heures de réaction et que le potentiel reste stable tout le long des 5 heures de lixiviation. La réaction était incomplète car 30 % du cuivre n'avait pas été lixivié et il restait 15 % du peroxyde d'hydrogène initial en solution contre 36,4% attendu : une légère surconsommation de H_2O_2 a donc été observée.

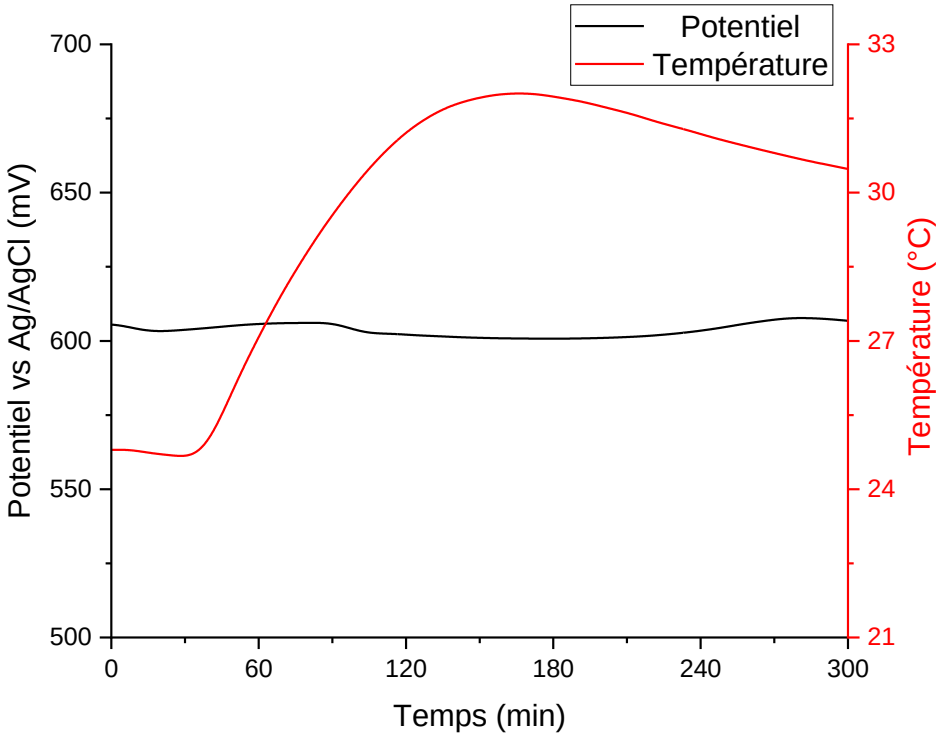


Figure 40 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation de bâtonnets de cuivre

Influence de la granulométrie

Sur la Figure 41 apparaissent les suivis de potentiel lors de la lixiviation de poudre de cuivre avec ou sans cryostat et des bâtonnets. Il apparait clairement que la granulométrie des particules métalliques a une influence importante sur le temps de lixiviation, ce qui était attendu : la cinétique de réaction augmente lorsque la taille des particules diminue. Dans le cas de la lixiviation de bâtonnets de cuivre, le potentiel est resté stable pendant 5 heures mais la lixiviation complète n'a pas pu être atteinte en raison d'une cinétique faible due à une granulométrie plus élevée.

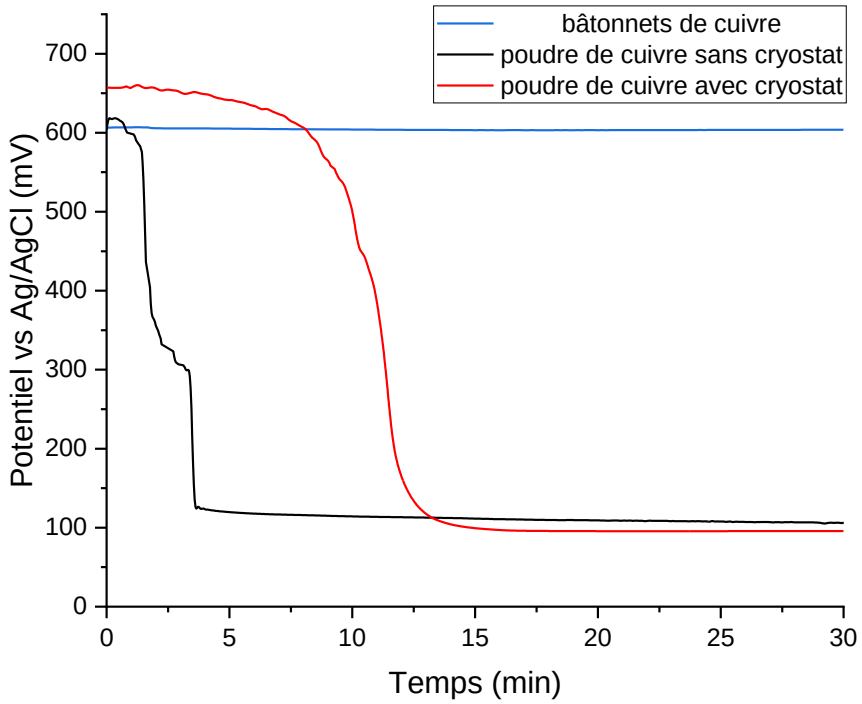


Figure 41 : suivi du potentiel lors de la lixiviation de cuivre de différentes granulométries, avec ou sans cryostat

Les expériences de suivi de potentiel nous permettent de tirer deux conclusions sur la lixiviation du cuivre. Tout d'abord, les ions Cu^{2+} en solution jouent effectivement un rôle dans la dismutation du peroxyde d'hydrogène : il est donc nécessaire d'ajouter un excès d'oxydant plus important pour atteindre une lixiviation complète. De plus, la réaction est fortement exothermique. Une cinétique rapide combinée à une réaction exothermique peut conduire à une augmentation importante de la température qui accélère également la dismutation de H_2O_2. Deuxièmement, la taille des particules joue un rôle dans le comportement de la lixiviation du cuivre. D'une part, une faible granulométrie permet d'augmenter la cinétique de la réaction et de réduire le temps de lixiviation, mais conduit à une production massive d'ions cuivriques Cu^{2+} dans un court laps de temps. La dismutation du peroxyde d'hydrogène est ainsi accélérée et le taux de lixiviation final réduit. D'autre part, une granulométrie importante peut diminuer la cinétique de la réaction et augmenter excessivement le temps de lixiviation. Il est donc nécessaire d'utiliser une taille de particule intermédiaire afin de réduire simultanément la dismutation du peroxyde d'hydrogène et le temps de lixiviation. Enfin, la température doit être contrôlée afin d'augmenter la durée de vie du peroxyde d'hydrogène, permettant ainsi la lixiviation d'une plus grande quantité de métaux et de faire une économie de réactif.

Conclusion sur l'étude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène

Pour conclure sur cette étude préliminaire, l'étain ne devrait pas être un obstacle dans le développement du procédé de lixiviation, contrairement au cuivre. La granulométrie des broyats mis à disposition est un facteur important. Des fractions grossières augmentent considérablement la durée de lixiviation, tandis que des fractions trop fines entraînent une dismutation rapide de H_2O_2.

2. Etude de la lixiviation des broyats par le mélange H_2O_2/H_2SO_4

Cette partie présente la méthodologie pour optimiser la lixiviation des broyats de cartes électroniques par le mélange H_2O_2/H_2SO_4. L'objectif est de trouver des conditions opératoires qui permettent de lixivier simultanément un maximum de cuivre et d'étain, tout en limitant la quantité de peroxyde d'hydrogène utilisée.

2.1. Matériels et méthodes

2.1.1. Présentation des plans d'expériences mis en œuvre

Le but d'un plan d'expériences est de déterminer l'influence de différents paramètres expérimentaux ou « facteurs » sur un ou plusieurs résultats ou « réponses ». L'analyse de ce plan permet d'éliminer certains facteurs non influents et de trouver si possible les conditions optimales d'un procédé [131-134].

Choix des facteurs étudiés

Paramètres ou facteurs étudiés

Quatre paramètres expérimentaux peuvent être influents sur les taux de lixiviation du cuivre et de l'étain. Les quatre facteurs X_i sélectionnés sont les suivants :

- Facteur X_1 : le rapport molaire entre le peroxyde d'hydrogène et les métaux lixiviables, en accord avec les équations (1) à (8). Les rapports molaires entre H_2O_2 et les différents métaux sont de 2 pour l'étain, 1,5 pour le fer et l'aluminium, 1 pour le cuivre, le nickel, le zinc et le plomb et 0,5 pour l'argent.
- Facteur X_2 : le temps de lixiviation, qui variait de 1 à 4 heures dans les articles traitant du mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène. Ce facteur est exprimé en minutes.
- Facteur X_3 : le rapport Liquide/Solide – noté L/S – qui exprime le ratio entre le volume de solution de lixiviation et la masse de broyat. Ce rapport joue également un rôle dans le contrôle de l'échauffement du milieu réactionnel et sur l'efficacité de l'agitation. En effet, dans une expérience où le rapport L/S est faible, la température maximale atteinte sera plus élevée et la viscosité sera plus importante. Le choix de la valeur de ce rapport doit aussi permettre de ne pas précipiter le sulfate de cuivre $CuSO_4,5H_2O$ dont la solubilité dans l'eau à 20 °C est de 207 $g.L^{-1}$ (ou 52,7 $g.L^{-1}$ de cuivre) [128]. De par la teneur élevée en cuivre dans les broyats, le risque de précipitation est important. Ce facteur est exprimé en $mL.g^{-1}$.
- Facteur X_4 : le rapport molaire entre les protons et les métaux, en accord avec les équations (1) à (8). Le rapport molaire entre les protons et les différents métaux est

de 4 pour l'étain, 3 pour le fer et l'aluminium, 2 pour le cuivre, le nickel, le zinc et le plomb et 1 pour l'argent. Ce facteur impacte également la valeur du pH et donc la potentiel apparition de l'acide stannique. En effet, d'après les diagrammes de Pourbaix [54], le Nouveau Traité de Chimie Minérale de Paul Pascal [55] et différentes études [58, 63, 64], ce précipité peut se former à un pH inférieur à 1.

Paramètres constants

Certains paramètres expérimentaux ont été maintenus constants :

- masse de broyats : 5 grammes par expérience
- agitation fixée à 300 $tr.min^{-1}$
- conditions de lavage des solides : 3*50 mL de H_2SO_4 0,5 $mol.L^{-1}$
- température maintenue 20 °C à l'aide d'un cryostat pour limiter l'échauffement du milieu réactionnel et donc la dismutation prématurée du peroxyde d'hydrogène.

Réponses étudiées

Différentes réponses ont été étudiées :

- Y_{Cu} : le rendement de lixiviation du cuivre exprimé en %
- Y_{Sn} : le rendement de lixiviation de l'étain exprimé en %
- Y_T : la température maximale atteinte pendant la lixiviation exprimée en °C
- Y_{pH} : la valeur du pH du lixiviat en fin de réaction.
- $Y_{précipité}$: apparition ou non d'un précipité pendant la lixiviation ou pendant l'étape de filtration. Il s'agit d'une valeur qualitative.

Protocole de lixiviation

Le synoptique présenté sur la Figure 42 illustre le protocole employé lors des expériences de lixiviation. Après la lixiviation des broyats par le mélange H_2O_2/H_2SO_4, la solution est filtrée sur une membrane en PVDF de porosité 0,45 µm (Durapore) afin d'obtenir d'une part un lixiviat et d'autre part un résidu solide. Celui-ci est lavé par repulpage par trois fois 50 mL de H_2SO_4 de concentration 0,5 $mol.L^{-1}$ afin de récupérer les métaux déjà lixiviés piégés dans les résidus et pour ne pas précipiter l'acide stannique prématurément. Après lavage, ce résidu est ensuite mis à sécher dans une étuve à 105 °C, puis est pesé. Le résidu est ensuite minéralisé dans de l'eau régale en maintenant un volume de 20 mL d'acide pour 0,5 gramme de résidu, comme dans le protocole de caractérisation des broyats du Chapitre 1. Après filtration, un filtrat avec les métaux non-lixiviés jusqu'alors a été obtenu, ainsi qu'un résidu solide final, qui a été conservé à l'étuve.

Le lixiviat, les eaux de lavage ainsi que le filtrat de minéralisation ont ensuite été analysés par ICP-OES en les diluant dans de l'acide nitrique (10% massique), afin de prévenir la précipitation prématurée de l'acide stannique. On en déduit alors les masses de chaque métal dans le lixiviat, les eaux de lavage et le filtrat, qui permettent de calculer les rendements de lixiviation selon l'équation (14) :

$$R_{métal} = 100 * \frac{m_{métal\ lixiviat} + m_{métal\ lavage}}{m_{métal\ lixiviat} + m_{métal\ lavage} + m_{métal\ résidu}} \quad (14)$$

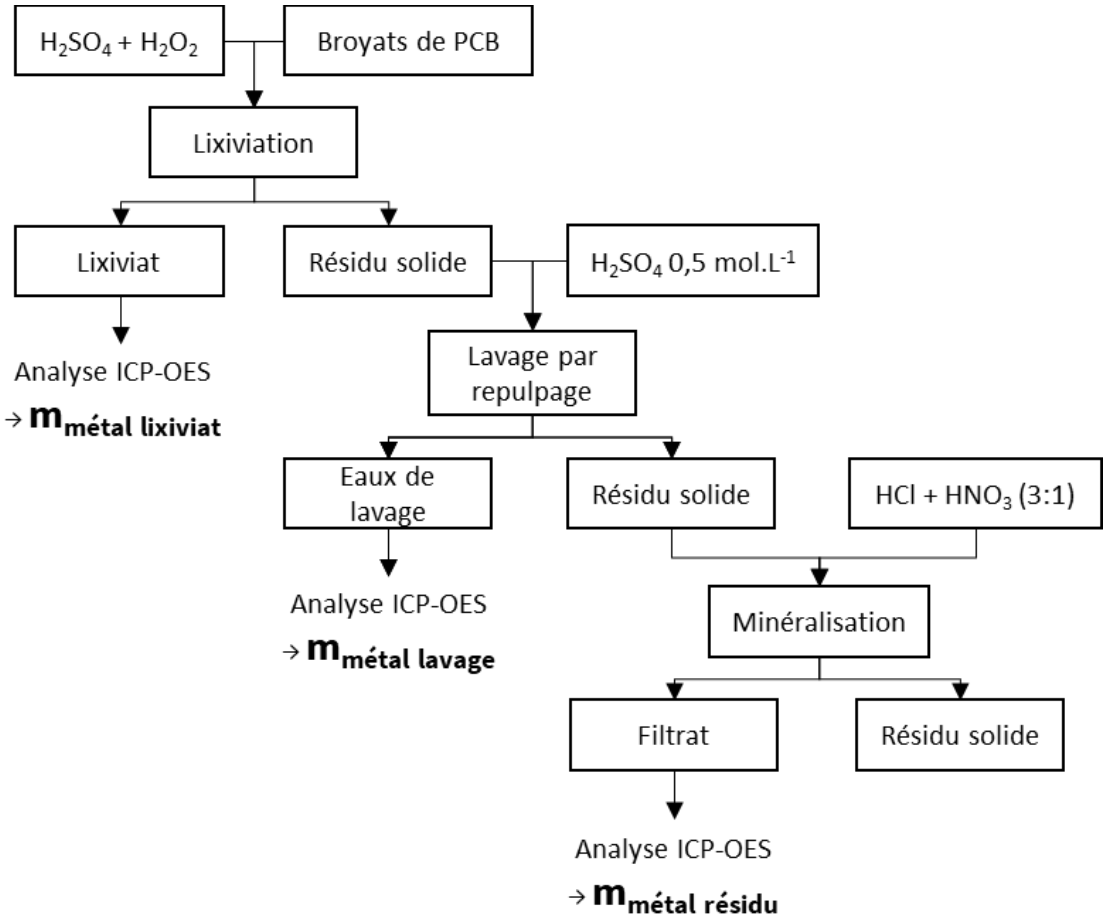


Figure 42 : protocole de lixiviation et d'analyse mis en œuvre

Un schéma du dispositif expérimental mis en place lors du suivi de température et de pH lors de la lixiviation est présenté sur la Figure 43.

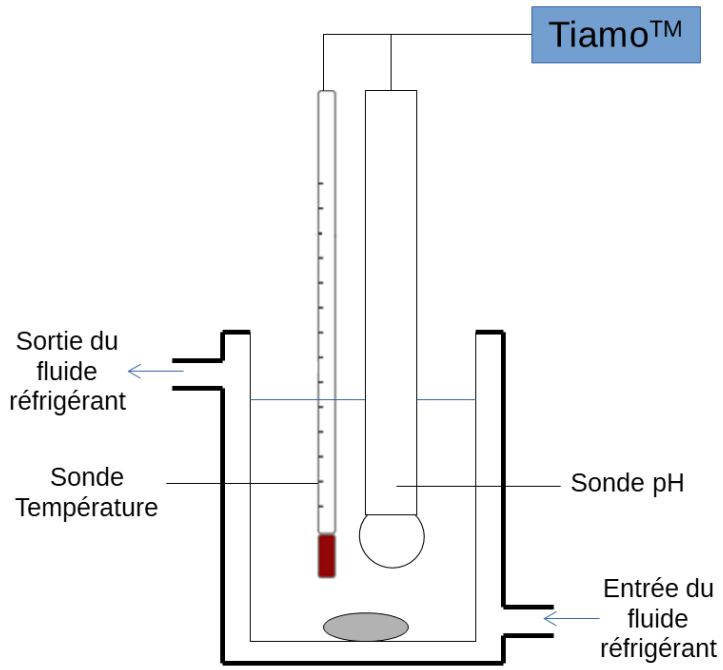


Figure 43 : schéma du dispositif expérimental mis en place pour le suivi de température et de pH lors de la lixiviation de broyats de cartes électroniques

Plan d'expériences factoriel fractionnaire

Lors de la mise en place d'un plan dit « complet » où n facteurs varient entre 2 niveaux (inférieur et supérieur), un total de 2^n expériences doivent être menées. Un plan factoriel fractionnaire permet de réduire le nombre d'expériences à effectuer en utilisant un générateur d'alias I, dont le but est de relier la variation d'un facteur à la variation des autres facteurs. Cela signifie que le nombre d'expériences menées sera divisée par 2^q où q est le nombre de facteurs aliasés à d'autres : il n'y aura donc que 2^{n-q} expériences à faire pour étudier l'influence des n facteurs. Une équation de prédiction d'une réponse – c'est-à-dire le(s) résultat(s) d'une expérience – peut être déterminée et comprend les coefficients d'influence des interactions des différents facteurs. L'analyse statistique d'un plan factoriel fractionnaire ne donne pas directement accès au coefficient d'influence de chaque facteur car les interactions sont elles aussi aliasées, mais permet de déterminer si un facteur est influent sur la réponse et donc de potentiellement faciliter l'étude en négligeant un paramètre expérimental. Une autre particularité de ce type de plan est le postulat de linéarité, qui doit être vérifié afin de valider les résultats de l'analyse statistique du plan d'expériences.

Quatre facteurs expérimentaux potentiellement influents ont été identifiés : si un plan complet était appliqué, il faudrait effectuer 2^4 (16) expériences, ce qui est contraignant car il n'y a pas beaucoup de broyats disponibles. En utilisant le générateur d'alias I=1234, on peut aliaser le facteur X_4 aux facteurs X_1, X_2 et X_3, ce qui signifie que la variation du facteur X_4 va dépendre des trois autres. On a alors un plan à 2^{4-1} (8) expériences et de résolution IV, qui permet de calculer les contrastes selon les équations (15) à (22) :

$$L_0 = a_0 + a_{1234} \quad (15)$$

$$L_1 = a_1 + a_{234} \quad (16)$$

$$L_2 = a_2 + a_{134} \quad (17)$$

$$L_3 = a_3 + a_{124} \quad (18)$$

$$L_4 = a_4 + a_{123} \quad (19)$$

$$L_{12} = a_{12} + a_{34} \quad (20)$$

$$L_{13} = a_{13} + a_{24} \quad (21)$$

$$L_{14} = a_{14} + a_{23} \quad (22)$$

Ces contrastes sont composés des coefficients d'influence des facteurs seuls et de leurs interactions. Dans le cas où quatre facteurs sont étudiés, les interactions d'ordre 3 et 4 sont négligeables, ce qui permet de réduire les contrastes L_i à leur effet a_i. Le contraste L_0 est égal à la moyenne de la réponse obtenu lors des 8 expériences du plan et sera nécessaire pour vérifier le postulat de linéarité. Les contrastes L_i sont égaux aux effets de chaque facteur X_i et les contrastes L_{ij} sont égaux aux coefficients d'interaction des paires de facteurs. Pour calculer la valeur des différents contrastes, les facteurs vont varier entre 2 niveaux (-1 et +1) comme indiqué dans le Tableau XXXVII.

Tableau XXXVII : valeurs codées des facteurs

Facteurs		Niveaux		
		-1	0	+1
X_1	Rapport molaire H_2O_2/métaux	1,1	1,55	2
X_2	Temps de lixiviation (min)	60	150	240
X_3	Rapport liquide/solide ($mL.g^{-1}$)	10	15	20
X_4	Rapport molaire H^+/métaux	1	2	3

Les valeurs ont été choisies afin qu'elles soient pertinentes par rapport aux données de la littérature et de l'étude préliminaire sur la consommation du peroxyde d'hydrogène. Au niveau -1, le facteur du rapport molaire entre H_2O_2 et les métaux (X_1) est fixé à un excès de 10% pour assurer la lixiviation complète théorique des métaux, tandis qu'au niveau +1, le facteur est fixé pour fournir le double de la quantité d'oxydant nécessaire. Le facteur du temps de lixiviation (X_2) varie entre une et quatre heures conformément aux études trouvées dans la littérature et il n'est pas pertinent d'augmenter ce temps car le peroxyde d'hydrogène aura déjà été consommé. Le facteur du rapport L/S (X_3) varie entre 10 et 20 mL/g pour empêcher la précipitation du sulfate de cuivre et limiter la montée en température. Enfin, le facteur du rapport molaire entre les protons et les métaux (X_4) est fixé entre 1 et 3 pour maintenir un pH suffisamment bas pour éviter la précipitation prématurée de l'acide stannique pendant la lixiviation.

Les expériences menées lors de ce plan d'expériences factoriel fractionnaire sont présentées dans la matrice du Tableau XXXVIII. Lors des 8 premières expériences, les facteurs varient entre les niveaux -1 et +1 avec $X_4=X_1*X_2*X_3$ et trois points centraux (PC), pour lesquels tous les facteurs sont au niveau intermédiaire 0, sont réalisés. Pour confirmer le postulat de linéarité, il faut que la moyenne des réponses obtenus aux points centraux soit égale au contraste L_0. Ces points centraux permettent aussi de vérifier la répétabilité des expériences.

Tableau XXXVIII : matrice d'expériences du plan fractionnaire factoriel

Expérience	X_1	X_2	X_3	$X_4=X_1.X_2.X_3$
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1	+1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	+1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	+1
9 ou PC1	0	0	0	0
10 ou PC2	0	0	0	0
11 ou PC3	0	0	0	0

A l'issue des expériences, les réponses définies sont calculées et le plan d'expériences factoriel fractionnaire est exploité. Les valeurs des contrastes sont alors déterminées, avec par exemple les équations (16') et (20') :

$$L_1 = \frac{1}{2} * (\frac{y_2+y_2+y_6+y_8}{4} - \frac{y_1+y_3+y_5+y_7}{4}) \qquad (16')$$

$$L_{12} = \frac{1}{2} * (\frac{y_1+y_4+y_5+y_8}{4} - \frac{y_2+y_3+y_6+y_7}{4}) \qquad (20')$$

L'influence des facteurs est alors quantifiée et un modèle de prédiction linéaire prenant en compte les contrastes pourra être établi, dans la mesure où le postulat de linéarité est validé.

Plan d'expériences composite centré

L'exploitation du plan d'expériences factoriel fractionnaire 2^{4-1} a montré finalement que le postulat de linéarité n'était pas respecté et que l'un des facteurs n'était pas influent sur le rendement de lixiviation du cuivre. Il convient dans ce cas de mettre en place un plan d'expériences plus complexe tel que le plan d'expériences composite centré. Il consiste à élargir les bornes de travail pour étudier l'effet de courbure des facteurs afin d'établir un modèle de prédiction quadratique de la forme suivante (23) :

$$Y = a_0 + a_1.x_1 + a_2.x_2 + a_3.x_3 + a_{12}.x_1.x_2 + a_{13}.x_1.x_3 + a_{23}.x_2.x_3 + a_{11}.x_1^2 + a_{22}.x_2^2 + a_{33}.x_3^2 \qquad (23)$$

Dans ce modèle, le coefficient a_0 correspond à la moyenne de la réponse obtenue pour toutes les expériences et les termes a_{ii} correspondent au coefficient d'effet de courbure du facteur i. Les termes d'interaction d'ordres supérieurs n'apparaissent pas car ils sont très généralement négligeables. En éliminant le quatrième facteur de notre plan fractionnaire factoriel, celui-ci se simplifie en un plan complet à trois facteurs : les résultats des expériences précédentes peuvent donc être conservés.

Dans le cas d'un plan composite centré à 3 facteurs, les bornes de travail sont étendues pour accéder aux niveaux -1,41 et +1,41 [131], comme indiqué dans le Tableau XXXIX. Il est possible que les conditions optimales se trouvent dans l'intervalle élargi, mais il est permis d'utiliser le modèle quadratique obtenu pour chercher la meilleure réponse au sein des bornes de travail utilisées lors du plan d'expériences factoriel fractionnaire (niveaux -1 à +1).

Tableau XXXIX : codage des facteurs pour le plan central composite

Facteurs		Niveaux				
		-1,41	-1	0	+1	+1,41
X_1	Rapport molaire H_2O_2/métaux	0,92	1,1	1,55	2	2,18
X_2	Temps de lixiviation (min)	23	60	150	240	277
X_3	Rapport liquide/solide ($mL.g^{-1}$)	7,95	10	15	20	22,05

La mise en place du plan composite centré à trois facteurs nécessite dans un premier temps d'effectuer les expériences du plan complet, expériences qui ont déjà été effectuées dans notre étude. Ensuite, des points dit « axiaux » ou « en étoile » sont ajoutés pour lesquels le niveau d'un facteur est fixé à ± 1,41 alors que les deux autres facteurs sont au niveau 0. Cela représente 6 expériences supplémentaires qui permettent d'étudier l'effet de courbures des facteurs. Enfin, au moins 5 points centraux doivent être réalisés car ils permettent de vérifier la répétabilité des expériences et de réduire le risque d'erreur lors de l'écriture du modèle de prédiction. Trois points centraux ayant déjà été effectués lors du précédent plan, seules deux expériences supplémentaires ont été réalisées. Le résumé des expériences à prendre en compte dans l'élaboration du modèle quadratique figure dans le Tableau XL.

Tableau XL : matrice des expériences du plan central composite à trois facteurs

Expérience	X_1	X_2	X_3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
9	-1,41	0	0
10	1,41	0	0
11	0	-1,41	0
12	0	1,41	0
13	0	0	-1,41
14	0	0	1,41
15 ou PC1	0	0	0
16 ou PC2	0	0	0
17 ou PC3	0	0	0
18 ou PC4	0	0	0
19 ou PC5	0	0	0

Une fois les réponses obtenues, les coefficients du modèle quadratique sont calculés et leur p-value déterminée. Comme pour le plan factoriel quadratique, il est nécessaire que la p-value soit inférieure à 0,05 pour que l'effet soit considéré statistiquement influent. Une fois le modèle établi, son analyse ANOVA est effectuée pour vérifier sa fiabilité et est exploité pour déterminer les conditions optimales de lixiviation. Ces conditions seront ensuite testées trois fois sur 10 grammes de broyats de cartes électroniques.

2.1.2. Composition des broyats utilisés

Pour réaliser les deux plans d'expériences, trois lots de broyats de cartes électroniques de téléphones mobiles – précédemment caractérisés – ont été utilisés. Leur composition est donnée dans le Tableau XLI. Le lot IPHONE#1 (100-500 µm) a été entièrement utilisé pour le plan factoriel fractionnaire 2^{4-1}. Le lot IPHONE#2 (100-500 µm) a été utilisé pour faire les expériences supplémentaires du plan central composite. Enfin, le lot VARIES-280 (280-500 µm) a été utilisé pour tester les conditions optimales obtenues.

Tableau XLI : composition des lots de broyats utilisés lors des plans d'expériences

Métal	*Cu*	*Sn*	*Ni*	*Zn*	*Pb*	*Fe*	*Al*	*Ag*
IPHONE#1	55,10	6,29	1,60	0,25	0,04	1,22	1,25	0,05
(% massique)	± 2,14	± 0,69	± 0,08	± 0,02	± 0,02	± 0,03	± 0,09	± 0,02
IPHONE#2	54,61	15,11	3,31	0,48	0,09	1,79	0,71	0,05
(% massique)	± 2,75	± 1,57	± 0,28	± 0,11	± 0,02	± 0,39	± 0,08	± 0,02
VARIES-280	69,31	12,23	2,58	1,58	0,94	0,93	0,21	0,18
(% massique)	± 2,44	± 1,43	± 0,20	± 0,52	± 0,23	± 0,28	± 0,01	± 0,04

2.2. Résultats et discussions

2.2.1. Plan d'expériences factoriel fractionnaire

Les 11 expériences du plan factoriel fractionnaire ont été réalisées et les réponses étudiées apparaissent dans le Tableau XLII. Il apparaît que le rendement de lixiviation du cuivre varie beaucoup d'une expérience à l'autre alors que le rendement de lixiviation de l'étain reste stable et élevé (> 78 %). De plus, les valeurs obtenues aux points centraux semblent particulièrement répétables dans le cas du cuivre alors qu'elles ne le sont pas dans le cas de l'étain. Les moyennes et écart-types des points centraux ont été calculés et ont été utilisés pour l'analyse statistique du plan.

Tableau XLII : réponses obtenues lors des expériences du plan factoriel fractionnaire et aux points centraux

Expérience	X_1	X_2	X_3	$X_4=X_1.X_2.X_3$	Y_{Cu}	Y_{Sn}	Y_{Tmax}	Y_{pH}	$Y_{précipité}$
1	-1	-1	-1	-1	39,2	90,5	25,1	N.M.*	Non
2	1	-1	-1	1	35,3	90,7	26,2	N.M.	Non
3	-1	1	-1	1	36	98,6	28,3	N.M.	Non
4	1	1	-1	-1	81,4	91,3	30,0	N.M.	Non
5	-1	-1	1	1	53,3	83,3	22,1	N.M.	Non
6	1	-1	1	-1	61,8	89,1	23,4	N.M.	Non
7	-1	1	1	-1	24,1	83,1	21,9	N.M.	Non
8	1	1	1	1	73,9	96	23,6	N.M.	Non
9 ou PC1	0	0	0	0	72,7	85,5	24,6	N.M.	Non
10 ou PC2	0	0	0	0	71,6	90,6	24,2	N.M.	Non
11 ou PC3	0	0	0	0	70,8	78	23,8	N.M.	Non
Moyenne des points centraux					71,7	88,1			
Ecart-type des points centraux					0,96	6,37			

*Non mesurable

On peut observer que les températures maximales enregistrées lors des expériences n'ont pas dépassé 30 °C, indiquant que l'échauffement du milieu réactionnel a bien été maîtrisé par l'utilisation du cryostat. Le pH final n'est pas mesurable car la concentration en protons en fin de lixiviation est supérieure à 1 $mol.L^{-1}$. Cela a permis d'éviter la précipitation de SnO_2, xH_2O : nous n'avons pas observé la formation d'un précipité avant ou pendant l'étape de filtration.

Les valeurs et p-values des contrastes pour les réponses Y_{Sn} et Y_{Cu} ont été calculées et sont présentées dans le Tableau XLIII. L'écart-type de chaque contraste est calculé grâce à l'équation (24), puis la variable pour la loi de Student t_{exp} avec l'équation (25). Enfin, Les p-values sont déterminées en utilisant la loi de Student bilatérale pour la valeur t_{exp} et un degré de liberté égal au nombre de points centraux moins un, c'est-à-dire 2. Pour qu'un contraste soit statistiquement significatif, sa p-value doit être inférieure à 0,05 ou 5 %.

$$s_L = \frac{s}{\sqrt{8}} \qquad (24)$$

$$t_{exp} = \frac{|L_i|}{s_L} \qquad (25)$$

Tableau XLIII : valeurs et p-value des contrastes pour les deux réponses étudiées

Etain			**Cuivre**		
Contraste	Valeur	p-value	Contraste	Valeur	p-value
L_0	90,80	$6,15*10^{-4}$	L_0	50,62	$4,48*10^{-5}$
L_1	-0,42	0,87	L_1	12,69	$7,12*10^{-4}$
L_2	0,08	0,98	L_2	3,35	$1,01*10^{-2}$
L_3	-1,97	0,47	L_3	2,35	$2,02*10^{-2}$
L_4	2,29	0,42	L_4	-1,01	0,10
L_{12}	0,42	0,87	L_{12}	10,99	$9,48*10^{-4}$
L_{13}	1,37	0,60	L_{13}	2,23	$2,24*10^{-2}$
L_{14}	-2,12	0,45	L_{14}	-7,28	$2,16*10^{-3}$

Il ressort de l'analyse statistique des contrastes de la réponse Y_{Sn}, que seul le contraste L_0 est influant et donc qu'aucun des quatre facteurs étudiés n'est statistiquement influant. On en déduit donc que les paramètres sélectionnés n'influent pas sur le taux de lixiviation de l'étain. Les taux de lixiviation de l'étain étant élevés dans toutes les expériences, on peut affirmer que ce métal est préférentiellement dissout par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 quelles que soient les conditions expérimentales.

Au contraire, l'analyse des contrastes de la réponse Y_{Cu} suggère que la plupart d'entre eux sont significatifs en raison de leur faible p-value. Seul le contraste L_4 associé au facteur X_4 n'est pas significatif, ce qui permet d'éliminer les coefficients a_4, a_{14}, a_{24} et a_{34} et surtout d'affirmer que le rapport molaire entre les protons et les métaux n'affecte pas le taux de lixiviation du cuivre. Cependant, nous observons que la valeur du contraste L_0 - et donc du coefficient a_0 – n'est pas égale à la moyenne des réponses aux points centraux. Par conséquent, le postulat de linéarité n'est pas respecté et le modèle ne peut pas être accepté ni exploité pour définir les conditions optimales de lixiviation. Trois conclusions peuvent cependant être tirées de ces 11 expériences :

- Le rendement de lixiviation de l'étain n'est pas dépendant des conditions de lixiviation et reste élevé, il n'y a donc pas besoin de chercher un modèle de prédiction pour le maximiser
- Le facteur régissant le rapport molaire entre les protons et les métaux n'est pas influent : il n'est donc plus nécessaire de l'étudier pour l'optimisation de l'étape de

lixiviation. Il sera désormais fixé à un rapport molaire de 3 pour s'assurer de ne pas précipiter l'acide stannique prématurément

- Le postulat de linéarité n'est pas respecté : il faut donc utiliser un nouveau plan d'expériences non linéaire pour déterminer un modèle de prédiction quadratique

2.2.2. Plan d'expériences central composite

Les expériences supplémentaires nécessaires à l'établissement du plan central composite – c'est-à-dire les 6 points axiaux et 2 PC – ont été réalisées et la réponse Y_{Cu} a été calculée pour chaque nouvelle expérience. Les résultats obtenus dans le Tableau XLIV montrent de nouveau que les points centraux sont assez répétables. On constate de nouveau que les rendements de lixiviation de l'étain restent très élevés quelles que soient les conditions opératoires. C'est pourquoi l'analyse approfondie du plan d'expériences n'est effectuée que dans le cas du cuivre afin de déterminer les conditions opératoires qui maximisent son rendement de lixiviation.

Tableau XLIV : résultats des expériences du plan central composite

Expériences	X_1	X_2	X_3	Y_{Cu}	Y_{Sn}
1	-1	-1	-1	39,2	90,5
2	1	-1	-1	35,3	90,7
3	-1	1	-1	36	98,6
4	1	1	-1	81,4	91,3
5	-1	-1	1	53,3	83,3
6	1	-1	1	61,8	89,1
7	-1	1	1	24,1	83,1
8	1	1	1	73,9	96
9	-1,41	0	0	37,5	96,5
10	1,41	0	0	66,3	96,6
11	0	-1,41	0	68,6	93,1
12	0	1,41	0	67,5	95,6
13	0	0	-1,41	34,7	95,2
14	0	0	1,41	60,1	95,6
15 ou PC1	0	0	0	72,7	85,5
16 ou PC2	0	0	0	71,6	90,6
17 ou PC3	0	0	0	70,8	78
18 ou PC4	0	0	0	77,8	92,2
19 ou PC5	0	0	0	71,7	96,1

Le traitement des résultats par calcul matriciel sur Excel™ et l'utilisation de la loi de Student ont permis de déterminer les valeurs et p-values des coefficients du modèle de prédiction quadratique. Ces données apparaissent dans le Tableau XLV et les coefficients dont la p-value est inférieure à 0,05 sont statistiquement significatifs. Les détails complets de calculs sont disponibles en Annexe 2.

Tableau XLV : analyse statistique des coefficients du modèle quadratique

Coefficient	Valeur[1]	Variance[1]	Ecart-type[2]	t_{exp}[3]	p-value[4]	Significatif ?
a_0	72,28	1,439	1,2	60,256	$4,54*10^{-7}$	Oui
a_1	11,73	0,662	0,814	14,418	$1,35*10^{-4}$	Oui
a_2	2,03	0,662	0,814	2,493	0,07	Non
a_3	4,76	0,662	0,814	5,852	$4,25*10^{-3}$	Oui
a_{12}	11,30	0,992	0,996	11,351	$3,43*10^{-4}$	Oui
a_{13}	2,11	0,992	0,996	2,119	0,10	Non
a_{23}	-7,48	0,992	0,996	7,516	$1,68*10^{-3}$	Oui
a_{11}	-9,43	0,955	0,977	9,653	$6,44*10^{-4}$	Oui
a_{22}	-1,33	0,955	0,977	1,365	0,24	Non
a_{33}	-11,69	0,955	0,977	11,965	$2,80*10^{-4}$	Oui

[1] : déterminés par calcul matriciel [2] : racine carrée de la variance

[3] : $\frac{|coefficient|}{écart-type}$ [4] : loi de Student bilatérale (t_{exp} ; nombre de PC - 1)

On observe que trois des coefficients – a_2, a_{13} et a_{22} – ne sont pas significatifs et peuvent donc être négligés pour l'écriture du modèle de prédiction donné dans l'équation (28) :

$$Y_{Cu} = 72.28 + 11.73 * x_1 + 4.76 * x_3 + 11.3 * x_1 * x_2 - 7.48 * x_2 * x_3 - 9.43 * x_1^2 - 11.69 * x_3^2 \quad (28)$$

Les réponses prédites sont calculées grâce au modèle, puis sont comparées aux valeurs expérimentales. Les résidus, présentés dans le Tableau XLVI, correspondent à la différence entre les réponses expérimentales et les réponses prédites par le modèle. On observe que les résultats sont généralement proches, mais qu'il y a une différence importante pour les expériences 5 et 13.

Tableau XLVI : calcul des réponses prédites par le modèle quadratique et valeur des résidus

Expérience	*Réponses expérimentales*	*Réponses prédites*	*Résidus*
1	39,18	38,48	0,70
2	35,33	39,34	-4,01
3	36,01	30,84	5,17
4	81,36	76,92	4,44
5	53,26	62,97	**-9,71**
6	61,83	63,83	-2,00
7	24,14	25,40	-1,26
8	73,94	71,47	2,47
9	37,48	36,98	0,50
10	66,32	70,07	-3,75
11	68,55	72,28	-3,73
12	67,45	72,28	-4,83
13	34,73	42,32	**-7,59**
14	60,09	55,75	4,34
15 ou PC1	72,74	72,28	0,46
16 ou PC2	71,59	72,28	-0,69
17 ou PC3	70,84	72,28	-1,44
18 ou PC4	77,83	72,28	5,55
19 ou PC5	71,69	72,28	-0,59

Ces résidus sont ensuite utilisés pour réaliser l'analyse ANOVA du modèle (Tableau XLVII). Pour ce faire, la somme des carrés des écarts, le nombre de degrés de liberté et les carrés moyens de chaque source de dispersion sont calculés. On en déduit ensuite la variable associée à la loi de Fisher, pour finalement obtenir une p-value très faible ($7{,}65.10^{-7}$) ainsi qu'un coefficient de corrélation quadratique r^2 de 0,94. La p-value étant très inférieure à 5 % et le r^2 proche de 1, on peut affirmer que le modèle de prédiction établi par le plan d'expériences central composite est adapté. Le détail complet de l'analyse ANOVA est disponible dans l'Annexe 3.

Tableau XLVII : analyse ANOVA du modèle de prédiction

Source de dispersion	**Somme des carrés des écarts**	**Degrés de liberté**	**Carrés moyens**	**F**	**p-value**
Modèle	5375,806	6	895,968	33,85	$7{,}65*10^{-7}$
Résidus	317,591	12	26,466		
Total (expérimental)	5718,808	18	317,712		

L'équation du modèle est ensuite utilisée pour déterminer les valeurs de X_1, X_2 et X_3 de sorte à maximiser la valeur de Y_{Cu}. Un optimum a été trouvé pour X_1= 1,41, X_2= 1,41 et X_3= -0,2 avec une réponse prédite d'environ 93 %. La représentation graphique en trois dimensions pour X_3= -0,2 est visible sur la Figure 44, où l'on observe très bien la courbure liée au facteur X_1.

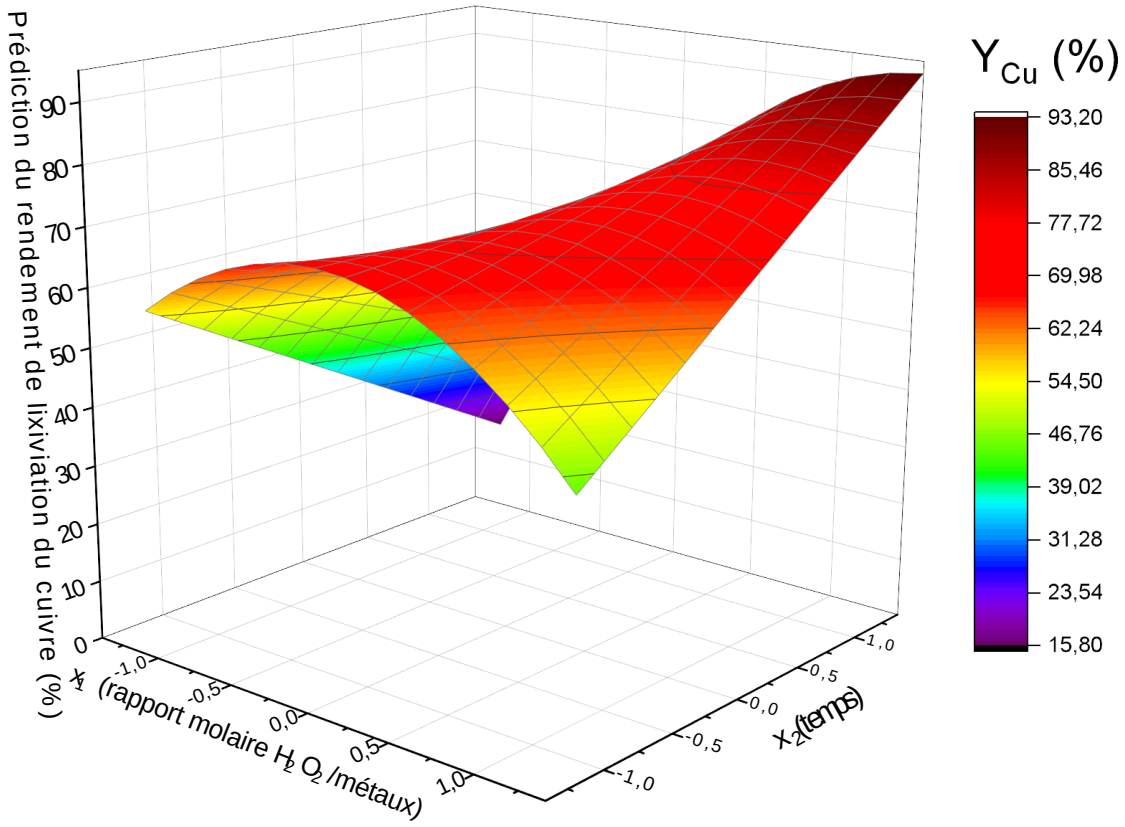


Figure 44 : représentation 3D de la réponse prédite en fonction de X_1 et X_2 et pour X_3 = -0,2

En se remplaçant dans les bornes de travail d'origine, on trouve un optimum proche de 86 % de taux de lixiviation du cuivre pour X_1= 1, X_2= 1 et X_3= -0,2. Cela correspond aux conditions expérimentales suivantes : un rapport molaire entre H_2O_2 et les métaux de 2, une durée de lixiviation de 4 heures, un rapport liquide/solide de 14 $mL.g^{-1}$ et un rapport molaire entre les protons et les métaux fixé à 3. Ces conditions optimales ont été testées et répétées trois fois et des rendements de lixiviation de cuivre et de l'étain de 82,8 ± 4,4 % et 96,1 ± 0,5 % ont été obtenus. Ces résultats expérimentaux sont satisfaisants et proches de ceux prédits par le modèle quadratique.

Conclusion sur l'étude de la lixiviation des broyats par le mélange H_2O_2/H_2SO_4

Pour conclure sur cette étude, le plan central composite à trois facteurs a permis d'établir un modèle de prédiction robuste, de déterminer les conditions optimales de lixiviation conduisant à l'obtention de rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain supérieurs respectivement à 82 % et 96 %.

3. Etude de la lixiviation des broyats en deux étapes

Lors de leurs travaux, Birloaga et al. [90-92] ainsi que Magalhães et al. [93] ont montré que le rendement de lixiviation du cuivre pouvait être amélioré en effectuant des lixiviations en plusieurs étapes. Ce procédé, parfois appelé « lixiviation en cascade », consiste à effectuer une ou plusieurs lixiviations sur des résidus d'une précédente lixiviation. Partager la quantité nécessaire de H_2O_2 entre plusieurs étapes de lixiviation pourrait permettre de limiter sa dismutation, qui a lieu quelles que soient les conditions opératoires.

Avec 82,8 % de cuivre et 96,1 % d'étain lixivié après une étape, effectuer une étape de lixiviation supplémentaire apparait comme un moyen d'augmenter leur rendement de lixiviation. Cette partie se concentre donc sur l'efficacité de la lixiviation en deux étapes des broyats, afin, d'une part, d'améliorer les rendements de lixiviation de l'étain et du cuivre et d'autre part, de limiter si possible la surconsommation en H_2O_2.

3.1. Matériels et méthodes

3.1.1. Principe de la lixiviation multi-étapes

Dans le cas d'une lixiviation en deux étapes, les résidus lavés issus de la première lixiviation sont de nouveau lixiviés par un mélange H_2O_2/H_2SO_4. Comme à l'issue d'une lixiviation en une seule étape, les nouveaux résidus solides sont lavés par repulpage puis dissous à l'eau régale. Le synoptique de ce protocole est présenté sur la Figure 45. La méthode de calcul des rendements de lixiviation doit être adaptée pour prendre en compte les deux solutions supplémentaires, ce qui donne la formule de l'équation (29) :

$$R_{Métal} = 100 * \frac{m_{métal\ lixiviat\ 1}+m_{métal\ lavage\ 1}+m_{métal\ lixiviat\ 2}+m_{métal\ lavage\ 2}}{m_{métal\ lixiviat\ 1}+m_{métal\ lavage\ 1}+m_{métal\ lixiviat\ 2}+m_{métal\ lavage\ 2}+ m_{métal\ résidu}} \quad (29)$$

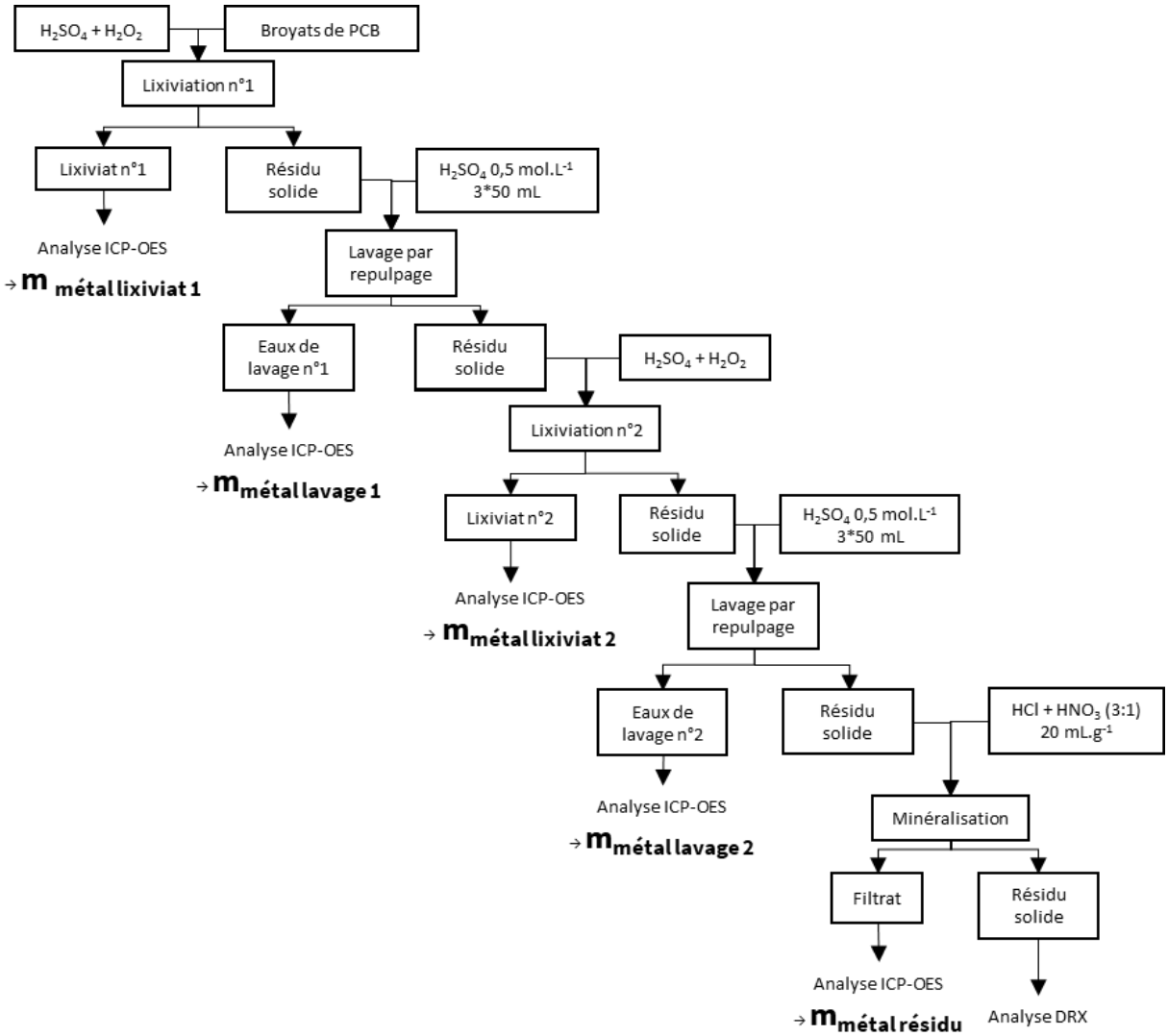


Figure 45 : procédé de lixiviation en deux étapes avec étapes de lavage et minéralisation finale

L'objectif du présent travail étant de lixivier un maximum de cuivre et d'étain tout en limitant la quantité de H_2O_2 à utiliser. C'est pourquoi dans cette étude, la quantité de H_2O_2 calculée pour une unique lixiviation a été partagée entre deux étapes de lixiviation.

La quantité de matière de H_2O_2 déterminée comme optimale (rapport molaire de 2 entre H_2O_2 et les métaux) a été répartie sur les deux étapes de lixiviation de trois façons différentes :

- Première lixiviation avec 50 % de la quantité de H_2O_2, suivi d'une deuxième lixiviation avec les 50 % restants
- Première lixiviation avec 75 % de la quantité de H_2O_2, suivi d'une deuxième lixiviation avec les 25 % restants
- Lixiviation unique avec 100 % de la quantité de H_2O_2

Pour chacune des expériences, les conditions suivantes sont maintenues : une masse initiale de broyat de 10 g, un rapport molaire entre protons et métaux égale à 3, un rapport L/S de 14 $mL.g^{-1}$ et un temps de réaction de 4 heures. Après chaque lixiviation, les résidus sont lavés par repulpage avec 3 fois 50 mL de H_2SO_4 0,5 $mol.L^{-1}$ et les résidus finaux sont minéralisés à l'eau régale. Les protocoles 1 et 2 sont testés trois fois et les rendements de lixiviation de l'ensemble des métaux sont calculés à l'aide du protocole de la Figure 10 et de l'équation (29). Le protocole 3 a déjà été étudié dans le cadre du plan d'expériences central composite et n'a donc pas besoin d'être répété.

3.1.2. Composition des broyats utilisés

Le lot de broyats utilisé pour le test des conditions optimales obtenues suite au plan d'expériences central composite est de nouveau utilisé pour l'étude de la lixiviation en deux étapes. Le Tableau XLVIII rappelle la composition de ce lot de broyat :

Tableau XLVIII : rappel de la composition des broyats utilisés pour l'optimisation de la lixiviation

Métal	*Cu*	*Sn*	*Ni*	*Zn*	*Pb*	*Fe*	*Al*	*Ag*
Teneur massique (%)	69,31 ± 2,44	12,23 ± 1,43	2,58 ± 0,20	1,58 ± 0,52	0,94 ± 0,23	0,93 ± 0,28	0,21 ± 0,01	0,18 ± 0,04

3.2. Résultats et discussions

3.2.1. Comparaison des résultats des différents protocoles de lixiviation

Les résultats des trois protocoles de lixiviation sont présentés dans le Tableau XLIX. Dans le cas de l'étain, le rendement de lixiviation a sensiblement augmenté par rapport à la lixiviation unique, en passant de 96,1 % à 97,6 % ou 97,8 % de rendement. En revanche, une augmentation plus importante du rendement de lixiviation du cuivre est observée : en partageant la quantité de H_2O_2 entre les deux étapes de lixiviation, ce rendement est passé de 82,8 % à 95,9 % ou 97,3 %. Cette amélioration peut être expliquée par le fait qu'à chaque étape, une quantité moindre de cuivre est lixiviée et participe donc moins à la dismutation de H_2O_2 par dégradation homogène.

Tableau XLIX : taux de lixiviation du cuivre et de l'étain à l'issu des trois procédures

Procédure de lixiviation	**1ère étape : 50% H_2O_2 2nd étape : 50% H_2O_2**	**1ère étape : 75% H_2O_2 2nd étape : 25% H_2O_2**	**1 étape : 100% H_2O_2**
Rendement de lixiviation du cuivre	97,3 ± 1,1 %	95,9 ± 2,2 %	82,8 ± 4,4 %
Rendement de lixiviation de l'étain	97,8 ± 0,2 %	97,6 ± 0,3 %	96,1 ± 0,5 %

3.2.3. Composition des lixiviats et des résidus

Le protocole ayant donné les meilleurs résultats est celle où la quantité d'oxydant est partagée équitablement entre les deux étapes de lixiviation. En plus de 97,8 % de l'étain et 97,3 % du cuivre, nous avons également lixivié 68,3 % du nickel, 95,6 % du zinc, 36,6 % du fer et 19,7 % de l'aluminium. A l'issue de ces deux étapes de lixiviation, nous avons obtenus et analysés deux lixiviats, dont les compositions sont présentées dans le Tableau L.

Tableau L : concentrations des métaux en solution dans les lixiviats obtenus après deux lixiviations avec 50% H_2O_2

Métal	**Concentration dans le 1er lixiviat (g.L^{-1})**	**Concentration dans le 2nd lixiviat (g.L^{-1})**
Cu	26,4	44,59
Sn	7,54	0,46
Ni	0,75	1,04
Zn	0,55	0,7
Fe	0,2	0,03
Al	0,02	< 0,01

On observe que le premier lixiviat est bien plus riche en étain que le second, ce qui était attendu car ce métal est préférentiellement lixivié étant donné son faible potentiel redox. En revanche, le second lixiviat est bien plus riche en cuivre, ce qui s'explique par le fait que les autres métaux ont été majoritairement lixiviés lors de la première étape. Les concentrations en nickel et zinc sont équivalentes dans les deux lixiviats, mais les concentrations en fer et aluminium sont plus élevées dans la première solution, bien que les valeurs soient faibles.

La concentration en étain dans le deuxième lixiviat (0,46 g.L^{-1}) est trop faible pour envisager la récupération de l'étain sous la forme d'acide stannique par augmentation du pH. Pour pallier ce problème, il a été décidé de mélanger les deux lixiviats obtenus pour n'en avoir plus qu'un à traiter. Le volume moyen des premiers lixiviats étant d'environ 140 mL et celui des seconds lixiviats d'environ 70 mL, leur mélange mène à l'obtention d'une solution dont la composition est présentée dans le Tableau LI.

Tableau LI : composition du lixiviat unique après deux étapes de lixiviation

Métal	*Cu*	*Sn*	*Ni*	*Zn*	*Fe*	*Al*
Concentration (g.L^{-1})	32,5	5,17	0,85	0,6	0,14	0,02

En plus des lixiviats, les eaux de lavage ont été analysées par ICP-OES et leur composition est donnée dans le Tableau LII. Si l'on retrouve la majorité des métaux à une concentration de l'ordre du mg.L^{-1} ou de la dizaine de mg.L^{-1}, ces eaux sont plus concentrées en cuivre : entre 600 et 700 mg.L^{-1}. Il est nécessaire de récupérer le cuivre par exemple à l'aide d'une résine échangeuse d'ions avant d'envisager le rejet d'un tel effluent dans le milieu naturel.

Tableau LII : concentration en métaux dans les eaux de lavage issues de la première et seconde lixiviation

Métal	*Concentration dans eaux de lavage 1 (mg.L^{-1})*	*Concentration dans eaux de lavage 2 (mg.L^{-1})*
Cu	635,12	598,71
Sn	33,71	6,33
Ni	20,99	15,05
Zn	15,37	9,44
Fe	6,15	0,46
Al	0,74	0,24

Le résidu issu de la deuxième étape de lixiviation a été analysé par diffraction des rayons X avant d'être minéralisés et analysés par ICP-OES. La Figure 46 présente son diffractogramme.

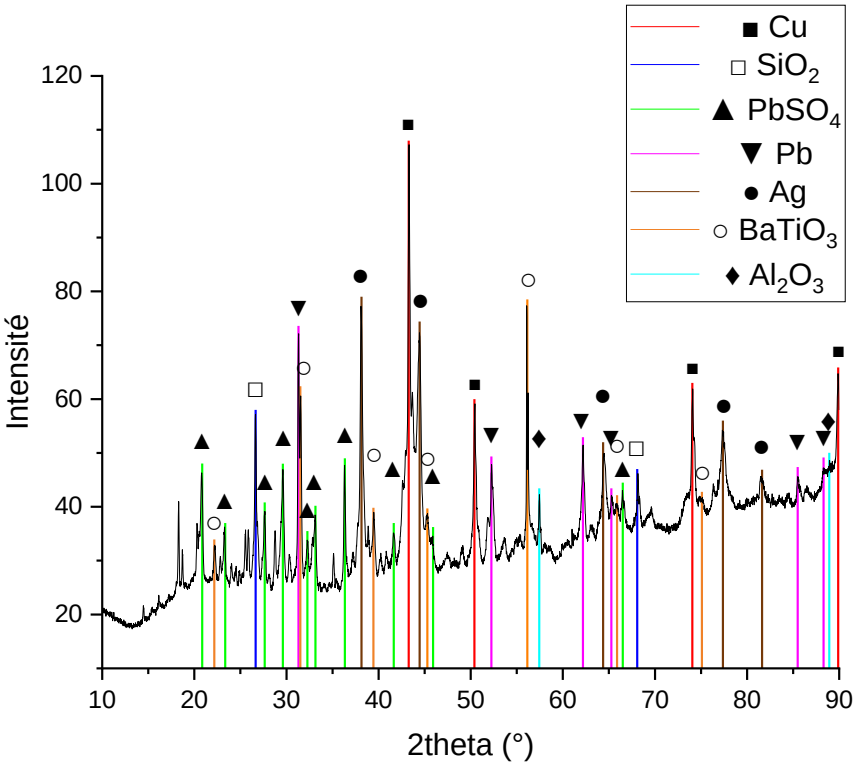


Figure 46 : diffractogramme du résidu issu de la deuxième lixiviation avec 50% de H_2O_2

Tout d'abord on observe que le signal associé au cuivre reste important malgré un rendement de lixiviation très élevé, mais qui s'explique par le fait que le cuivre représentait près de 70 % de la masse initiale. On retrouve le plomb sous forme métallique et de sulfate $PbSO_4$, ce qui signifie que ce métal n'a pas été lixivié. De plus, on ne retrouve l'argent que sous sa forme métallique et non de sulfate, ce qui veut dire qu'il n'a pas ou presque pas été lixivié. On peut également observer les signaux de la silice SiO_2 qui proviennent des fibres de verre, ainsi que des céramiques de condensateurs comme l'alumine Al_2O_3 ou le titanate de baryum $BaTiO_3$ [2, 33].

Enfin, l'analyse ICP-OES suite à la minéralisation de ces broyats a permis d'obtenir la composition en métaux des résidus, présentée dans le Tableau LIII.

Tableau LIII : composition massique des résidus de la lixiviation en deux étapes

Métal	*Cu*	*Sn*	*Ni*	*Zn*	*Pb*	*Fe*	*Al*	*Ag*	*Au*	*Pd*
Teneur massique (%)	12,22	1,61	5,43	0,34	3,50	3,35	0,96	1,14	0,34	0,30

Comme le diffractogramme l'indiquait, il reste une quantité de cuivre (12,22 %) importante dans les résidus, ainsi que du plomb à hauteur de 3,5 %. Si à première vue ce taux de cuivre résiduel semble élevé, il faut prendre en compte le fait qu'il y a eu une importante perte en masse de 85 % en moyenne et que cette teneur demeure négligeable par rapport aux broyats initiaux qui contenaient autour de 70 % de cuivre. Par ailleurs, les résidus obtenus sont plus riches en métaux précieux comparés aux broyats de départ ou dans les minerais naturels [122, 123, 127], comme le récapitule le Tableau LIV.

Tableau LIV : comparaison des teneurs en métaux précieux

Métal	**Ag**	**Au**	**Pd**
Minerais (%)	< 0,05	< 0,002	< 0,0015
Lot initial (%)	0,18	0,09	0,05
Résidus (%)	1,14	0,34	0,30

Ces résidus de lixiviation pourraient être encore davantage enrichis en métaux précieux à l'aide de procédés physiques. Après une caractérisation minéralogique poussée par GeoRessources, des méthodes de séparation basées sur la différence de densité, de conductivité électrique ou de susceptibilité magnétique entre les métaux précieux et les autres phases en présence pourront être mises en place. La matière enrichie pourra enfin être traitée pour récupérer sélectivement les métaux précieux, par voie hydrométallurgique [90-93], ionométallurgique [135] ou pyrométallurgique.

Conclusion sur la lixiviation en deux étapes

L'étude d'un procédé de lixiviation en deux étapes a été menée pour vérifier si elle permettait d'augmenter les rendements de lixiviation, en particulier celui du cuivre. Nous avons effectivement pu observer que l'on pouvait lixivier plus de 97 % du cuivre contre 82,8 % précédemment en utilisant pourtant la même quantité d'oxydant. La répartition équimolaire de H_2O_2 entre les deux étapes de lixiviation a donné les meilleurs rendements à la fois pour le cuivre et l'étain (> 97 %) et a permis d'obtenir un résidu solide enrichi en métaux précieux.

4. Essai à l'échelle pilote de laboratoire

Les expériences menées à l'échelle du laboratoire ayant conduit à des rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain proche de 100 %, il a été décidé de tester les conditions optimales à l'échelle d'un pilote de laboratoire.

4.1. Matériels et méthodes

4.1.1. Protocoles de lixiviation

Le protocole de lixiviation en deux étapes a conduit à des rendements plus élevés que le protocole en une étape. Le changement d'échelle avec un tel protocole peut être particulièrement complexe avec des volumes et masses plus importantes à gérer. C'est pourquoi deux protocoles ont été testés à l'échelle pilote de laboratoire : le protocole de lixiviation en une seule étape et le protocole de lixiviation en deux étapes. Pour effectuer ces essais, un réacteur en verre de 3 litres avec une double-paroi permettant l'utilisation du cryostat a été utilisé. La Figure 47 montre une photographie du réacteur lors d'une lixiviation de broyats et dans lequel se trouvent le module d'agitation, la sonde de température et les électrodes pour le suivi de potentiel.

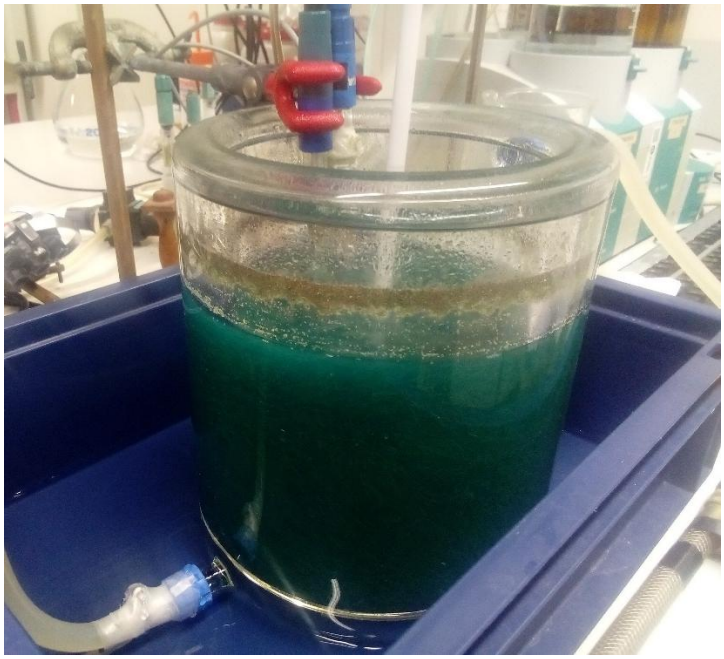


Figure 47 : réacteur de 3 litres lors d'une lixiviation de broyats de cartes électroniques

Lixiviation en une seule étape

Pour l'essai du protocole en une seule étape, une masse de 143 grammes de broyats a été lixiviée par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 avec les paramètres expérimentaux suivants : un rapport molaire de 2 entre H_2O_2 et les métaux, un rapport molaire de 3 entre les protons et les métaux, un rapport L/S de 14 $mL.g^{-1}$ (donc un volume d'environ 2 litres) et un temps de lixiviation de 4 heures. Le cryostat a été réglé à 20 °C tandis qu'un suivi de la température et du potentiel est effectué. Un mélange le plus homogène possible du milieu réactionnel a été réalisé à l'aide d'un module d'agitation en forme d'ancre de diamètre 6,5 cm. Pendant la lixiviation, un suivi de la température et du potentiel a été effectué. Après lixiviation, filtration et lavage par repulpage des résidus avec H_2SO_4 0,5 $mol.L^{-1}$, le lixiviat et eaux de lavage obtenus ont été analysés par ICP-OES. Le résidu de lixiviation a été séché à l'étuve et pesé.

Lixiviation en deux étapes avec partage de H_2O_2

Le deuxième essai à l'échelle pilote de laboratoire était une lixiviation en deux étapes où la quantité de H_2O_2 a été partagée équitablement entre les deux étapes. La masse de broyat initiale était d'environ 143 grammes et un rapport L/S de 14 $mL.g^{-1}$ a été conservé pour les deux étapes de lixiviation. La concentration initiale de H_2SO_4 a été fixée à 2 $mol.L^{-1}$ pour éviter la précipitation de sulfate de cuivre. Le temps de lixiviation lors des deux étapes a été réduit à deux heures car il n'y avait plus de peroxyde d'hydrogène pour assurer la lixiviation du cuivre et de l'étain. Le cryostat réglé à 20 °C a été utilisé et le suivi de température et de potentiel a été effectué. L'agitation est garantie par le module en forme d'ancre. Après la première lixiviation, le résidu a été lavé par repulpage avec H_2SO_4 à 0,5 $mol.L^{-1}$, a été pesé sans séchage puis réutilisé pour la deuxième lixiviation. Le résidu alors obtenu a été lavé, séché à l'étuve puis pesé. Après homogénéisation, une partie des résidus a ensuite été minéralisé par de l'eau régale, tandis que l'autre partie a été conservée pour une future caractérisation minéralurgique par GéoRessources (au moins 100 g nécessaires). Les lixiviats, les eaux de lavage et le filtrat de minéralisation ont été analysés en ICP-OES afin de déterminer les rendements de lixiviation des métaux et la composition des résidus.

4.1.2. Composition des broyats utilisés

Les broyats utilisés pour cet essai à l'échelle pilote de laboratoire sont ceux utilisés lors de l'étape d'optimisation de la consommation de H_2O_2. Leur composition est rappelée dans le Tableau LV.

Tableau LV : composition des broyats utilisés lors de l'essai de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire

Métal	*Cu*	*Sn*	*Ni*	*Zn*	*Pb*	*Fe*	*Al*	*Ag*
Teneur massique (%)	69,31 ± 2,44	12,23 ± 1,43	2,58 ± 0,20	1,58 ± 0,52	0,94 ± 0,23	0,93 ± 0,28	0,21 ± 0,01	0,18 ± 0,04

4.2.1 Lixiviation en une étape à l'échelle pilote de laboratoire

Lors de la lixiviation, un important dégagement d'oxygène a été observé. Les bulles ont entrainé avec elles les particules les plus fines qui se sont déposées sur les parois du réacteur, au-dessus du niveau du liquide. Les suivis du potentiel et de la température ont été effectués et sont présentés sur la Figure 48. Une température maximale de 66,2°C a été relevée malgré l'utilisation du cryostat et le potentiel a chuté après moins de deux heures de réaction. La limitation de l'échauffement par le cryostat n'a pas été efficace pour le changement d'échelle et il n'est sans doute pas utile de poursuivre la lixiviation pendant 4 heures car il n'y a plus de peroxyde d'hydrogène résiduel. La disparition de H_2O_2 a été confirmée par manganimétrie.

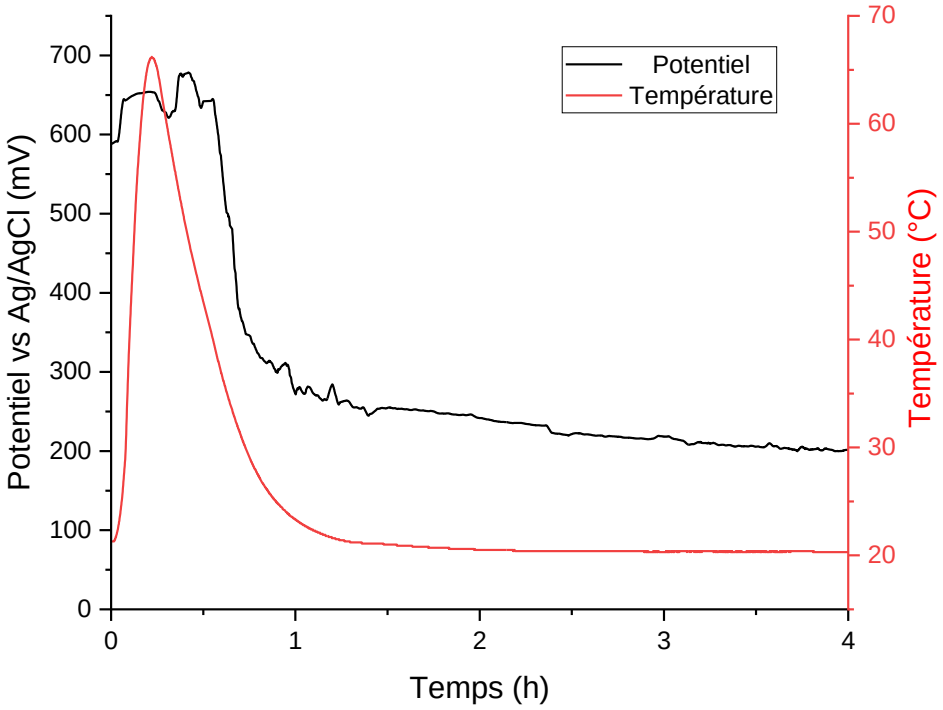


Figure 48 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation en une étape à l'échelle pilote de température

A l'issu de la lixiviation, on a pu observer la présence de sulfate de cuivre (Figure 49). La précipitation peut s'expliquer par un déplacement de l'équilibre chimique dû à une trop forte concentration en sulfate ($[SO_4^{2-}] \simeq 3$ mol.L^{-1}). Une partie des broyats s'est retrouvée « emprisonnée » dans le sulfate de cuivre et il est donc possible qu'ils aient été moins exposés au mélange H_2O_2/H_2SO_4. Par ailleurs, du sulfate de cuivre (sous forme de cristaux) s'est également formé dans le lixiviat au bout de quelques heures.

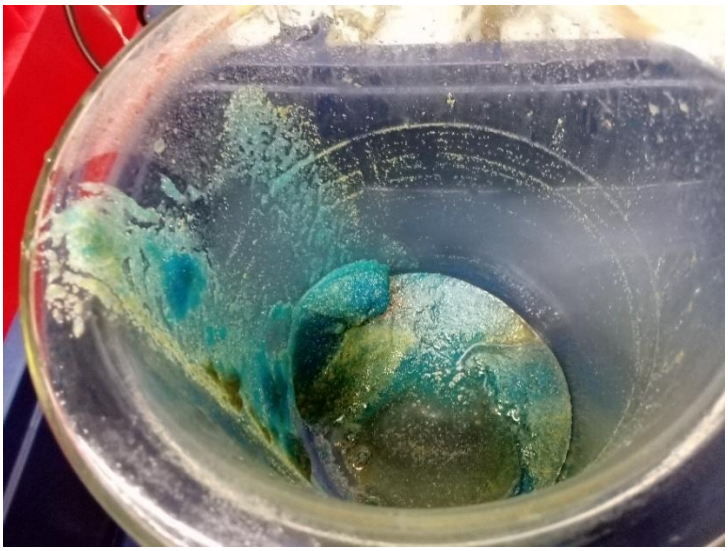


Figure 49 : présence de sulfate de cuivre dans le réacteur pendant la filtration

Afin de récupérer les résidus de lixiviation, une quantité importante de H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} a été utilisée pour dissoudre le sulfate de cuivre. Un volume d'eaux de lavage de 1937 mL a ainsi été récupérée, ainsi qu'un lixiviat de 1760 mL et environ 40,43 grammes de résidus, soit 28,3 % de la masse initiale (soit une perte en masse de 71,7 %). Les concentrations en métaux dans le lixiviat et les eaux de lavage sont données dans le Tableau LVI. Les eaux de lavage sont très chargées en cuivre (12,5 g.L^{-1}) en raison de la dissolution de $CuSO_4$,$7H_2O$.

Tableau LVI : composition du lixiviat et des eaux de lavage de l'essai de lixiviation en une étape à l'échelle pilote de laboratoire

Métal	Cu	Sn	Ni	Zn	Fe	Al
Concentration dans le lixiviat (g.L^{-1})	26,50	8,32	1,27	0,49	0,26	0,06
Concentration dans les eaux de lavage (g.L^{-1})	12,47	0,86	0,08	0,36	0,31	0,01

En prenant en compte la composition initiale des broyats, les rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain ont été estimés et sont comparés à ceux obtenus lors des essais à l'échelle du laboratoire. Le rendement de lixiviation de l'étain est ici de 93,2 % contre 96,1 % précédemment, ce qui reste un résultat très bon. Cependant le rendement de lixiviation du cuivre est passé de 82,8 % à 71,4 %, ce qui représente une diminution conséquente. Cela peut s'expliquer par le fait qu'une partie des broyats n'a pas été suffisamment au contact du mélange H_2O_2/H_2SO_4 ou parce que la température élevée du milieu réactionnel a entraîné la dismutation rapide du peroxyde d'hydrogène.

Ce premier essai à l'échelle pilote de laboratoire n'a pas été très concluant. Le rendement de lixiviation du cuivre était trop faible, la température du milieu réactionnel a été mal maîtrisée et la précipitation abondante de $CuSO_4$,$7H_2O$ a perturbé la lixiviation des broyats. Par ailleurs, la disparition du peroxyde d'hydrogène a été très rapide (moins d'une heure). Il a donc été décidé, pour l'essai suivant, de fixer la concentration en H_2SO_4 à 2 mol.L^{-1} et le temps de réaction à 2 heures.

4.2.2 Lixiviation en deux étapes à l'échelle pilote de laboratoire

Lors de la première lixiviation, une température maximale de 51,1 °C avait été mesurée et le potentiel avait chuté au bout d'un peu moins d'une heure (Figure 50). Les dégagements gazeux observés dans cette étude étaient moins importants que lors de l'essai précédent, moins de broyats se sont collés à la paroi du réacteur et il n'y a pas eu la formation de sulfate de cuivre. La disparition complète de H_2O_2 après deux heures de réaction a été confirmée par manganimétrie. Nous avons obtenu un premier lixiviat (1870 mL) et moins d'eaux de lavage que précédemment (851 mL) car il n'y a pas eu besoin de dissoudre de sulfate de cuivre. Une deuxième lixiviation a été effectuée sur les résidus humides (environ 89,2 grammes) pour obtenir un second lixiviat (1180 mL) et des eaux de lavage (543 mL). Après lavage et séchage, un résidu solide d'environ 25,7 grammes a été obtenu, soit 18 % de la masse initiale correspondant à une perte en masse de 82 %.

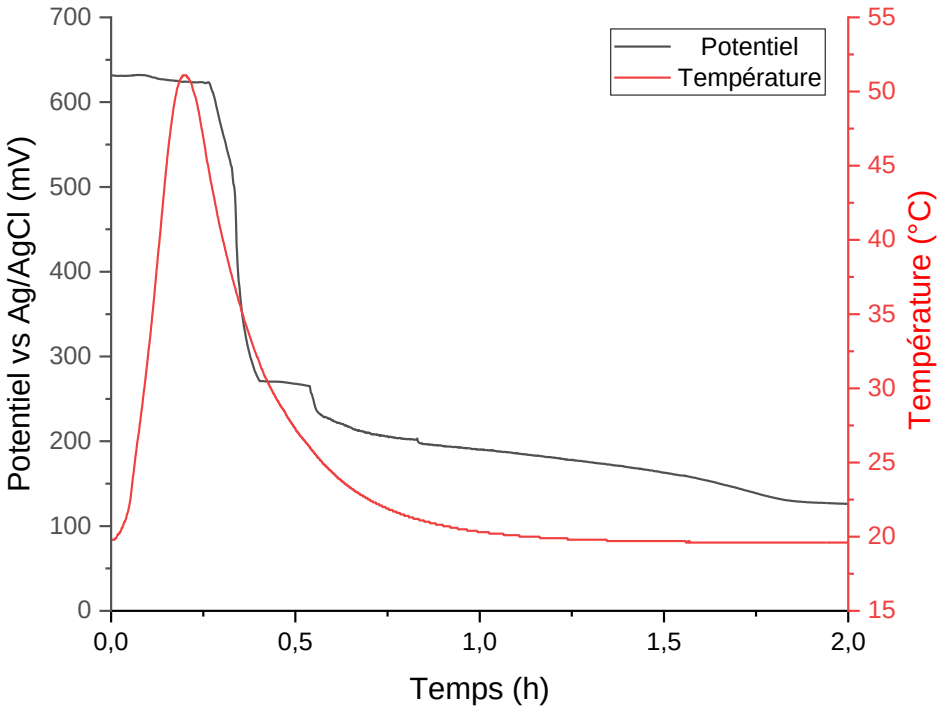


Figure 50 : suivi du potentiel et de la température lors de la lixiviation en deux étapes à l'échelle pilote de température

Les lixiviats obtenus ont été analysés par ICP-OES et leur composition est donnée dans le Tableau LVII. Comme lors des essais réalisés sur 10 g, l'étain est majoritairement lixivié lors de la première étape alors que le cuivre se retrouve à des concentrations proches dans les deux lixiviats.

Tableau LVII : composition du lixiviat obtenu après la première étape de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire

Métal	**Cu**	**Sn**	**Ni**	**Zn**	**Fe**	**Al**
Concentration dans le premier lixiviat ($g.L^{-1}$)	32,92	7,79	0,63	0,32	0,24	0,02

Concentration dans le second lixiviat ($g.L^{-1}$)	39,40	0,61	1,06	0,42	0,02	0,02

Il peut être envisagé de mélanger les deux lixiviats pour n'avoir plus qu'une solution dont la composition est donnée dans le Tableau LVIII. Un tel lixiviat serait riche en cuivre (35 $g.L^{-1}$) et en étain (5 $g.L^{-1}$), métaux que l'on cherchera par la suite à récupérer sélectivement et quantitativement.

Tableau LVIII : composition du lixiviat obtenu à l'issue des deux étapes de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire

Métal	**Cu**	**Sn**	**Ni**	**Zn**	**Fe**	**Al**
Concentration ($g.L^{-1}$)	35,42	5,01	0,80	0,36	0,15	0,02
Concentration ($mol.L^{-1}$)	$5,57.10^{-1}$	$4,22.10^{-2}$	$1,36.10^{-2}$	$5,51.10^{-3}$	$2,69.10^{-3}$	$7,41.10^{-4}$

Analyse des eaux de lavage

La composition des eaux de lavage obtenues est donnée dans le Tableau LIX. On observe que la teneur en cuivre (entre 1,5 et 2 $g.L^{-1}$) est encore suffisamment élevée pour envisager sa récupération par électrolyse après concentration par échange d'ions.

Tableau LIX : composition des eaux de lavages obtenues après la première étape de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire

Métal	**Cu**	**Sn**	**Ni**	**Zn**	**Fe**	**Al**
Concentration dans les premières eaux de lavage ($g.L^{-1}$)	1,59	0,43	0,04	0,02	0,01	< 0,01
Concentration dans les secondes eaux de lavage ($g.L^{-1}$)	2,00	0,10	0,06	0,02	< 0,01	< 0,01

Calcul des rendements de lixiviation et analyse des résidus

Après homogénéisation, une partie des résidus de lixiviation a été minéralisée avec de l'eau régale et le filtrat a été analysée par ICP-OES. Nous avons ainsi obtenu des rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain de 95,3 % et 95,9 % respectivement, ce qui est un excellent résultat. Par ailleurs, la composition des résidus de lixiviation a pu être déterminée et est donnée dans le Tableau LX. Si la proportion de cuivre résiduel semble encore élevée, il faut aussi rappeler que l'on a eu une perte en masse de 82 % et donc que la masse effective de cuivre non-lixivié est en fait faible. Les teneurs en métaux précieux sont de nouveau bien supérieures à celles des minerais naturels [122, 123, 127] (Ag : 0,05 %, Au : 0,002 %, Pd < 0,0015 %).

Tableau LX : composition des résidus après deux étapes de lixiviation (partage 50-50 de H_2O_2) par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 à l'échelle pilote de laboratoire

Métaux	Cu	Sn	Ni	Zn	Pb	Fe	Al	Ag	Au	Pd
Teneur massique (%)	21,18	2,64	6,39	0,57	5,72	5,53	0,59	1,10	0,26	0,17

Conclusion sur la lixiviation à échelle pilote de laboratoire

Le changement d'échelle de l'étape de lixiviation a été effectué avec des masses de broyats supérieurs à 140 grammes. Nous avons pu constater que le procédé en une étape donne des rendements de lixiviation du cuivre faibles (< 72 %). En effet, le cryostat n'a pas permis d'assurer une température homogène au sein du réacteur, ce qui a provoqué la dismutation rapide de H_2O_2. En revanche, le procédé de lixiviation en deux étapes a permis de lixivier plus de 95 % du cuivre et de l'étain tout en limitant la surconsommation de réactifs et en diminuant le temps nécessaire.

5. Méthode alternative : électrolixiviation

Une méthode alternative à la lixiviation chimique a été étudiée par Connor Castor lors de son stage de Master 2 Chimie Durable et Environnement : l'électrolixiviation. Cette méthode a l'avantage de tirer parti des propriétés conductrices des métaux dans les broyats pour limiter la consommation de réactifs chimiques.

Lors de son stage, Connor a, dans un premier temps, déterminé les potentiels d'oxydation des métaux dans l'acide sulfurique 0,5 mol.L^{-1} par voltampérométrie cyclique. Il a par la suite étudié l'efficacité de différents montages électrochimiques (cellule à électrodes horizontales et panier anodique) pour finalement chercher les meilleures conditions opératoires pour maximiser les rendements de lixiviation de l'ensemble des métaux. Les résultats obtenus lors de ses travaux sont résumés dans cette partie du chapitre.

5.1. Détermination des potentiels d'oxydation des métaux

5.1.1. Matériels et méthodes

Une campagne de voltampèrométries linéaires a été effectuée pour déterminer les potentiels d'oxydation des métaux présent dans les broyats. Le montage expérimental est un système à trois électrodes plongées dans une électrolyte de H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} de volume 100 mL. L'électrode de référence était une électrode Ag/AgCl et la contre-électrode était une électrode de platine (surface de 96 mm²). L'électrode de travail était soit une électrode tournante (OrigaTrod, Origalys) équipée d'embouts métalliques (Cu, Fe, Ni ou Sn) de surface 19,63 mm², soit une plaque (Pb, Zn ou Al) recouverte de téflon pour assurer la même surface active. Un schéma du montage électrochimique utilisé pour les voltampèrométries linéaires est visible sur la Figure 51.

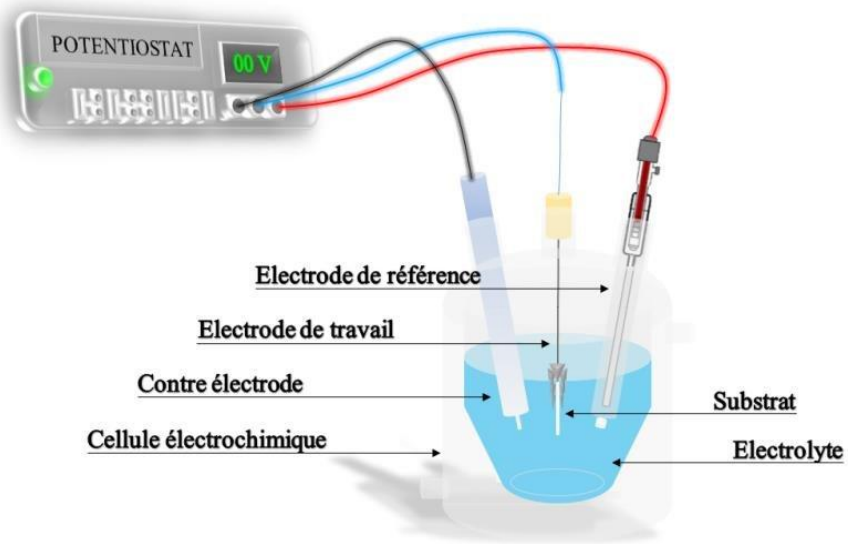


Figure 51 : schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [136]

Lors des expériences, l'intensité est mesurée en faisant varier le potentiel avec une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}. Ces mesures sont effectuées à l'aide d'un potentiostat (VSP, BioLogic) et du logiciel EC-Lab.

5.1.2. Résultats et discussions

Les voltampérométries linéaires pour les différents métaux dans H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} ont été effectuées et sont présentées sur la Figure 52. Les valeurs des potentiels d'oxydation ont été déterminées graphiquement et sont données dans le Tableau LXI. Le zinc a été oxydé en Zn^{2+} par voie électrochimique à un potentiel supérieur à -0,92 V vs Ag/AgCl, l'étain a été oxydé en Sn^{2+} dès -0,41 V, le fer en Fe^{2+} à – 0,38 V, le nickel en Ni^{2+} à 0,09 V puis le cuivre en Cu^{2+} à 0,12 V. On a observé une diminution de la densité de courant dans le cas du nickel, ce qui suggère sa passivation par NiO. On a également observé une augmentation plus lente de la densité de courant dans le cas du plomb et de l'alumine, qui sont passivés respectivement par $PbSO_4$ et Al_2O_3.

Les valeurs de potentiel d'oxydation obtenus permettent d'envisager l'électrolixiviation d'une partie des métaux présents dans les broyats en régime potentiostatique à une tension supérieure à 0,12 V : seul le plomb, l'aluminium et peut-être le nickel se retrouveraient dans les résidus solides.

Tableau LXI : potentiels d'oxydation des métaux dans H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}

Métal	Zn	Sn	Fe	Ni	Cu
Potentiel d'oxydation (V vs Ag/AgCl)	- 0,92	- 0,41	- 0,38	0,09	0,12

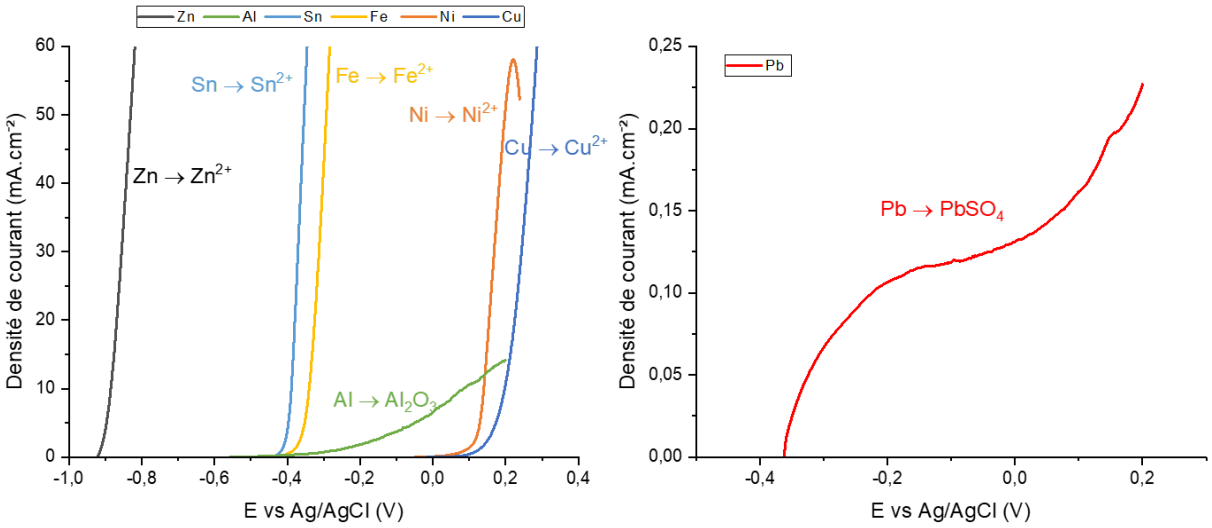


Figure 52 : courbes de densité de courant en fonction du potentiel des différents métaux en milieu H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} et une vitesse de balayage de 20 mV.s^{-1}

5.2. Evaluation des différents montages expérimentaux

Différents montages électrochimiques ont été étudiés pour permettre la lixiviation des broyats.

5.2.1. Matériaux et broyats utilisés

Les broyats de la fraction LOURD-500 ont été sélectionnés pour des essais d'électrolixiviation car ils sont particulièrement riches en cuivre (57 %) et en étain (6,3 %) et parce que la granulométrie des particules est adaptée aux dispositifs expérimentaux qui sont été utilisés dans cette étude. La composition de ces broyats est rappelée dans le Tableau LXII.

Tableau LXII : composition des broyats de la fraction LOURD-500 (500-1000 µm)

Métal	Cu	Sn	Ni	Zn	Pb	Fe	Al
Teneur massique (%)	57,09 ± 2,46	6,26 ± 0,42	2,33 ± 0,14	1,70 ± 0,14	0,63 ± 0,25	0,92 ± 0,24	0,67 ± 0,04

Avant d'utiliser directement ces broyats, un déchet synthétique a été préparé en utilisant les bâtonnets de cuivre et morceaux d'étain précédemment mentionnés dans la partie sur l'étude de la stabilité du peroxyde d'hydrogène. Afin de prendre en compte les matériaux isolants présents dans les broyats, des morceaux d'alumine y ont également été ajoutés. Des photographies de ces trois matériaux sont présentées sur la Figure 53.

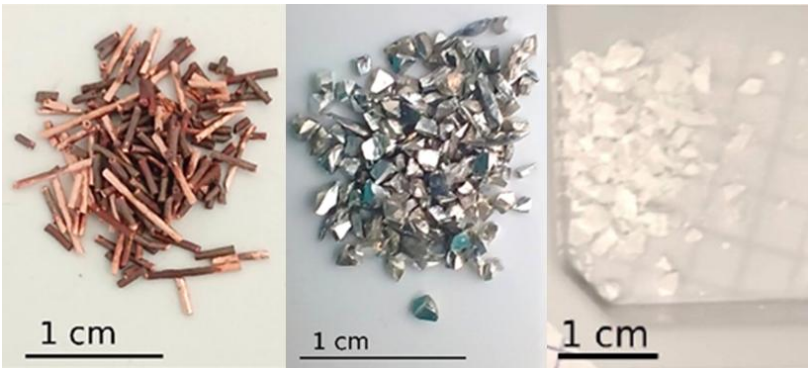


Figure 53 : photographies des bâtonnets de cuivre, morceaux d'étain et d'alumine utilisés pour la préparation de broyats synthétiques [109]

5.2.2. Présentation des montages

Deux montages électrochimiques ont été testés dans les expériences d'électrolixiviation : une cellule à deux électrodes horizontales et un panier en acier inoxydable.

Cellule à électrodes horizontales

Le premier montage électrochimique étudié était une cellule à électrodes horizontales, présentée sur la Figure 54. Une anode amovible était placée au fond d'une cellule de volume 185 mL et faisait face à une cathode maintenue en hauteur de sorte à pouvoir être immergé dans l'électrolyte. Les broyats à lixivier étaient placés sur l'anode en titane platiné, carbone vitreux ou acier inoxydable de surface 12,6 cm² tandis que la cathode était un disque d'acier inoxydable de surface 7 cm². Un volume de 100 mL d'électrolyte de H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1} a été utilisé et le déchet à lixivier a été déposé sur l'anode au fond de la cellule.

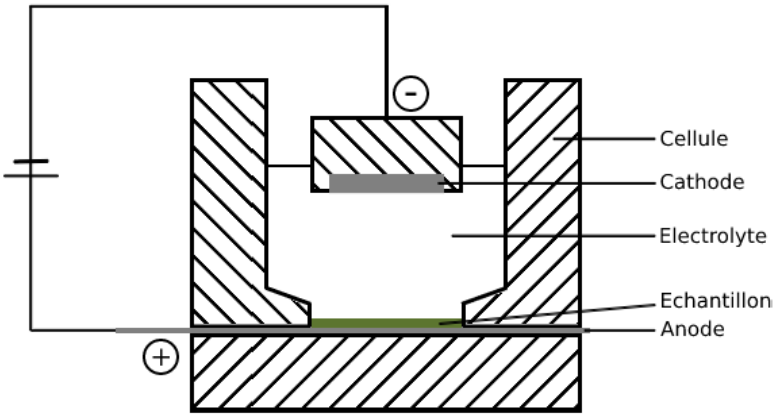


Figure 54 : schéma de la cellule électrochimiques aux électrodes horizontales [109]

Les différents essais d'électrolixiviation qui ont été effectués avec ce montage électrochimique sont présentés dans le Tableau LXIII.

Tableau LXIII : essais d'électrolixiviation menés avec la cellule à électrodes horizontales

Expérience	Régime	Densité de courant ($A.m^{-2}$)	Tension (V vs Ag/AgCl)	Matériau	Durée
1	Intentiostatique	350	-	4,3 g de broyat synthétique (Cu + Sn)	45 minutes
2	Intentiostatique	350	-	1 g de broyat réel	7 heures
3	Potentiostatique	-	0,7	1 g de broyat réel	7 heures
4	Potentiostatique	-	0,1	1 g de broyat réel	7 heures

Pendant chaque expérience, le suivi de l'intensité, des potentiels anodique et cathodique et de la quantité de coulombs mise en jeu a été effectué.

Panier en acier inoxydable

Un panier conducteur anodique en acier inoxydable AISI 304 (Goodfellow, mailles 0,38 x 0,38 cm) a été réalisé au laboratoire (Figure 55). Il s'agissait d'un panier resserré afin de comprimer les broyats et d'assurer un meilleur contact entre les particules et l'anode. Le grillage a été découpé, plié puis deux bords ont été cousus par du fil de pêche en polyamide (Supra line, Mustad, Royal Fish). Ce matériau a été utilisé car il a une bonne résistance chimique à l'acide sulfurique. Les dimensions de ce panier sont 2,8 cm x 1,6 cm (L x l) et il peut contenir près de 0,5 gramme de broyat

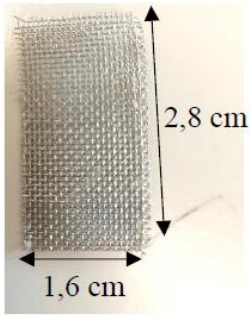


Figure 55 : panier resserré réalisé à partir de grillage en acier inoxydable AISI 304 de maille 0,38 x 0,38 cm [109]

Une plaque d'acier inoxydable de surface active 15 cm² et protégée par du scotch kapton a été utilisée comme cathode. Les différents essais d'électrolixiviation ont tous été réalisés en régime potentiostatique (Tableau LXIV) en utilisant le panier anodique.

Tableau LXIV : électrolixiviations menées avec le panier anodique en acier inoxydable

Expérience	Tension (V vs Ag/AgCl)	Matériau	Durée
1	0,7	0,5 g de cuivre (bâtonnets)	2 heures
2	0,7	0,5 g de morceaux d'étain	40 minutes
3	0,0	0,5 g de broyat synthétique (Cu + Sn)	20 minutes
4	0,7	0,5 g de broyat synthétique (Cu + Sn)	2 heures
5	0,7	0,5 g de broyat synthétique (Cu + Sn + Al_2O_3)	3 heures
6	0,7	0,5 g de broyat réel	2 heures 30 minutes

Cette dernière expérience a également été effectuée en installant un dispositif de mise en mouvement du panier pour favoriser le contact entre les particules de broyats et ce dernier. Deux méthodes ont été testées : la mise en mouvement à l'aide d'une baguette en verre ou la mise en mouvement à l'aide d'un agitateur à hélice à 75 tours par minute.

5.2.3. Electrolixiviation des métaux avec les différents dispositifs électrochimiques

Electrolixiviation en cellule à anode horizontale

La première électrolixiviation en régime intentiostatique (350 $A.m^{-2}$) menée sur un broyat synthétique de cuivre et d'étain a conduit à une lixiviation de seulement 19 % de la matière totale en 45 minutes. Cette expérience a dû être stoppée car un potentiel anodique de 1 V vs Ag/AgCl avait été atteint et une poursuite de l'expérience aurait pu provoquer la dégradation de l'électrolyte.

Les essais d'électrolixiviation en régime intentiostatique (350 $A.m^{-2}$) ou potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl) sur les broyats en vrac ont conduit à des rendements de lixiviation bas pour le cuivre (< 20 %) mais plus important dans le cas de l'étain (> 77 %). Les rendements de

lixiviation des différents métaux obtenus lors de ces expériences sont présentés sur la Figure 56 et peuvent être comparés : on observe que l'étain et l'aluminium ont été davantage lixiviés en régime potentiostatique et inversement pour les autres métaux.

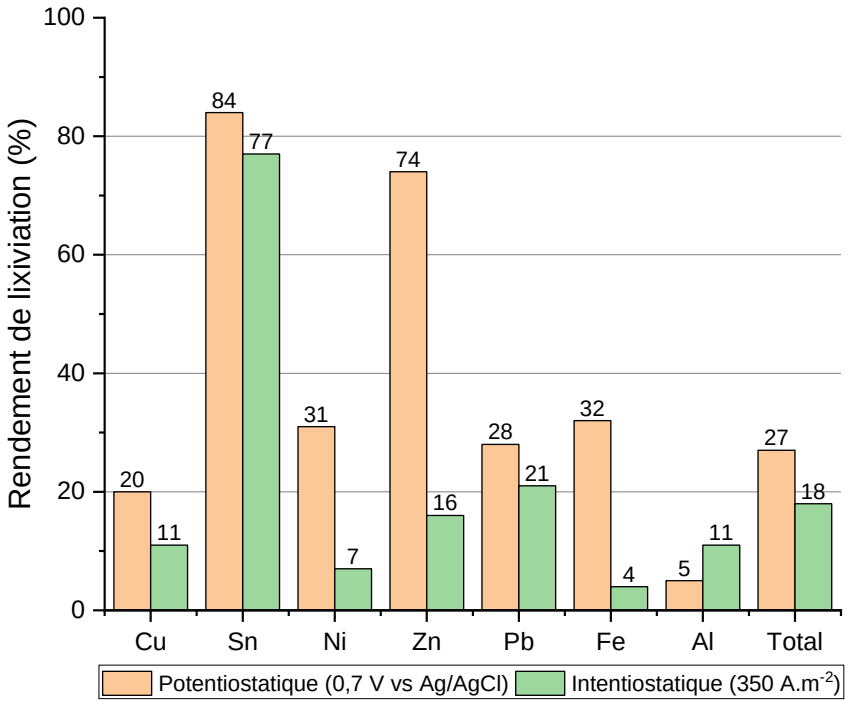


Figure 56 : rendements de lixiviation des métaux dans les broyats en régime potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl) ou intentiostatique (350 A.m^{-2}) ; anode : titane platinée (12,6 cm²), cathode : acier inoxydable (7 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 7 h

Les rendements de lixiviation limités peuvent s'expliquer par la passivation d'une partie de la surface des broyats (alumine et sulfate de plomb) et de la sédimentation d'autres matériaux isolants (alumine), ce qui mène à une perte de contact entre les métaux oxydables et l'anode. Cependant, comme on peut le voir dans le Tableau LXV, la proportion d'étain dans les résidus de lixiviation a diminué au profit du cuivre.

Tableau LXV : teneurs en métaux dans les broyats et les résidus avec électrolixiviation en régime potentiostatique ou intentiostatique

Régime appliqué	**Potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl)**		**Intentiostatique (350 A.m^{-2})**	
	Avant	**Après**	**Avant**	**Après**
Teneur en cuivre (%)	67,2	70	59,8	63,0
Teneur en étain (%)	7,0	1,4	8,6	2,3
Teneur en nickel (%)	2,7	2,4	3,4	3,7
Teneur en zinc (%)	2,0	0,7	2,1	2,1
Teneur en plomb (%)	0,3	0,2	0,9	0,8
Teneur en fer (%)	1,4	1,2	0,8	0,9
Teneur en aluminium (%)	0,5	0,7	0,6	0,7

Pour cette raison, une électrolixiviation sélective en régime potentiostatique à un potentiel plus bas (0,1 V vs Ag/AgCl) a été effectuée afin de lixivier tous les métaux présents sauf le cuivre. Comme on peut le voir sur la Figure 57, le rendement de lixiviation de l'étain est de nouveau important (84 %) et seulement 1 % du cuivre a été lixivié. Les autres métaux ont aussi été peu lixiviés (< 29 %) en 7 heures, ce qui signifie que la lixiviation des métaux au profit du cuivre n'a pas été efficace. La teneur en cuivre dans les résidus a augmenté de 68 % à 73 %, ce qui est une amélioration trop faible pour que ce procédé d'enrichissement soit intéressant. Nous avons également pu observer que les particules les plus fines remontait à la surface de l'électrolyte et ne pouvaient donc ne pas être oxydés.

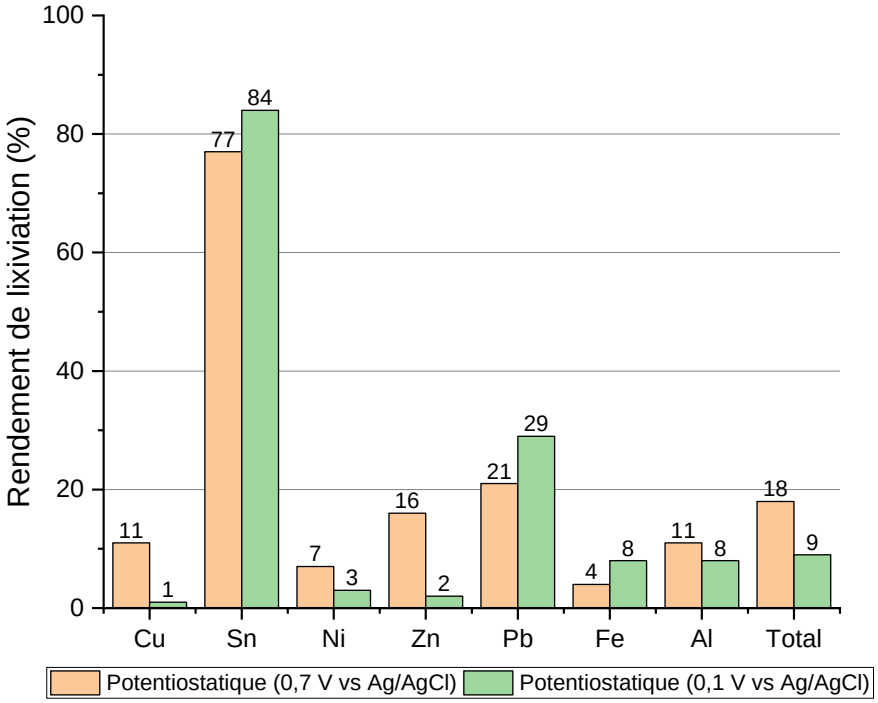


Figure 57 : rendements de lixiviation des métaux dans les broyats en régime potentiostatique (0,1 ou 0,7 V vs Ag/AgCl) ; anode : titane platinée (12,6 cm²), cathode : acier inoxydable (7 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 7 heures

Finalement, il ressort de ces expériences que la cellule à électrodes horizontales n'est pas un dispositif électrochimique adapté à l'électrolixiviation des broyats.

Electrolixiviation avec le panier anodique en acier inoxydable

Dans un premier temps, le panier en acier inoxydable a été utilisé pour l'électrolixiviation de bâtonnets de cuivre en régime potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl) : près de 94 % du cuivre a pu être lixivié au bout de 2 heures. La géométrie de ce panier a permis de correctement comprimer les bâtonnets entre eux et donc d'assurer un bon contact électrique. L'électrolyse s'est arrêtée au bout de seulement 2 heures car le cuivre non lixivié est tombé entre les mailles du panier car les particules étaient devenues trop petites pour y être contenues.

L'électrolyse de morceaux d'étain dans les mêmes conditions a permis d'obtenir un rendement de lixiviation de 98 % en seulement 40 minutes.

Ce panier donnant des premiers résultats prometteurs, des essais en régime potentiostatique (0,0 ou 0,7 V vs Ag/AgCl) ont été réalisés sur des broyats synthétiques contenant un mélange de cuivre et d'étain. L'électrolixiviation effectuée à 0,0 V vs Ag/AgCl a mené à la lixiviation de 99,7 % de l'étain et de seulement 0,1 % du cuivre : l'électrolixiviation sélective des métaux (hors cuivre) semble donc envisageable avec le panier anodique. L'électrolixiviation effectuée à 0,7 V vs Ag/AgCl a permis d'obtenir des rendements de lixiviation de plus de 99 % dans le cas de l'étain et de 94 % pour le cuivre.

Pour se rapprocher encore davantage de la composition de broyats réels, des morceaux d'alumine ont été ajoutés aux bâtonnets de cuivre et aux morceaux d'étain. La Figure 58 montre les rendements de lixiviation des deux métaux en régime potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl) en présence d'alumine. 99,5 % de l'étain a pu être lixivié mais le cuivre ne l'a été qu'à hauteur de 83 % car l'alumine a contribué à la perte de contact électrique avec le panier. Les rendements obtenus restaient néanmoins assez encourageants pour faire un essai sur les vrais broyats.

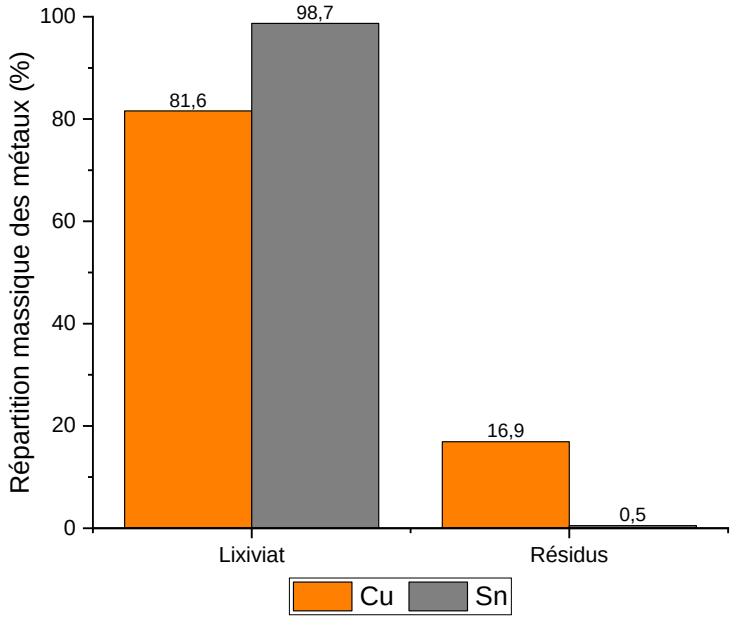


Figure 58 : répartition du cuivre et de l'étain après électrolixiviation en régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 3 heures

L'électrolixivation en régime potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl) des broyats de cartes électroniques dans le panier a permis d'obtenir les rendements de lixiviation présentés dans le Tableau LXVI. On observe qu'à l'exception de l'étain qui a été lixivié à hauteur de 80 %, l'ensemble des métaux a été peu oxydé. La diminution de l'intensité mesurée a nécessité l'arrêt de l'expérience à plusieurs reprises afin de resserrer le panier.

Tableau LXVI : rendement de lixiviation des métaux présents dans les broyats après électrolixiviation en régime potentiostatique (0,7 V vs Ag/AgCl)

Métal	**Cu**	**Sn**	**Ni**	**Zn**	**Pb**	**Fe**	**Al**
Rendement de lixiviation (%)	28	80	17	43	10	5	3

Afin de permettre le renouvellement de la surface exposée et le maintien du contact électrique, deux systèmes de mise en mouvement du panier ont été étudiés : l'utilisation d'une baguette en verre (manuellement toutes les 5 minutes) et l'utilisation d'un agitateur à hélice (automatiquement, 75 rpm). Nous avons en effet pu observer une augmentation du courant mesuré lors de la mise en mouvement du panier, ce qui a donc permis d'effectuer les électrolyses sur des temps plus longs.

Les courbes de l'intensité, de la quantité de coulomb et du potentiel cathodique lors de l'électrolixiviation avec le panier mis en mouvement à l'aide de la baguette de verre sont visibles sur la Figure 59. On a tout d'abord pu observer une baisse rapide de l'intensité lors des 20 premières minutes de lixiviation. La mise en mouvement par contact avec la baguette en verre se traduit par une augmentation momentanée de l'intensité et une diminution du potentiel cathodique. Cela a permis de poursuivre la lixiviation des métaux pendant 3 heures, jusqu'à atteindre une quantité de coulomb d'environ 400 C.

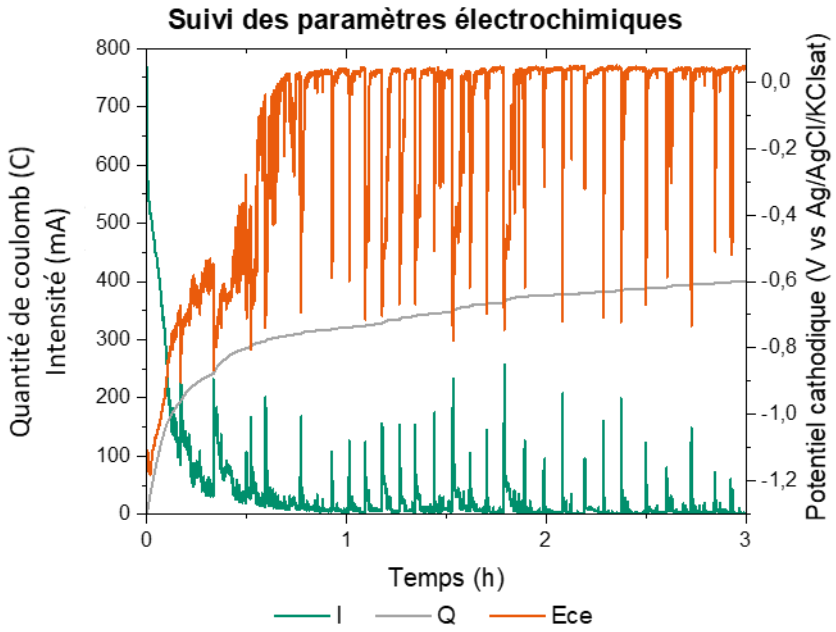


Figure 59 : suivi des paramètres électrochimiques ; panier frappé toutes les 5 minutes ; régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 3 heures

Le suivi de ces paramètres électrochimiques a également été effectué lors de l'électrolixiviation avec mise en mouvement automatisée du panier grâce à l'agitateur à hélices (Figure 60). L'intensité mesurée diminue plus lentement que dans le cas du dispositif précédent. Près de 300 C ont été mis en jeu en 26 minutes (Figure 60 a)) avec ce dispositif. Il a été nécessaire d'arrêter l'expérience une première fois pour resserrer les mailles du panier anodique car l'intensité était devenue trop faible. L'expérience a ensuite été poursuivie (Figure 60 b)) pendant 27 minutes (75 C mis en jeu) avant une nouvelle baisse de l'intensité. Les mailles du panier ont été de nouveau resserrées et l'expérience a pu être continuée pendant 22 minutes puis définitivement arrêtée (Figure 60 c)). Finalement, près de 420 C ont été mis en jeu en moins de 2 heures, ce qui est plus que pour l'autre dispositif en 3 heures.

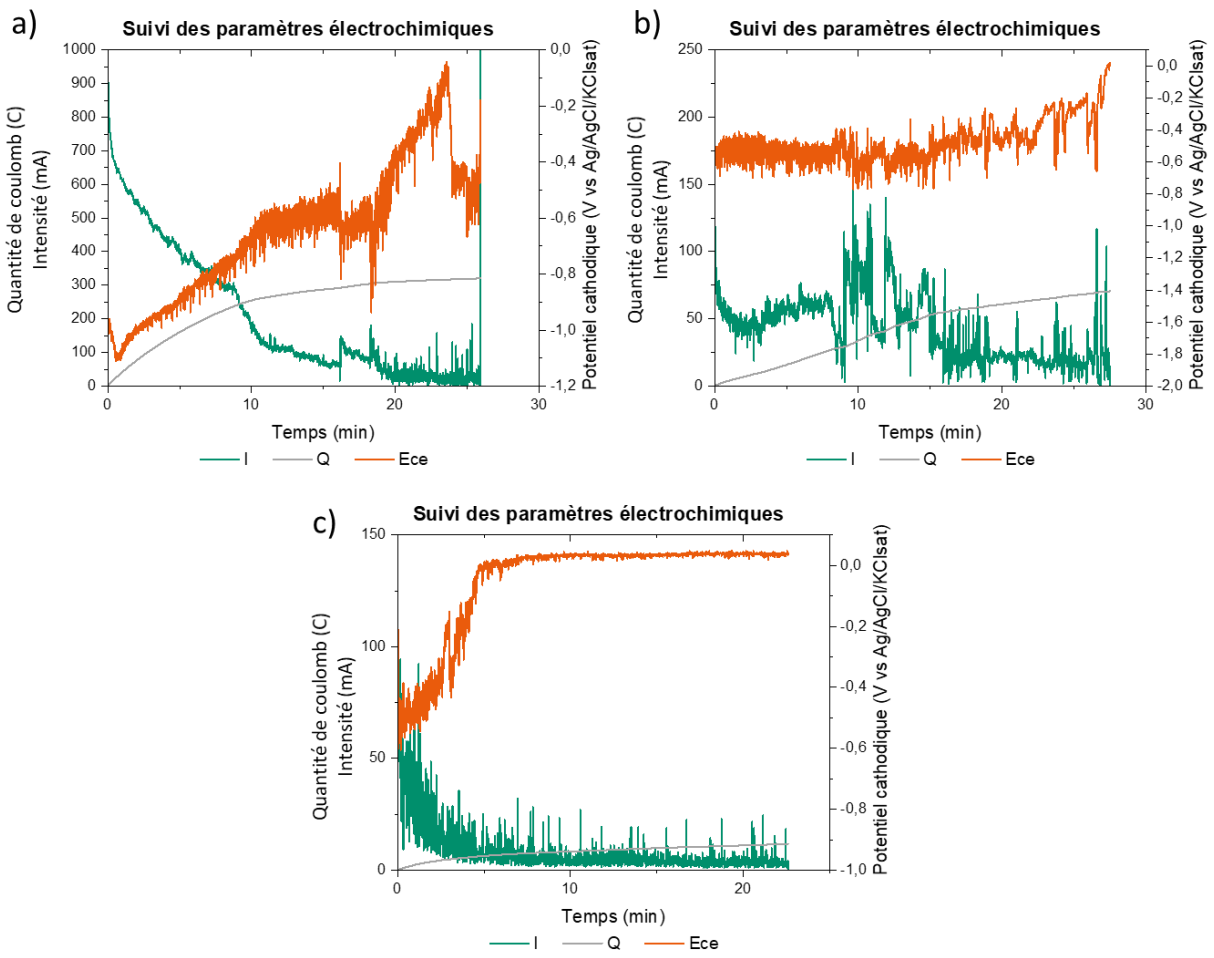


Figure 60 : suivi des paramètres électrochimiques ; agitation à hélice 75 rpm ; régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}

La Figure 61 montre les rendements de lixiviation obtenus sans mise en mouvement du panier, avec l'utilisation d'une baguette en verre et avec l'agitateur à hélices. On observe que les rendements de lixiviation ont pu être légèrement amélioré avec la mise en mouvement du panier : le cuivre a pu être oxydé à hauteur de 35 ou 36 % et l'étain entre 86 et 92 %.

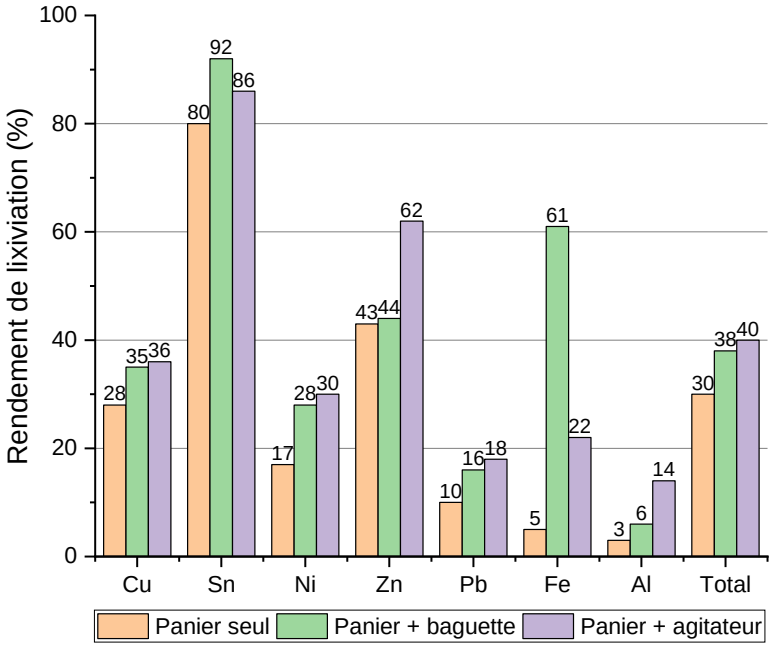


Figure 61 : comparaison des rendements de lixiviation après électrolyse ; anode : panier, cathode : acier inoxydable (15 cm²), régime potentiostatique 0,7 V vs Ag/AgCl, électrolyte : H_2SO_4 0,5 mol.L^{-1}, durée : 2 h 30, 3 h et 2 h

Conclusion sur l'électrolixiviation

Deux montages électrochimiques ont été étudiés pour lixivier les métaux issus des cartes électroniques : une cellule à électrodes horizontales et un panier anodique en acier inoxydable. Le premier montage a été abandonné car une partie des broyats remontaient à la surface de l'électrolyte, alors que des particules isolantes plus denses retombaient à la surface de l'anode et limitaient le contact électrique. L'utilisation d'un panier anodique avec sa mise en mouvement a permis de pallier ces problèmes mais il n'a malgré tout pas été possible de lixivier plus de 40 % des métaux présents dans les broyats de cartes électroniques. Cette méthode alternative à la lixiviation chimique n'est donc pas adaptée pour récupérer à la fois le cuivre et l'étain issus des broyats. Ceci s'explique par la présence de nombreux matériaux isolants comme des céramiques. L'enrichissement des broyats en cuivre par une lixiviation sélective en régime potentiostatique à 0,0 V vs Ag/AgCl pourrait néanmoins être encore optimisé.

Conclusion du chapitre 3

Cette étude a porté sur l'optimisation de la lixiviation des broyats de cartes électroniques par le mélange H_2O_2/H_2SO_4. Ce milieu réactionnel a fait l'objet de nombreuses études conduisant à l'obtention de rendements de lixiviation du cuivre proches de 100 % mais en utilisant des quantités très importantes de peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs, peu de données sur la lixiviation de l'étain sont disponibles dans la littérature.

Une étude préliminaire sur la stabilité et la dismutation de H_2O_2 lors de la lixiviation du cuivre et l'étain a été effectuée. Nous avons tout d'abord montré que la lixiviation de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 s'effectuait rapidement, était peu exothermique et ne provoquait pas la dismutation de l'oxydant. Dans un second temps, nous avons pu observer que la lixiviation du cuivre nécessitait de prendre certaines précautions. En tant que métal de transition, le cuivre promeut la décomposition homogène de H_2O_2, ce qui implique qu'un excès d'oxydant est nécessaire quelles que soient les conditions de travail. La granulométrie des particules métalliques joue un rôle dans la cinétique de réaction : plus les particules sont petites, plus la réaction sera rapide et par conséquent la dégradation homogène du peroxyde d'hydrogène sera favorisée. Au contraire, l'utilisation de particules de granulométrie trop élevée mène à un rendement de lixiviation du cuivre limité malgré un temps de réaction de plus de 4 heures. Il convient alors d'utiliser une poudre de broyat de granulométrie intermédiaire (100-500 µm). Par ailleurs, la réaction du cuivre avec le mélange H_2O_2/H_2SO_4 est fortement exothermique : une élévation de température trop importante favorise également la dismutation de H_2O_2. Pour pallier ce problème, un cryostat réglé à 20 °C a été utilisé afin de maîtriser l'échauffement du milieu réactionnel.

Par la suite, deux plans d'expériences ont été mis en place pour déterminer des conditions optimales de lixiviation du cuivre et de l'étain. Dans un premier temps, un plan factoriel fractionnaire a mis en évidence que l'étain était préférentiellement lixivié et que l'apport en proton n'avait pas d'influence sur le rendement de lixiviation du cuivre. Dans un second temps, un plan central composite a permis d'établir un modèle quadratique de prédiction du rendement de lixiviation du cuivre et de déterminer les conditions optimales de travail : un rapport molaire de 2 entre H_2O_2 et les métaux, un rapport molaire de 3 entre les protons et les métaux, un rapport L/S de 14 $mL.g^{-1}$ et un temps de lixiviation de 4 heures. Ces conditions opératoires ont été testées trois fois et ont permis de lixivier 82,8 % du cuivre et 96,1 % de l'étain.

L'étude d'une lixiviation en deux étapes a été effectué afin de maximiser les rendements de lixiviation de ces métaux tout en limitant la consommation de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, nous avons pu déterminer qu'un partage équimolaire de la quantité d'oxydant entre deux étapes de lixiviation a mené à la dissolution de 97,3 % du cuivre et 97,8 % de l'étain. Nous avons alors amélioré l'efficacité du procédé, obtenu un lixiviat riche en cuivre et en étain et finalement obtenu un résidu solide enrichis en métaux précieux.

Des essais de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire ont été effectués. Les procédés de lixiviation optimisés en une ou deux étape(s) ont été testés sur des lots de broyats de plus de

140 grammes et ont été comparés. Le procédé en une étape a permis la lixiviation de 93 % de l'étain mais de moins de 75 % du cuivre. Ce rendement de lixiviation plus faible du cuivre peut être expliqué par la rapide dismutation de H_2O_2 provoquée par une montée en température trop importante que le cryostat n'a pas permis de limiter. Le procédé en deux étapes a permis de lixivier plus de 95 % du cuivre et de l'étain en nécessitant la même quantité de H_2O_2. Ainsi, nous avons pu montrer que ce procédé de lixiviation en deux étapes fonctionnait également à l'échelle pilote de laboratoire et avait permis de lixivier la quasi-totalité des métaux d'intérêt en un temps plutôt rapide (2 fois 2 heures) tout en limitant l'utilisation de réactifs. Les lixiviats obtenus peuvent ensuite être mélangés pour être utilisés dans la prochaine étape du procédé hydrométallurgique : la récupération de l'étain sous la forme d'acide stannique.

Enfin, un procédé d'électrolixiviation a été étudié par Connor Castor comme alternative à la lixiviation chimique. Cette méthode de lixiviation, initialement prometteuse car peu demandeuse en réactif, ne s'est finalement pas révélée adaptée pour le traitement des broyats de cartes électroniques. En effet, malgré des essais avec différents montages électrochimiques en régime potentiostatique ou intentiostatique, les rendements de lixiviation du cuivre sont restés très limités (< 40 %). Cela s'explique par la présence de matériaux isolants tels que des céramiques qui réduisent la conductivité des broyats. Une étude plus approfondie de l'électrolixiviation sélective pourrait cependant permettre l'enrichissement en cuivre des broyats de cartes électroniques.

Chapitre 4 : récupération de l'étain et du cuivre lixiviés

Ce dernier chapitre est dédié à la récupération de l'étain et du cuivre contenus dans les lixiviats de broyats de cartes électroniques. Nous avons choisi de d'abord récupérer l'étain par précipitation de l'acide stannique SnO_2,xH_2O, puis de récupérer le cuivre par électrolyse.

Dans un premier temps, différents paramètres tels que le pH ou la température, ont été étudiés afin de permettre la précipitation sélective et quantitative de l'acide stannique. L'objectif était d'obtenir une concentration résiduelle en étain la plus faible possible, tout en limitant la précipitation simultanée d'autres composés ou la rétention de cuivre dans le précipité.

Après avoir obtenu un lixiviat appauvri en étain, fer et aluminium, l'étape de récupération du cuivre par électrolyse a été étudiée : l'objectif était d'obtenir un dépôt de cuivre d'une pureté d'au moins 99,99 %. La principale problématique était de ne pas co-déposer de nickel, principale impureté présente dans le filtrat issu de la précipitation de l'étain.

Ainsi ce chapitre est composé de deux parties : la récupération de l'étain par précipitation de l'acide stannique puis la récupération du cuivre par électrolyse.

1. Précipitation de Sn^{4+} sous forme d'acide stannique

De nombreuses études sur la lixiviation de cartes électroniques ont montré que l'étain (IV) n'était pas stable en solution. Sous certaines conditions, il se forme en effet un précipité qui prend la forme d'un gel blanc, appelé « acide stannique » ou « acide méta-stannique » de formule SnO_2,xH_2O. Cette précipitation peut avoir lieu pendant l'étape de lixiviation [58, 63, 64, 69, 120] ou après l'étape de filtration [120] selon la valeur du pH de la solution. Ce second phénomène a par ailleurs été observé lors de ce travail de thèse : au cours du temps, les lixiviats obtenus se sont troublés et un dépôt gélatineux s'est formé au fond des béchers. Ces observations ont pu être faites malgré une concentration en proton supérieure à 1 $mol.L^{-1}$ et le précipité apparaissait d'autant plus vite que le pH du lixiviat était élevé.

La récupération de l'étain sous forme d'acide stannique par augmentation du pH a également été proposée par différents auteurs [35, 59, 73] mais le précipité obtenu contenait d'autres oxydes ou hydroxydes métalliques (fer, cuivre et plomb).

Par ailleurs, une incertitude sur la formule du précipité demeure : la plupart des auteurs cités proposent la forme H_2SnO_3 (ou SnO_2,H_2O) sans le prouver. Après précipitation à pH = 2 et calcination à 750 °C, Hao *et al.* [35] ont pu confirmer la présence de SnO_2 par analyse DRX.

D'autre part, Marcel Pourbaix propose 2 diagrammes potentiel-pH de l'étain. La Figure 62 présente le diagramme faisant intervenir l'espèce SnO_2 ou $Sn(OH)_4$. Tous deux montrent que les ions Sn^{4+} ne sont pas stables, y compris à un pH légèrement supérieur à 0. Ces diagrammes ne mentionnent cependant pas la forme SnO_2,xH_2O de l'acide stannique.

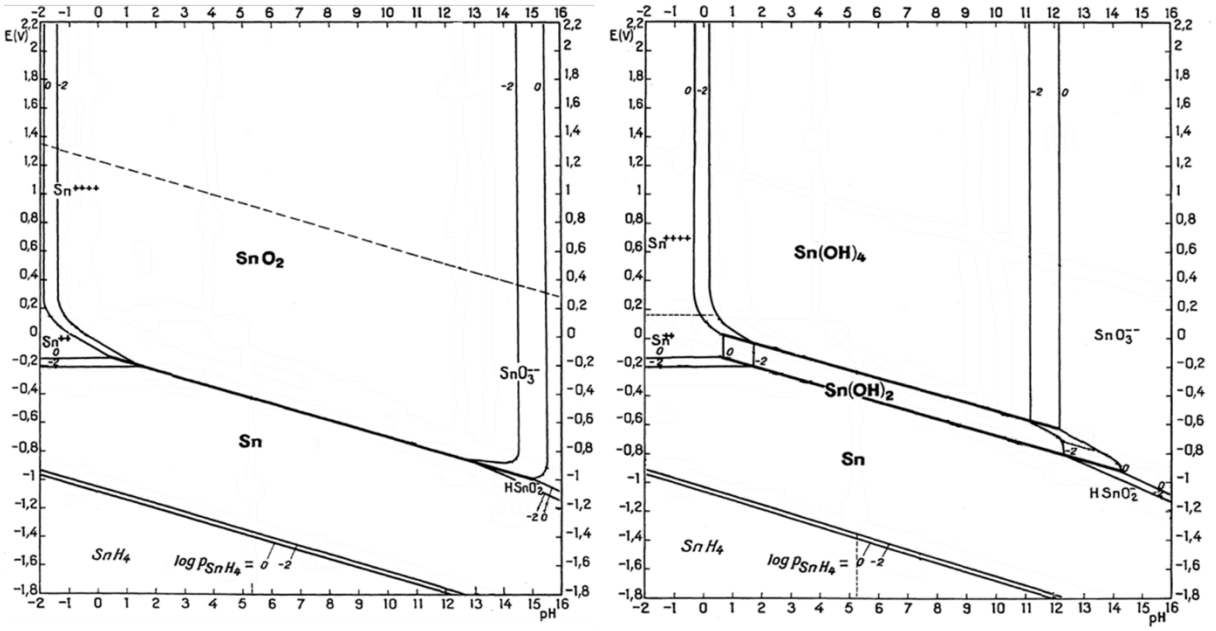


Figure 62 : diagrammes de Pourbaix de l'étain [54]

Paul Pascal, dans son Nouveau Traité de Chimie Minérale [55], mentionne l'existence de l'acide stannique de formule SnO_2,xH_2O, dont la valeur de x dépendrait de la méthode d'obtention et de séchage du précipité. Cet oxyde hydraté se présente sous la forme d'un gel blanc, fortement hygroscopique et peu soluble dans la majorité des solvants, ce qui est conforme aux observations faites par les auteurs précédemment cités. Dans le cadre de ce travail, il a été décidé de tenter de caractériser les précipités afin de déterminer leurs formules.

1.1. Précipitation et caractérisation de l'acide stannique

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation de l'acide stannique pur afin de déterminer sa formule chimique. Pour cela, un précipité synthétique a été produit à partir d'une solution de Sn^{4+}. L'influence des conditions de séchage sur la formule de l'acide stannique a été étudiée par analyse thermogravimétrique. Enfin, son temps de mise à l'équilibre de solubilisation a ensuite été déterminé afin de pouvoir mesurer sa solubilité conditionnelle. Le même protocole a été reproduit avec de l'oxyde d'étain (IV) SnO_2 (thermoscientific, 99 %).

1.1.1. Précipitation de l'acide stannique

Nous avons dans un premier temps cherché à produire un précipité d'acide stannique pur afin de le caractériser. Pour cela, environ 10 grammes de grenaille d'étain ont été lixiviés par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 selon les paramètres suivants : un rapport molaire entre H_2O_2 et l'étain de 1,1, un rapport Solide/Liquide de 10 $g.L^{-1}$ et un rapport molaire entre les protons et l'étain de 3. En amont, une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 5,5 $mol.L^{-1}$ a été préparée à partir de pastilles de soude (Prolabo, 97 %).

La lixiviation a été menée jusqu'à la solubilisation complète de l'étain et l'obtention d'un lixiviat limpide dont le pH était proche de 0. De l'hydroxyde de sodium a ensuite été ajouté au lixiviat afin d'obtenir une quantité suffisante de précipité à caractériser. La filtration de la solution n'a pas été réalisable car le précipité provoquait le colmatage instantané du filtre. Le précipité a décanté dans un bécher, prenant un aspect cotonneux, comme on peut l'observer sur la Figure 63.

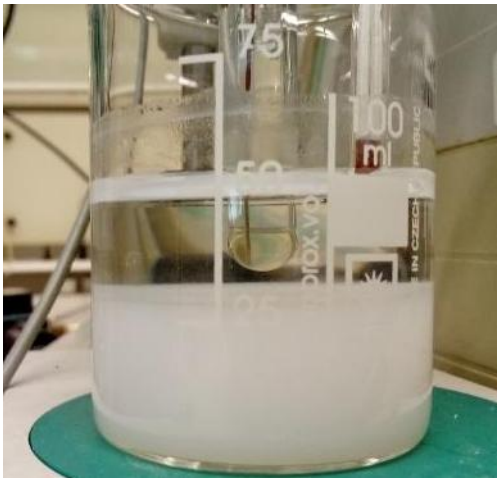


Figure 63 : décantation de l'acide stannique

Le surnageant a été prélevé périodiquement à l'aide d'une seringue et la décantation du précipité prolongée pendant 24 heures. Finalement, quand suffisamment de liquide a pu être retiré, le précipité a été récupéré à l'aide d'une spatule. Le précipité obtenu est blanc et gélatineux comme le montre la Figure 64.



Figure 64 : acide stannique pur synthétisé par ajout de NaOH 5,5 $mol.L^{-1}$ à la solution de Sn^{4+}

1.1.2. Détermination de la formule de l'acide stannique

Afin de déterminer la formule chimique de l'acide stannique, une analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée. Pour cela il a été nécessaire de sécher le précipité. Comme indiqué par Pascal [55], le nombre de molécules d'eau dans SnO_2,xH_2O peut varier selon la méthode de séchage employée. Trois modes de séchage ont donc été étudiés : un séchage à l'air libre, un séchage sous vide dans un dessiccateur et un séchage à l'étuve à 105 °C.

Effet du mode séchage sur l'apparence du précipité synthétique

L'apparence de l'acide stannique au bout d'une journée, de quatre jours et de deux semaines de séchage est présentée sur la Figure 65. Au bout de 24 heures, le précipité séché à l'étuve a changé d'apparence : le gel blanc a évolué en cristaux blancs. Les précipités séchés à l'air libre et au dessiccateur ont quant à eux conservé leur aspect gélatineux. Au bout de 4 jours de séchage, l'aspect du précipité dans l'étuve n'a pas évolué, tandis que le précipité dans le dessiccateur a commencé à se déshydrater. En revanche, le précipité ayant séché à l'air libre avait pris l'apparence de cristaux translucides et collants. Après deux semaines de séchage, le précipité séché à l'étuve avait toujours la même apparence de cristaux blancs, ainsi que le précipité séché au dessiccateur. Cependant au bout de quelques minutes après la sortie du dessiccateur, ce précipité avait déjà commencé à redevenir partiellement gélatineux et collant. Le précipité séché à l'air libre avait quant à lui un aspect intermédiaire entre les cristaux blancs et translucides. Le précipité séché à l'étuve avait commencé aussi à se gélifier au bout de quelques heures en dehors de l'étuve. Cela démontre le caractère fortement hygroscopique de l'acide stannique.



Figure 65 : apparence de l'acide stannique selon la méthode et le temps de séchage

Les précipités séchés ont ensuite été broyés difficilement avec un pilon et un mortier en agate pour obtenir des poudres partiellement hydratées ayant la consistance d'un gel.

Analyse thermogravimétrique des précipités d'acide stannique

Pour réaliser l'ATG des poudres obtenues, l'appareil utilisé était le « TG-ATD NETZSCH STA449 F3 Jupiter » connecté au logiciel Proteus. Les différentes poudres ont été pesées et placées dans un creuset en platine, puis chauffées de 25 °C à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C.min^{-1}. Lors de cette montée en température, un suivi de la masse a été effectué, ce qui a permis d'obtenir les courbes présentées sur les Figures 5 à 7. En fin d'analyse, les poudres ont été caractérisées en DRX, où seule la présence de SnO_2 a été mise en évidence.

L'équation (1) présente la réaction de calcination de l'acide stannique en dioxyde d'étain. En prenant en compte la proportion de précipité résiduel après la calcination, il est possible de déterminer la valeur de x, le nombre de molécules d'eau contenues dans l'acide stannique.

$$SnO_2, xH_2O_{(s)} \xrightarrow{\Delta} SnO_{2(s)} + x\ H_2O_{(g)} \qquad (1)$$

La Figure 66 présente le thermogramme du précipité séché à l'air libre pendant deux semaines. En fin de calcination, il restait 73,1 % de la masse initiale, ce qui permet de trouver une valeur pour x de 3,1. Sur cette figure apparait aussi en rouge la courbe de DTG, qui est la dérivée de la masse en fonction du temps. Cette courbe permet de déterminer le moment où ont lieu les principales pertes en masse. On observe en effet une première perte importante autour de 100 °C, ce qui était attendu. L'eau évaporée à ce stade correspond à de l'eau d'hydratation et ne fait pas partie intégrante de la molécule de l'acide stannique. Une deuxième perte importante autour de 600 °C a eu lieu, puis une perte mineure à 850 °C. Les molécules d'eau perdues lors de ces étapes correspondent à l'eau de structure de l'acide stannique. En prenant en compte les masses résiduelles à 450 °C et 725 °C, il est possible d'établir la formule de formes intermédiaires de l'acide stannique SnO_2,xH_2O. Des valeurs de 1,8 et de 0,4 ont été déterminées à 450 °C et 725 °C respectivement.

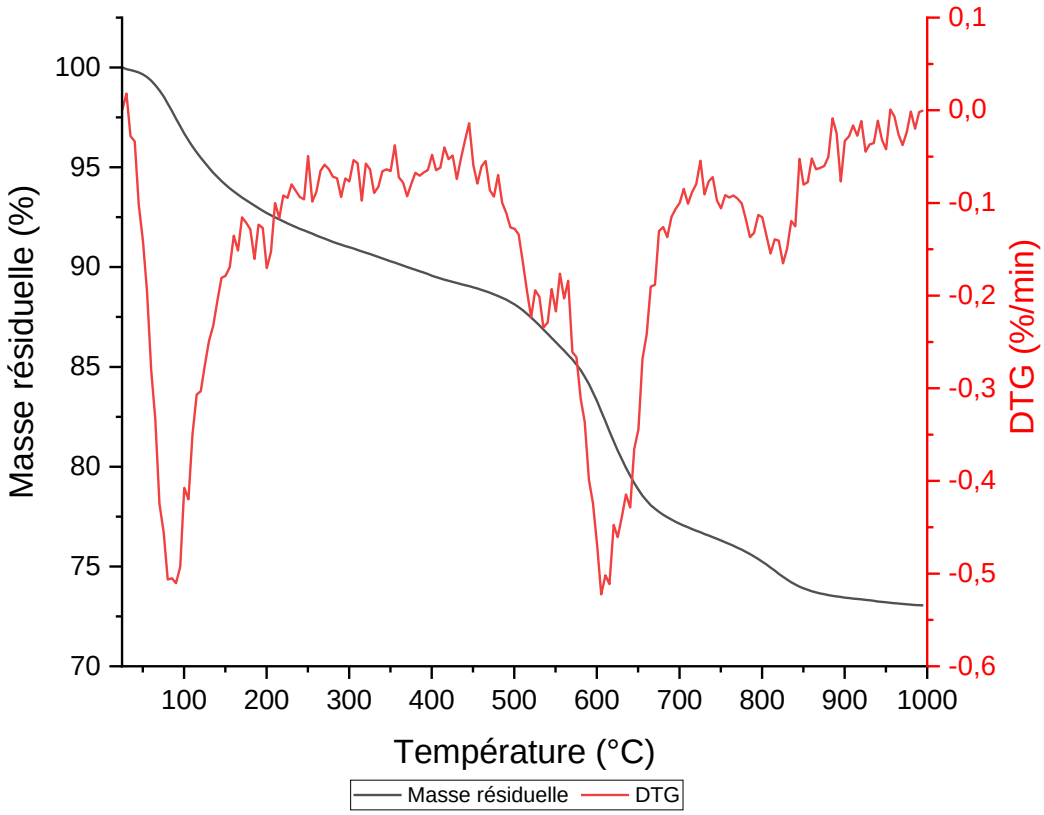


Figure 66 : thermogramme d'un précipité d'acide stannique séché à l'air libre pendant deux semaines ; vitesse de chauffe : 5 °C.min^{-1}

La Figure 67 présente le thermogramme de la calcination du précipité séché au dessiccateur pendant deux semaines. En fin de calcination, il restait 70 % de la masse initiale, correspondant à une valeur de x de 3,6. Un tel résultat suggère que le séchage au dessiccateur a été moins efficace que le séchage à l'air libre ou qu'une importante reprise en eau a eu lieu quand le précipité a été sorti du dessiccateur. Cette seconde hypothèse est par ailleurs confortée par l'observation d'un changement d'aspect du précipité à la sortie du dessiccateur.

Comme dans le cas du précipité séché à l'air libre, trois principales pertes en masse ont pu être mises en évidence, centrées autour des températures 100 °C, 600 °C et 850 °C. La première perte en masse peut être attribuée à l'évaporation de l'eau d'hydratation. À 450 °C et 725 °C, des formules intermédiaires de l'acide stannique SnO_2,xH_2O ont pu être déterminées, avec des valeurs de x valant 2,1 et 0,5 respectivement.

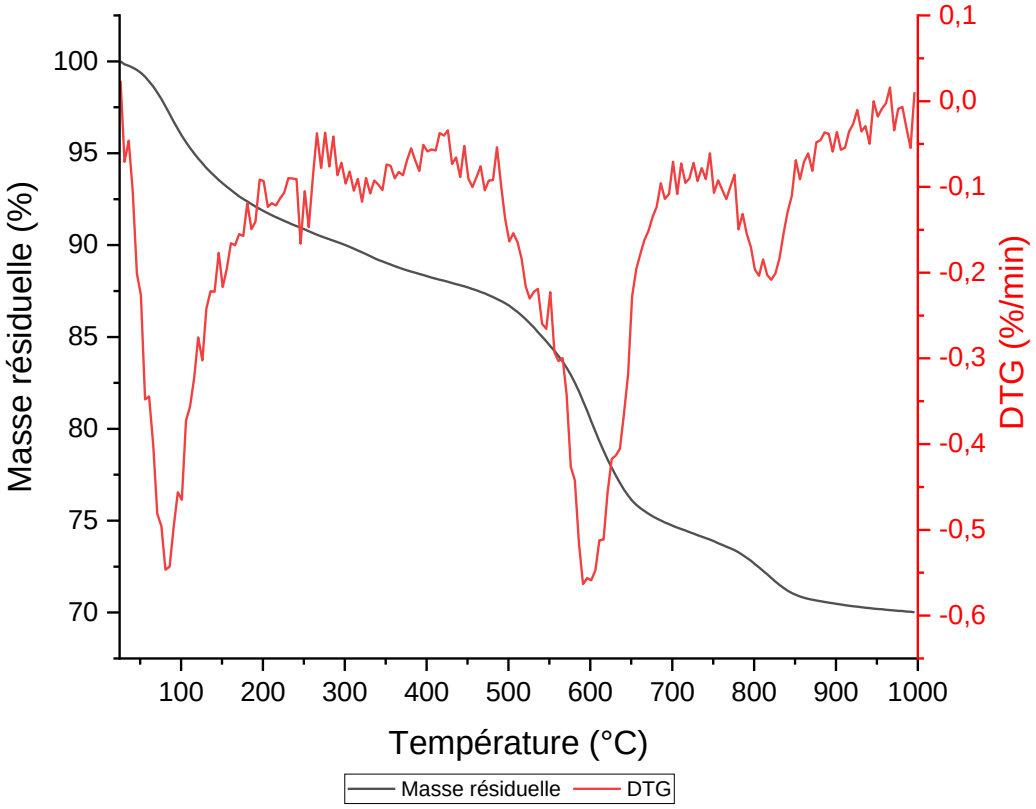


Figure 67 : thermogramme d'un précipité d'acide stannique séché au dessiccateur pendant deux semaines ; vitesse de chauffe : 5 °C.min^{-1}

Enfin, le thermogramme de la calcination du précipité séché à l'étuve pendant 2 semaines est présenté sur la Figure 68. Après calcination à 1000 °C, environ 76,3 % de la masse initiale a été conservée, ce qui est plus que dans le cas des deux autres méthodes de séchage. Une formule de l'acide stannique SnO_2,xH_2O avec x = 2,6 a été déterminée.

La principale différence entre ce thermogramme et les deux précédents est l'absence d'une perte en masse importante autour de 100 °C, ce qui est logique car l'eau d'hydratation a été évaporée dans l'étuve. Entre la température ambiante et 450 °C, une perte en masse due à l'eau d'hydratation de seulement 6 % a été mesurée. Les deux importantes pertes en masse autour de 600 °C et 850 °C ont également été observées. Des formes intermédiaires de l'acide stannique SnO_2,xH_2O à 450 °C et 725 °C ont pu être déterminée, avec des valeurs de x valant 1,9 et 0,5 respectivement.

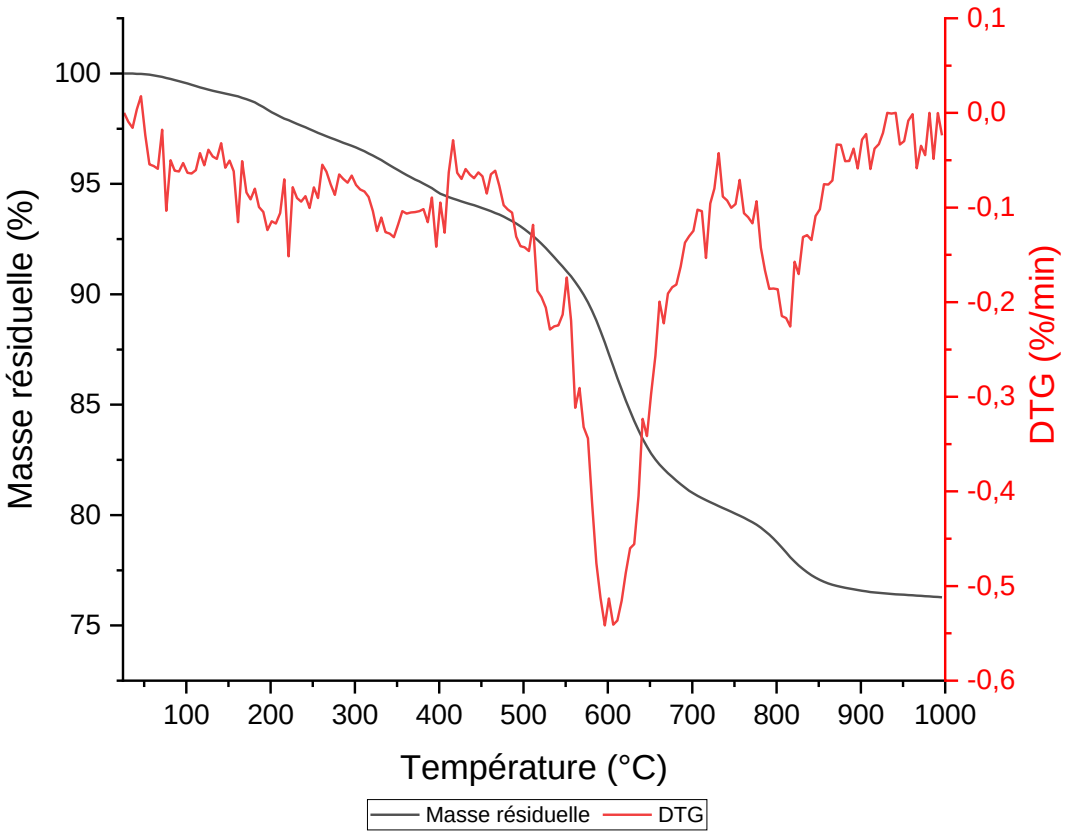


Figure 68 : thermogramme d'un précipité d'acide stannique séché à l'étuve (105 °C) pendant deux semaines ; vitesse de chauffe : 5 °C.min^{-1}

Plusieurs conclusions peuvent être tirées de l'évolution de l'apparence des précipités lors des séchages et des thermogrammes associés :

- Deux pertes en masse ont été observées, centrées autour de 600 °C et 850 °C, correspondant à l'élimination de l'eau de structure de l'acide stannique. Ces pertes en masse ont eu lieu pour les trois méthodes de séchage.
- En prenant en compte la proportion de masse résiduelle à 450 °C et 725 °C, des formules de formes intermédiaires de l'acide stannique SnO_2,xH_2O ont pu être déterminées. En considérant les trois méthodes de séchage, les valeurs de x à 450 °C et 725 °C peuvent être estimées à environ 2 et 0,5.
- C'est le séchage à l'étuve qui a permis d'éliminer le plus efficacement l'eau d'hydratation mais le précipité peut s'hydrater à cause de son caractère hygroscopique.

Conclusion sur la caractérisation de l'acide stannique

Pour résumer cette étude, une formule de l'acide stannique après séchage a pu être estimée : SnO_2,2H_2O. Néanmoins, nous n'avons pas pu déterminer une formule pour le précipité obtenu à température ambiante : l'incertitude sur la valeur de x persiste. L'acide stannique est un précipité se présentant sous la forme d'un gel qui est difficilement filtrable, très peu soluble et hygroscopique. Son caractère fortement hygroscopique rend difficile la pesée des

précipités avant minéralisation et dosage ICP-OES de l'étain et des éventuels métaux co-précipités.

1.1.3. Détermination de la solubilité de l'acide stannique et de l'oxyde d'étain (IV) dans l'eau ultra pure

Détermination des temps de mise à l'équilibre de solubilisation de l'acide stannique et de l'oxyde d'étain (IV)

Afin de mesurer la solubilité conditionnelle de l'acide stannique, il était tout d'abord nécessaire de déterminer son temps de mise à l'équilibre de solubilisation. A cette fin, la méthode quasi-statique [137] a été utilisée : elle consiste à effectuer un suivi conductimétrique de la dissolution d'un solide dans de l'eau ultra pure aux températures de 10, 20 et 30 °C.

Protocole opératoire

Une masse d'environ 0,5 gramme d'acide stannique synthétique a été introduite dans 50 mL d'eau ultra pure et mise sous agitation à 500 rpm. La température du milieu a été maintenue à 20°C à l'aide d'un cryostat. Le suivi de la conductivité a été effectué avec une cellule de conductivité « Pt 1000 Metrohm » reliée à l'unité « 856 conductivity module » connectée au titrateur automatique Metrohm. Après un premier suivi à 20 °C pendant 30 minutes, la température du milieu a été augmentée à 30 °C. Une fois cette température atteinte, un nouveau suivi conductimétrique a été effectué alors que la température était progressivement ramenée à 20 °C. Le suivi a été interrompu quand une valeur stable de la conductivité a été atteinte. La même expérience a été menée en fixant une température initiale à 10 °C. Le temps de mise à l'équilibre de solubilisation a été déterminé lorsque les trois courbes de suivi conductimétrique se rejoignent. La Figure 69 présente le dispositif expérimental utilisé.

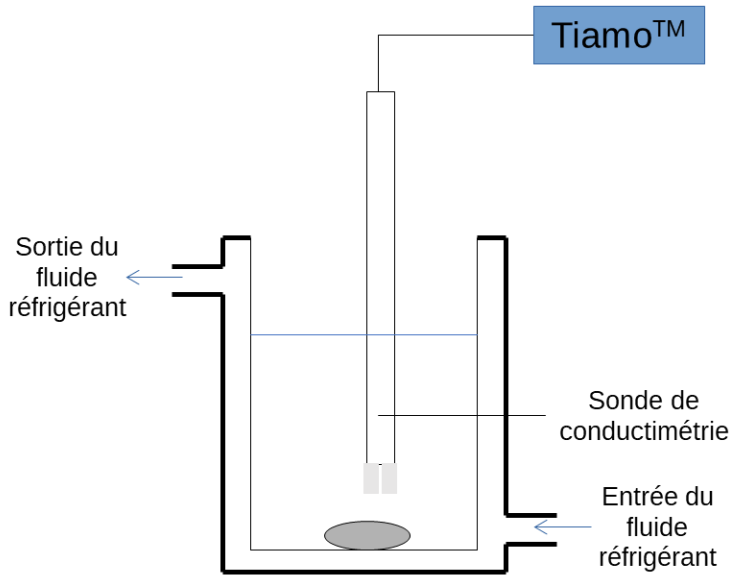


Figure 69 : schéma du dispositif expérimental mis en place pour le suivi conductimétrique

Ce protocole de détermination des temps de mise à l'équilibre a été employé dans le cas de l'acide stannique synthétique SnO_2,xH_2O mais aussi pour de l'oxyde d'étain SnO_2 commercial.

Suivi conductimétrique de la solubilisation de l'acide stannique SnO_2,xH_2O

Comme on peut l'observer sur la Figure 70, les trois courbes se rejoignent à un temps proche de 13 minutes avec une valeur de conductivité de 3,42 $mS.cm^{-1}$. Pour la suite, un temps de mise à l'équilibre de solubilisation de l'acide stannique synthétique de 15 minutes a donc été appliqué. On peut également constater que la valeur de conductivité la plus élevée est atteinte dans le cas de l'expérience menée à 30 °C et que cette valeur est aussi la plus basse à 10 °C : l'acide stannique est donc plus soluble à chaud qu'à froid, comme la plupart des composés solides.

Il faut aussi observer que les valeurs de conductivité relevées restent faibles (< 4 $mS.cm^{-1}$), ce qui laisse présager que l'acide stannique est un composé peu soluble.

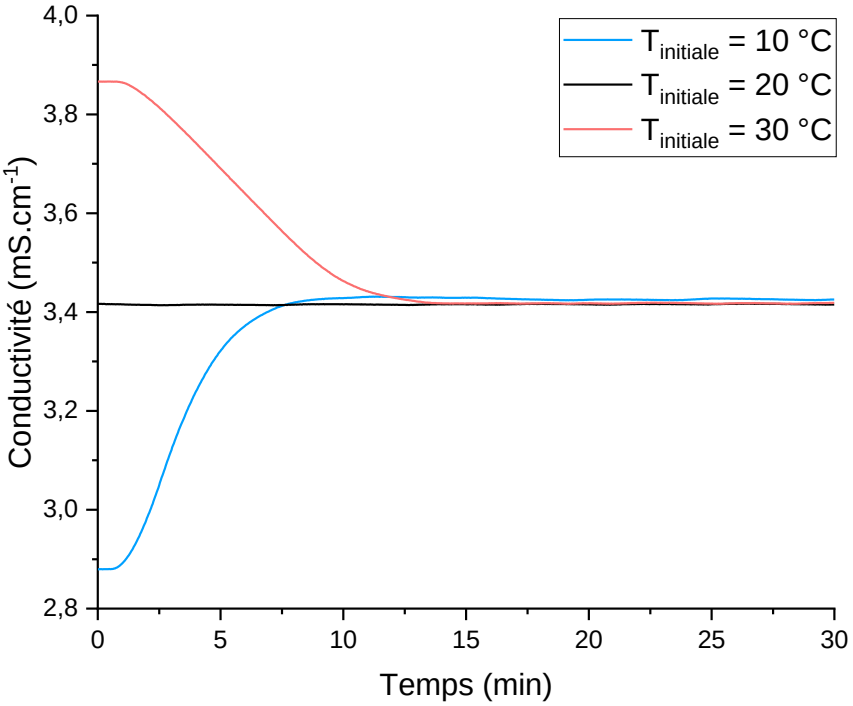


Figure 70 : suivis conductimétriques de la solubilisation de l'acide stannique synthétique

Suivi conductimétrique de la solubilisation de l'oxyde d'étain (IV) commercial

Le même protocole a été appliqué pour déterminer le temps de mise à l'équilibre de solubilisation de l'oxyde d'étain (IV) SnO_2. Les suivis conductimétriques sont présentés sur la Figure 71. Comme dans le cas de l'acide stannique synthétique, on observe que la conductivité est initialement plus élevée à T = 30 °C et qu'un minimum est relevé pour T = 10 °C. L'oxyde d'étain (IV) est donc lui aussi plus soluble à chaud qu'à froid. Le temps de mise à l'équilibre est atteint après environ 12,5 minutes, ce qui très proche du résultat obtenu pour l'acide stannique. Pour la détermination de la solubilité, un temps de mise en équilibre de 15 minutes a également été imposé.

On peut également constater que les valeurs de conductivité sont encore plus basses que dans le cas de l'acide stannique (< 0,18 $mS.cm^{-1}$). Cela signifie donc que l'oxyde d'étain (IV) est encore moins soluble que l'acide stannique, ce qui est systématiquement le cas lorsque l'on compare l'oxyde et l'hydroxyde d'un même élément.

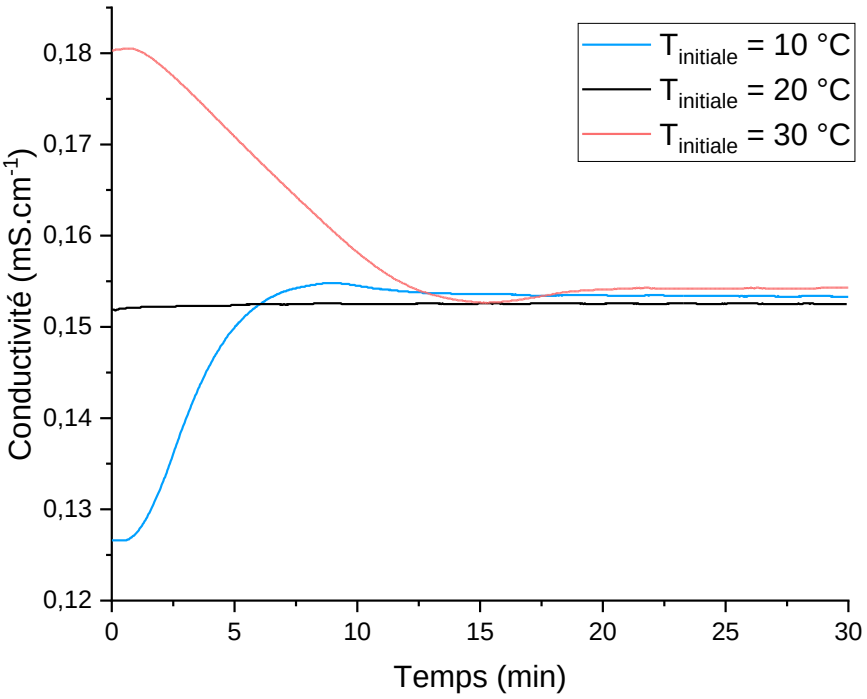


Figure 71 : suivis conductimétriques de la solubilisation de l'oxyde d'étain (IV) commercial

Détermination de la solubilité de l'acide stannique et de l'oxyde d'étain (IV) dans l'eau ultra pure

Afin de déterminer la solubilité de l'acide stannique, environ 0,5 gramme de précipité a été versé dans 50 mL d'eau ultra pure à 20 °C et a été agité à 500 rpm. Cette agitation a été maintenue le temps de mise à l'équilibre de solubilisation du précipité. Après 15 minutes d'agitation, le pH d'équilibre de la solution a été mesuré et 1 mL de solution a été prélevé. Ce volume a été filtré à l'aide d'une micro-seringue équipée d'un filtre de porosité 0,22 µm afin de s'assurer de ne pas avoir entrainé de solide résiduel pour le dosage de l'étain par ICP-OES. La solution a ensuite été filtrée après décantation et le pH final mesuré.

Ce protocole a été répété 5 fois pour l'acide stannique synthétique, puis également 5 fois pour l'oxyde d'étain (IV) commercial.

Dans le Tableau LXVII figurent les pH d'équilibre moyens et la concentration en étain en solution après mise à l'équilibre. Une faible concentration en étain de 0,284 $mg.L^{-1}$ a été mesurée par ICP-OES confirmant une faible dissolution du solide. Dans le cas de l'oxyde d'étain (IV) commercial, la concentration en étain en solution était inférieure à la limite de quantification (LQ) de 0,05 $mg.L^{-1}$. Cela confirme que l'oxyde d'étain (IV) est lui-aussi extrêmement peu soluble dans l'eau ultra pure.

Tableau LXVII : pH d'équilibre et concentration d'étain en solution après solubilisation de l'acide stannique synthétique et de l'oxyde d'étain (IV) commercial

	pH d'équilibre	Concentration en étain ($mg.L^{-1}$)
SnO_2,xH_2O synthétique	5,26 ± 0,08	0,28 ± 0,03
SnO_2 commercial	2,58 ± 0,08	< 0,05

Une concentration en étain de 0,28 $mg.L^{-1}$ correspond à une concentration de SnO_2 dissout de 0,36 $mg.L^{-1}$. Le précipité que nous cherchons à former sélectivement étant très peu soluble, sa précipitation devrait être aisément réalisable.

1.2. Sélectivité de la précipitation à partir d'un lixiviat synthétique d'étain et de cuivre

Nous nous sommes ensuite intéressés à la précipitation sélective de l'acide stannique en présence de cuivre. Tout d'abord, des lixiviats synthétiques de cuivre et d'étain ont été préparés. Par la suite, l'étude de l'influence de différents facteurs (pH, température, temps) sur la cinétique et la sélectivité de la précipitation est présentée.

1.2.1. Préparation d'un lixiviat synthétique de cuivre et d'étain et méthode de prélèvement

Des lixiviats synthétiques de cuivre et d'étain ont été produits en lixiviant de la poudre de cuivre (Prolabo, 98,5 %) et de la grenaille d'étain découpée (Prolabo, for analysis normapur) par le mélange H_2O_2/H_2SO_4. Pour cela, les conditions de lixiviation suivantes ont été employées : un rapport molaire entre H_2O_2 et les métaux de 2, un rapport L/S de 20 $mL.g^{-1}$ et un rapport molaire entre les protons et les métaux de 3. Ainsi, des lixiviats avec des concentrations en cations Cu^{2+} et Sn^{4+} proches de 30 $g.L^{-1}$ et 6 $g.L^{-1}$ et un pH proche de 0 ont été obtenus.

Pour augmenter le pH du lixiviat, une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 5,5 $mol.L^{-1}$ a été ajoutée. Le choix d'une telle concentration a été motivé par le besoin de limiter le volume de solution à traiter et d'éviter une trop forte dilution du cuivre. Une fois les conditions de pH, de température et de temps souhaitées atteintes, un prélèvement de 1 mL de lixiviat a été effectué avec une micro-pipette. Avant d'effectuer des analyses ICP-OES, le liquide prélevé a été filtré à l'aide d'une micro-seringue équipée d'un filtre dont la taille de pores était de 0,22 µm.

1.2.2. Phénomène de retard à la précipitation

Dans un premier temps, des lixiviats synthétiques de pH variant de 0 à 0,4 par incrément de 0,1 ont été préparés. Initialement, toutes les solutions étaient limpides, à l'exception du lixiviat à pH 0,4 qui était légèrement trouble. Après 24 heures, l'aspect de ces solutions a évolué, comme on peut le voir sur la Figure 72 : des précipités se sont formés dans chacun des lixiviats synthétiques.

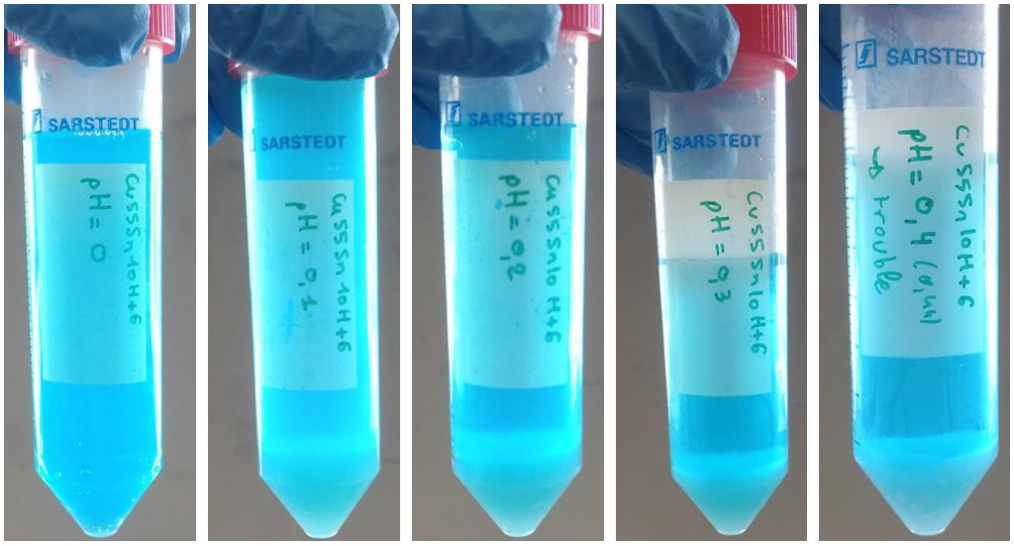


Figure 72 : lixiviats synthétiques dont le pH varie entre 0 et 0,4 après 24 heures

Nous avons observé la décantation des précipités dans les lixiviats dont le pH était supérieur à 0. Les surnageants des lixiviats à pH = 0,1 et 0,2 étaient troubles, tandis qu'ils étaient plus limpides quand le pH valait 0,3 ou 0,4. Ces observations ont montré d'une part la précipitation instantanée de l'acide stannique à un pH supérieur à 0,3 et d'autre part qu'un phénomène de retard à la précipitation a eu lieu, quelle que soit la valeur du pH. Il y a donc une influence du pH du lixiviat et du temps sur le rendement et la cinétique de la précipitation de l'acide stannique.

1.2.3. Influence de la température sur le rendement de précipitation

Des essais de précipitation à différentes valeurs de pH (0, 0,5 et 1) et à différentes températures (10, 20 et 30 °C) ont été effectués pour étudier l'effet de la température sur la précipitation. Des valeurs de pH de 0,5 et 1 ont été choisies pour éviter la précipitation du fer (III) présent dans le lixiviat réel. Par ailleurs, limiter la valeur du pH permet également de réduire la consommation en hydroxyde de sodium, de limiter la dilution du cuivre et le volume de solution à traiter. La Figure 73 présente le rendement de précipitation de l'étain en fonction du pH et pour différentes températures. On observe que l'on a précipité le plus d'étain (45,7 %) à pH = 1 pour une température de 10 °C. Nous avons ainsi décidé de poursuivre l'étude de la précipitation de l'acide stannique à 10 °C.

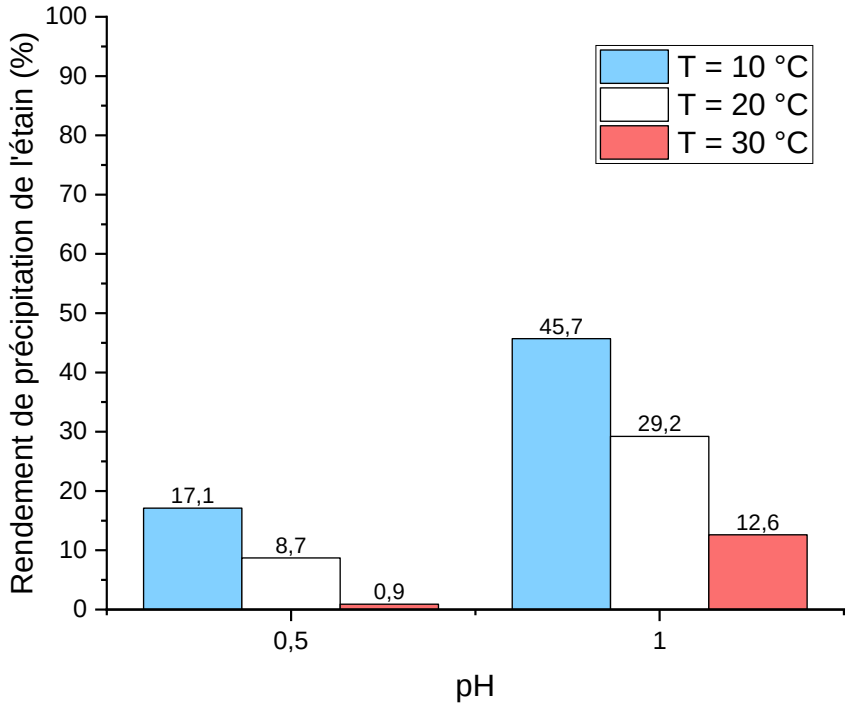
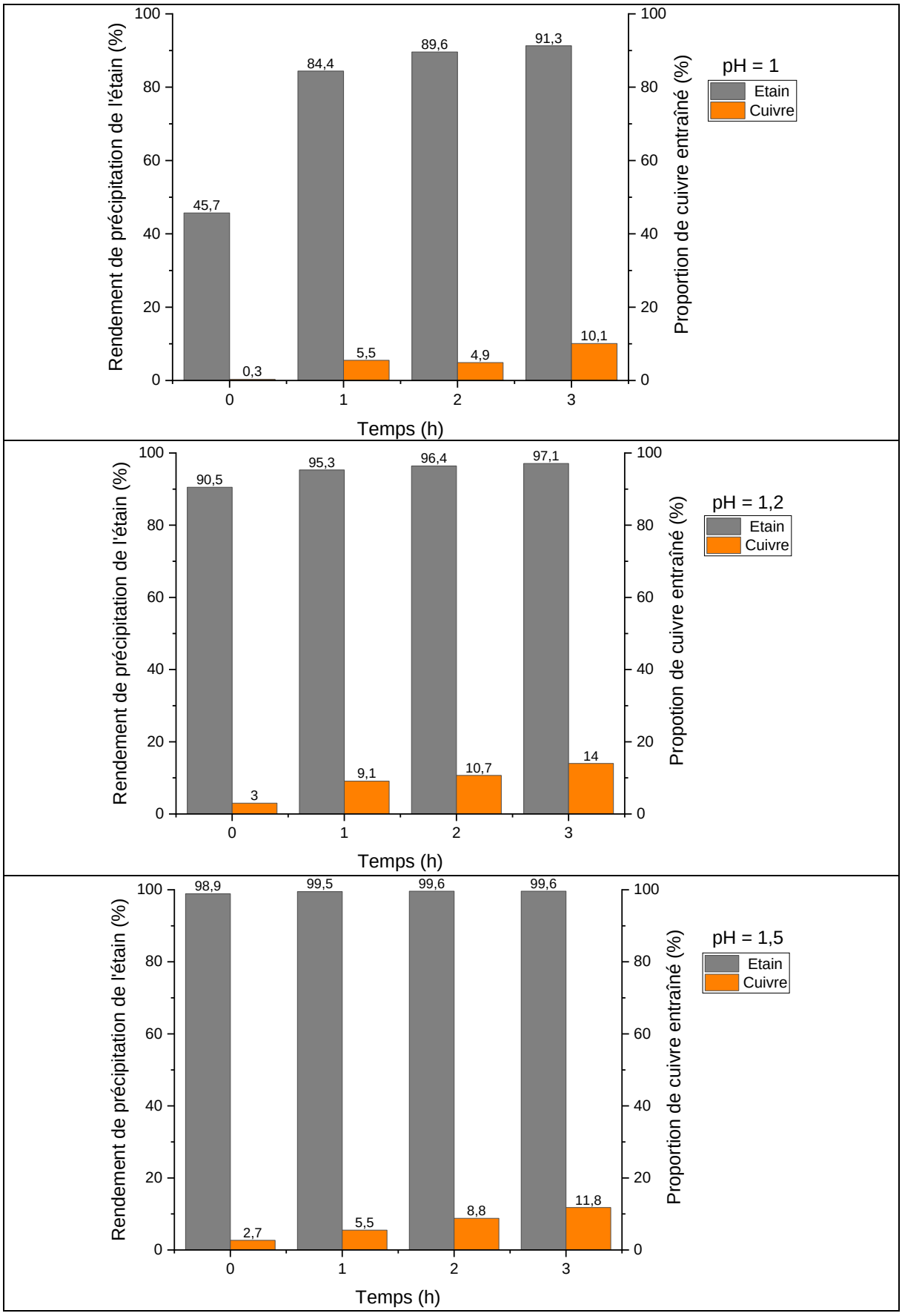


Figure 73 : rendement de précipitation de l'étain en fonction du pH à différentes températures

1.2.4. Influence du temps et du pH sur le rendement et la sélectivité de la précipitation

L'influence du pH sur le rendement de la précipitation a été étudiée sur des lixiviats maintenus à 10 °C et à trois valeurs de pH plus élevées : 1, 1,2 et 1,5. Le Tableau LXVIII présente l'évolution des rendements de précipitation de l'étain et la proportion de cuivre entraîné au cours du temps et pour différents pH. On observe pour une valeur de pH de 1 que 3 heures sont nécessaires pour précipiter environ 91 % de l'étain tout en entrainant environ 10 % du cuivre en solution. A une valeur de pH de 1,2, plus de 90 % de l'étain avait déjà précipité en quelques secondes. Après 1 heure, on obtient un rendement de précipitation de l'étain supérieur à 95 % mais en entraînant 9,1 % du cuivre. Après 3 heures de réaction, il reste moins de 3 % de l'étain en solution. Enfin à pH de 1,5, près de 99 % de l'étain avait précipité dès les premières secondes. Un optimum semble avoir été trouvé à ce pH au bout d'une heure de précipitation car il ne reste plus que 0,5 % de l'étain en solution avec seulement 6 % du cuivre entraîné.

Tableau LXVIII : évolution du rendement de précipitation de l'étain et proportion de cuivre entraîné au cours du temps à 10 °C et à différentes valeurs de pH (1, 1,2 et 1,5)



Dans le Tableau LXIX sont présentées les concentrations en étain et en cuivre dans le lixiviat avant et après précipitation de l'acide stannique à T = 10 °C et pH = 1,5. Si la concentration en étain résiduel est très faible (17 mg.L^{-1}), le cuivre a lui aussi été fortement dilué (20,3 g.L^{-1}).

Tableau LXIX : concentrations en étain et cuivre dans le lixiviat avant et après précipitation à T = 10 °C et pH = 1,5 pendant 3 heures

	[Cu^{2+}] (g.L^{-1})	**[Sn^{4+}] (g.L^{-1})**
Lixiviat initial	31,6	6,5
Lixiviat après précipitation	20,3	$17,0.10^{-3}$

1.3. Précipitation de l'acide stannique assistée par ajout de germes

Nous avons montré que la précipitation sélective de l'étain était possible en maintenant une température de 10 °C et un pH de 1,5 en seulement 1 heure. Une autre méthode de précipitation a été étudiée afin d'augmenter la cinétique de précipitation : la « précipitation par ensemencement » (crystal-seeding). Cette technique consiste à forcer la formation du précipité à partir de cristaux pré-existant sous forme de germes. Ces cristaux jouent alors le rôle de sites de nucléation, ce qui permet d'accélérer la précipitation à un pH plus bas et donc d'ajouter moins d'hydroxyde de sodium et par conséquent de moins diluer le cuivre dans le filtrat.

1.3.1. Protocole d'ensemencement d'un lixiviat synthétique de cuivre et d'étain

Tout d'abord un volume de 400 mL d'un lixiviat synthétique de cuivre et d'étain a été produit de manière à obtenir une masse d'acide stannique suffisante pour réaliser toutes les expériences. La filtration de l'acide stannique s'avérant difficile, ce gel provoquant le colmatage des pores des filtres, les pulpes ont été centrifugées à 5000 rpm pendant 10 minutes (universal 320, Hettich Zentrifugen). Une solution diluée d'acide sulfurique à pH = 1 a été ajoutée à l'acide stannique avec un rapport liquide/solide de 1 mL.g^{-1} et le mélange a été agité de manière à obtenir des germes non agglomérés.

Le pH du lixiviat à purifier a tout d'abord été amené à 0 avec la solution de NaOH 5,5 mol.L^{-1}, puis des germes ont été ajoutés avec un rapport de 50 grammes de germes humides par litre de solution à traiter. La précipitation a été effectuée dans un réacteur en verre à double-paroi de 800 mL et une agitation à 300 rpm a été assurée par un module en forme de turbine. Le pH a ensuite été amené à 1 avec la même solution de NaOH, puis un premier prélèvement a été effectué. Des prélèvements ont ensuite été effectués toutes les heures pendant 4 heures. Après une filtration à l'aide d'une micro-seringue munie d'un filtre de porosité 0,2 µm, les échantillons ont été analysés par ICP-OES pour déterminer les teneurs résiduelles en cuivre et en étain.

1.3.2. Influence de l'ensemencement sur le rendement de précipitation

Sur la Figure 74 sont présentées les rendements de précipitation de l'acide stannique ainsi que la proportion de cuivre entraîné en fonction du temps à pH = 1 et à T = 10 °C avec ou sans ensemencement.

On constate tout d'abord dès que le pH atteint 0, que le rendement de précipitation de l'étain a plus que doublé avec l'ajout de germe (45,7 à 96,4 %). Au bout de seulement 1 heure précipitation, plus de 99 % de l'étain a pu précipiter, alors que le rendement de précipitation sans ajout de germe n'atteignait que 91,3 % au bout de 3 heures. On observe cependant que la proportion de cuivre entraîné a également augmenté, ce qui était attendu car les cations Cu^{2+} pouvaient être adsorbés à l'acide stannique ajouté. Après 2 heures de précipitation, le rendement de précipitation cesse d'augmenter alors que de plus en plus de cuivre est entraîné. L'ensemencement a été bénéfique à la précipitation de l'acide stannique à une valeur de pH de 1 et une heure de précipitation permet d'obtenir le meilleur compromis entre le rendement de précipitation (99,2 %) et la proportion de cuivre entraîné (7,5 %).

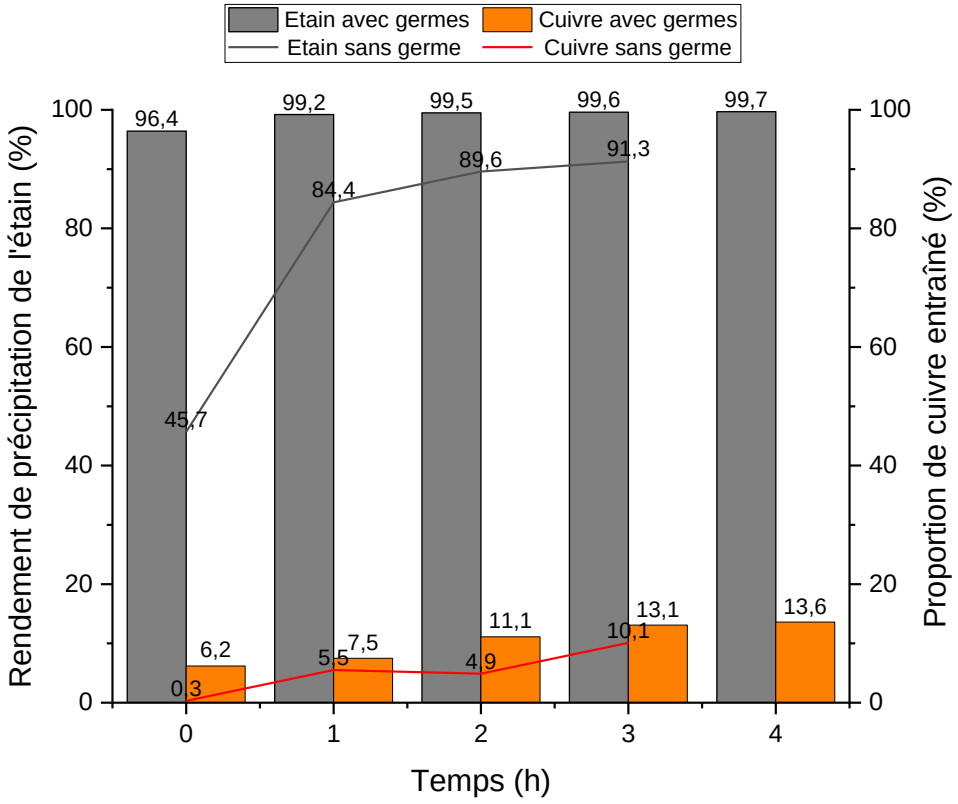


Figure 74 : évolution du rendement de précipitation de l'étain et de la proportion de cuivre entraîné au cours du temps à T = 10 °C et pH = 1, avec ou sans ajout de 50 g.L^{-1} de germes

Après les 4 heures de précipitation, la solution a été centrifugée pour obtenir d'une part un lixiviat purifié en étain et d'autre part le précipité d'acide stannique. Au lieu d'être un gel blanc, le précipité ici obtenu est de couleur bleue à cause des cations Cu^{2+} piégés. Il convient de laver ce précipité pour s'assurer que ce cuivre puisse être récupéré et que le précipité ait une faible teneur résiduelle en cuivre.

1.3.3. Lavage du précipité obtenu par ensemencement

Protocole de lavage du précipité obtenu

Trois lavages successifs du précipité ont été effectués en utilisant une solution de H_2SO_4 au même pH que le lixiviat (pH = 1) et en maintenant un rapport liquide/solide de 1 mL de solution par gramme de précipité centrifugé. Chaque lavage a été effectué sous agitation magnétique pendant 10 minutes. Après chaque lavage, le mélange a été centrifugé.

On peut observer sur la Figure 13 que l'aspect du précipité a évolué au fil des lavages. En effet, la coloration bleue s'est atténuée et la masse de précipité obtenu à chaque étape a diminué : de 69,6 g initialement, à 44,4 g après le premier lavage, à 34 g après le deuxième, puis finalement 30,6 g à la fin des trois lavages.

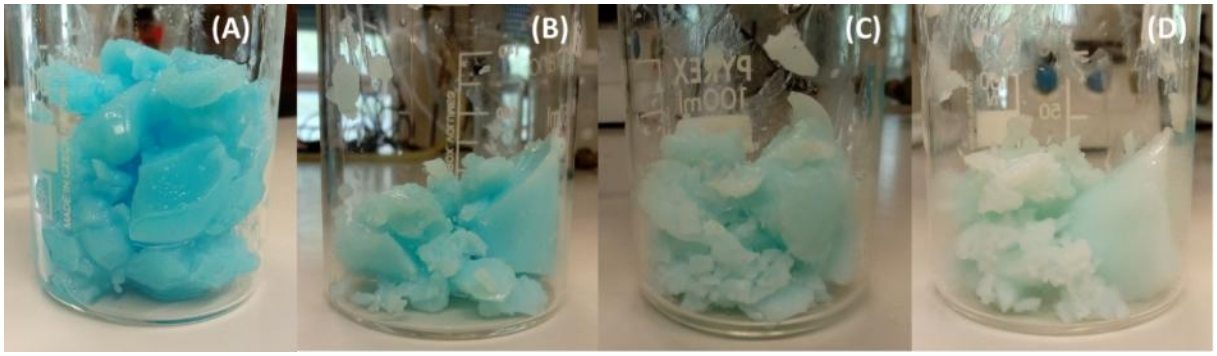


Figure 75 : évolution de la coloration du précipité au fil des lavages ; (A) avant lavage, (B) après le premier lavage, (C) après le deuxième lavage, (D) après le troisième lavage

Mesure de la teneur en cuivre des eaux de lavage

Comme on peut le voir sur la Figure 76, les eaux de lavage obtenues étaient de couleur bleue, ce qui montre que le cuivre piégé dans l'acide stannique a pu être facilement libéré. La concentration en cuivre des eaux de lavage a été déterminée par analyse ICP-OES.

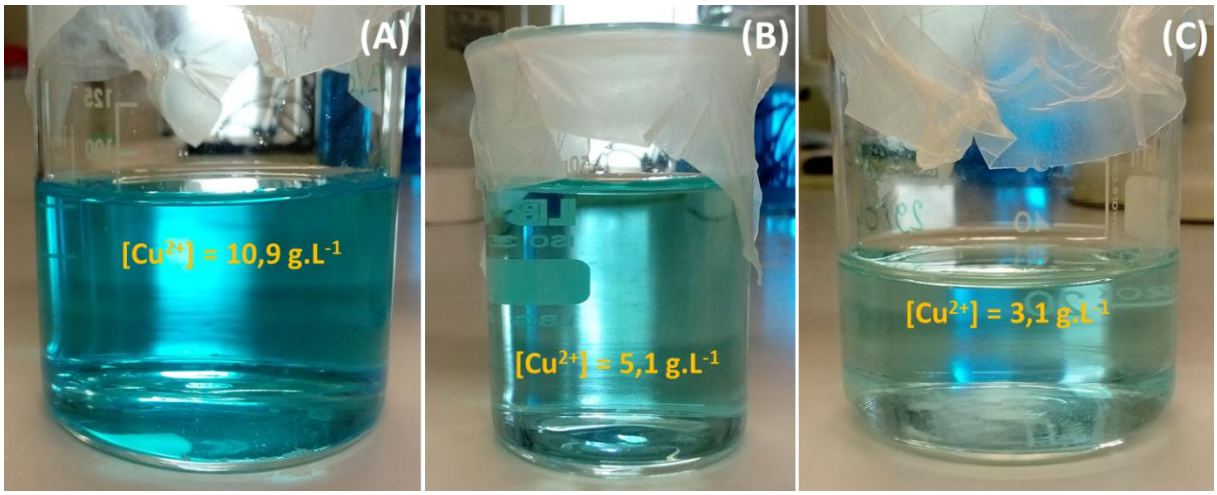


Figure 76 : eaux de lavage obtenues après (A) le premier lavage, (B) le deuxième lavage puis (C) le troisième lavage

On peut constater que ces solutions demeurent concentrées en cuivre (entre 3 et 11 $g.L^{-1}$) : il faudra donc envisager la récupération de ce cuivre par électrolyse après une concentration par résine échangeuse d'ions.

Détermination de la proportion de cuivre dans les précipités

Il était ensuite nécessaire de déterminer la pureté du précipité obtenu à la suite des trois étapes de lavage. L'acide stannique a été placé à l'étuve à 105 °C pendant 2 jours. Le précipité a perdu son aspect de gel pour évoluer vers des cristaux bleu-verts, comme on peut le voir sur la Figure 77. On a cependant pu observer – comme dans le cas de l'acide stannique synthétique séché à l'étuve – que ce précipité était également hygroscopique.



Figure 77 : précipité obtenu après trois étapes de lavage (1 $mL.g^{-1}$) puis séchage de 24h à l'étuve (105 °C)

Le précipité séché a été pesé rapidement, minéralisé à l'eau régale, puis la solution a été analysée par ICP-OES. Cette analyse a permis de déterminer que le cuivre représentait environ 3,3 % de la masse du précipité sec. L'étain représente 52,7 % de la masse du précipité sec (66,9 % de SnO_2).

1.3.4. Conclusion sur la précipitation par ajout de germes

La technique de précipitation par ensemencement a été efficace pour précipiter l'étain de manière quantitative en maintenant la température à 10 °C et le pH à 1. En seulement 1 heure il est possible de récupérer plus de 99 % de l'étain tout en limitant l'adsorption de cations Cu^{2+} sur le précipité. Le cuivre adsorbé ou piégé dans le solide peut être aisément récupéré par des étapes de lavage. Si cette technique a permis de limiter l'augmentation du pH et d'accélérer la cinétique de précipitation, elle a nécessité la production et l'utilisation d'une importante quantité d'acide stannique synthétique. Avec un apport de 50 grammes de germes par litre de solution, la quantité d'étain ajoutée est presque la même que celle à récupérer. Nous pourrions cependant envisager le réemploi d'une partie du précipité obtenu pour ensemencer un nouveau lixiviat.

1.4. Essai de précipitation de l'acide stannique à partir d'un lixiviat réel

La précipitation de l'acide stannique à partir d'un lixiviat réel de broyats de cartes électroniques a ensuite été étudiée. En plus du cuivre, d'autres métaux sont présents et sont susceptibles d'être adsorbés par l'acide stannique ou de co-précipiter par augmentation du pH.

1.4.1. Composition du lixiviat réel

Un nouveau lixiviat de broyats de cartes électroniques a été produit selon le protocole optimisé. Le lixiviat obtenu lors de la première étape de lixiviation a finalement été utilisé car il était le plus concentré en étain, sa composition est rappelée dans le Tableau LXX.

Tableau LXX : composition d'un lixiviat obtenu à l'issu du protocole de lixiviation en 2 étapes (rapport molaire entre H_2O_2 et métaux =2 (50-50), $[H_2SO_4]$ = 2 mol.L^{-1}, L/S = 14 g.L^{-1}, durée : 2 heures)

Métal	Cu	Sn	Ni	Zn	Fe	Al
Concentration (g.L^{-1})	37,93	5,63	0,83	0,49	0,17	0,02

1.4.2. Précipitation à partir du lixiviat réel

Un volume de 500 mL du lixiviat réel a été utilisé pour les essais de précipitation. La quantité nécessaire d'acide stannique synthétique pour une précipitation par ensemencement étant trop importante (plus de 25 g), la méthode de précipitation par augmentation du pH à une température de 10 °C a été retenue. Après l'ajout de la solution de NaOH 5,5 mol.L^{-1} pour atteindre le pH souhaité, l'agitation a été maintenue pendant 2 heures, puis un prélèvement du lixiviat a été effectué.

Lors de la première expérience menée à un pH de 1,5, nous avons observé que le lixiviat était à peine trouble et que très peu d'acide stannique avait été formé. Il a été décidé de faire deux

autres expériences à pH = 2 et pH = 2,5. Après deux heures de précipitation, nous avons laissé les précipités décanter afin de faciliter l'étape de centrifugation. Le surnageant et l'acide stannique obtenus après la précipitation à pH = 2,5 et décantation sont visibles sur la Figure 78. On observe que le surnageant est limpide et qu'un précipité gélatineux de couleur jaune-vert s'est formé au fond du réacteur.

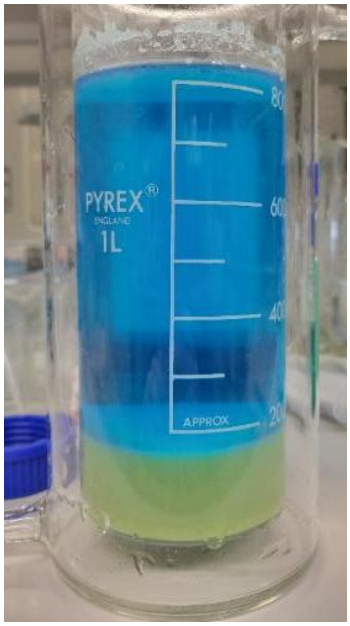


Figure 78 : décantation de la solution obtenue après la précipitation à pH = 2,5 et T = 10 °C

Pour déterminer le rendement de la précipitation à pH = 2 et 2,5, le surnageant a été dosé par ICP-OES. Les concentrations en étain dans ces deux surnageants étaient respectivement de de 0,99 $g.L^{-1}$ et 0,10 $g.L^{-1}$. Les rendements de précipitation étaient quant à eux respectivement de 73 % et 97,2 %. La précipitation n'a vraiment été efficace qu'à pH = 2,5. La composition du surnageant associé est donnée dans le Tableau LXXI. On observe que la concentration en cuivre reste élevée (> 23 $g.L^{-1}$) tandis que les concentrations en étain, fer et aluminium sont suffisamment basses pour ne pas avoir besoin de purifier davantage le lixiviat.

Tableau LXXI : composition des surnageants issus de la précipitation à 10 °C pour un pH = 2,5

Métal	**Cu**	**Sn**	**Ni**	**Zn**	**Fe**	**Al**
Concentration du lixiviat ($g.L^{-1}$)	23,21	0,10	0,46	0,29	0,10	< 0,01

1.4.3. Lavage et caractérisation du précipité

Le précipité obtenu à pH = 2,5 a ensuite été lavé deux fois avec une solution d'acide sulfurique au même pH, en maintenant un rapport de 10 mL d'eau de lavage par gramme de précipité centrifugé et un temps d'agitation de 10 minutes. Les eaux de lavage ont ensuite été dosées par ICP-OES et des concentrations en cuivre de 3,48 $g.L^{-1}$ et de 0,29 $g.L^{-1}$ ont été mesurées. Une partie du cuivre a été adsorbée par l'acide stannique mais a pu être récupéré aisément

par le lavage. Le précipité lavé deux fois a ensuite été séché à l'étuve. Le précipité séché se présente sous la forme de cristaux brun-jaunes (Figure 79) hygroscopiques.



Figure 79 : précipité obtenu après séchage à l'étuve (105 °C)

Le précipité a ensuite été minéralisé à l'eau régale puis la solution a été analysée par ICP-OES pour déterminer les teneurs en métaux dans l'acide stannique séché à l'étuve. Tout d'abord, l'étain élémentaire représente 47,5 % de la masse, ce qui correspond à 60,3 % en SnO_2. Le cuivre compte pour 1 % de la masse du précipité sec et les autres métaux réunis (Fe, Ni, Zn) pour moins de 0,1 % de la masse. Les teneurs en métaux dans le précipité sont données dans le Tableau LXXII.

Tableau LXXII : teneur en métaux dans le précipité après séchage à l'étuve

Métal	Sn	Cu	Fe	Ni	Zn
Teneur massique (%)	47,46	1,03	$8{,}33.10^{-3}$	$2{,}09.10^{-3}$	$3{,}49.10^{-3}$

1.4.4. Conclusion sur la précipitation à partir d'un lixiviat réel

Pour précipiter quantitativement de l'acide stannique à partir d'un lixiviat réel de broyats de cartes électroniques, il a été nécessaire de travailler à une température de 10 °C et à un pH de 2,5. Le surnageant obtenu reste très concentré en cuivre (> 23 $g.L^{-1}$) et a été appauvri en étain, fer et aluminium (< 0,1 $g.L^{-1}$). Ces concentrations permettent de poursuivre vers l'étape de récupération du cuivre par électrolyse, sans avoir besoin d'éliminer les métaux indésirables en augmentant encore davantage le pH ou par précipitation par l'acide phytique [138] comme le suggérait le synoptique présenté en introduction (Figure 1). Le précipité obtenu a ensuite a été lavé pour récupérer le cuivre piégé, puis séché à l'étuve avant d'être minéralisé à l'eau régale. L'analyse ICP-OES du filtrat de minéralisation a montré que le cuivre correspondait à seulement 1 % de la masse du précipité. La précipitation à 10 °C et pH = 2,5 a donc permis de récupérer l'étain du lixiviat et d'obtenir de l'acide stannique contenant peu d'impuretés métalliques.

Conclusion sur la précipitation de l'acide stannique

L'étude de la précipitation de l'acide stannique à partir de lixiviats synthétiques a été menée sous différentes conditions de pH, de température et de temps : en travaillant à un pH de 1,5 et à 10 °C, la précipitation de l'acide stannique conduit à un rendement élevé. La technique d'ensemencement par ajout de germes a également permis d'augmenter la cinétique de précipitation à un pH de 1 et de limiter la consommation d'hydroxyde de sodium. Un précipité contenant du cuivre a été obtenu mais a été aisément purifié par trois étapes de lavage. Cette technique a également permis la précipitation rapide et quantitative de l'acide stannique mais a nécessité l'utilisation d'une importante quantité de germes (50 $g.L^{-1}$).

La précipitation à partir d'un volume plus important d'un lixiviat réel a ensuite été étudiée. Nous avons dû adapter les conditions opératoires en passant d'un lixiviat synthétique à un lixiviat réel. Il a en effet été nécessaire de travailler à un pH de 2,5 afin de précipiter efficacement l'étain présent dans le lixiviat. Après décantation et centrifugation, nous avons obtenu d'une part un surnageant riche en cuivre mais fortement appauvri en étain, fer et aluminium et d'autre part un précipité d'acide stannique. Celui-ci a été lavé deux fois, puis séché à l'étuve et nous avons pu déterminer qu'il ne contenait que 1 % de cuivre pour près de 60 % de SnO_2. A titre de comparaison, les minerais naturels d'étain en contiennent entre 0,07 et 1,5 %, les concentrés miniers entre 15 et 70 % [50, 52, 139]. L'acide stannique obtenu pourrait donc fortement intéresser les producteurs d'étain et s'intégrer parfaitement dans les procédés pyrométallurgiques de production de ce métal.

2. Récupération du cuivre par électrolyse

Cette deuxième partie de chapitre est dédiée à la récupération directe du cuivre par électrolyse à partir du lixiviat de broyat obtenu après précipitation de l'acide stannique.

L'électrolyse est un procédé classique utilisé industriellement [47, 48] pour produire du cuivre pour des applications électriques. Le cuivre CuEYP (Electrolytic Tough-Pitch) utilisé doit contenir au moins 99,9 % de cuivre et moins de 0,03 % d'autres impuretés métalliques (Bi, Pb, Sn…) [140-142].

Dans un premier temps, les potentiels de réduction du cuivre, du nickel et du zinc en milieu H_2SO_4 ont été déterminés à pH = 0 et 2,5 pour s'assurer de la possibilité d'effectuer un dépôt de cuivre sans co-dépôts d'autres métaux. Dans un second temps, la densité de courant optimale pour obtenir un dépôt de cuivre de bonne qualité a été déterminée à l'aide d'une cellule de Hull.

Enfin, trois dépôts de cuivre sur cathode d'acier inoxydable ont été réalisés avec la densité de courant retenue. Ce matériau de cathode a été choisi car c'est celui qui est utilisé dans les procédés d'électroraffinage du cuivre primaire. Une étude de la structure par microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée. Enfin, la pureté des dépôts a été vérifiée par une analyse élémentaire en ICP-OES.

2.1. Potentiels de réduction des cations présents dans le lixiviat

L'objectif étant d'effectuer un dépôt de cuivre de pureté supérieure à 99,9 %, il est nécessaire de s'assurer que les autres métaux (nickel et zinc) en solution ne se co-déposent pas à la cathode. Le nickel pouvant s'adsorber ou se co-déposer à faible pH [143, 144], il y a un risque que ce métal puisse se déposer en même temps que le cuivre. Les potentiels de réduction du cuivre, du nickel et du zinc ont été déterminés dans les solutions à pH = 2,5 correspondant au pH du filtrat après précipitation de SnO_2,xH_2O, ainsi qu'à pH = 0, valeur usuelle pour l'électrolyse industrielle du cuivre.

2.1.1. Protocole

Préparation des électrolytes

Des solutions synthétiques contenant les cations Cu^{2+} ou Ni^{2+} ou Zn^{2+} en milieu H_2SO_4 ont été préparées à partir de sels métalliques, comme indiqué dans le Tableau LXXIII. Les masses de sulfates ont été calculées afin que les électrolytes obtenus aient les mêmes concentrations en métaux que le lixiviat réel. La concentration en cuivre dans la solution étant bien supérieure à celle de nickel ou de zinc, des électrolytes de concentration inférieure (0,5 $g.L^{-1}$) ont été préparés afin de pouvoir comparer les courbes de voltampéromètrie cyclique. Pour ajuster le pH à 2,5 ou 0, des solutions de NaOH (1 $mol.L^{-1}$) et de H_2SO_4 (à 0,5 $mol.L^{-1}$) ont été utilisées. Par ailleurs, des solutions de H_2SO_4 aux deux valeurs de pH ont aussi été préparées afin de déterminer le domaine d'électroactivité de l'électrolyte.

Tableau LXXIII : compositions des électrolytes étudiées et sels métalliques utilisés pour leur préparation

Cations métalliques	Concentration ($g.L^{-1}$)	Concentration ($mmol.L^{-1}$ ou mM)	Sels métalliques
Cu^{2+}	0,5	7,87	$CuSO_4$ (Alfa Aesar, 98 %)
Ni^{2+}	0,46	7,84	$NiSO_4$,$6H_2O$ (Sigma-aldrich, 99 %)
Zn^{2+}	0,29	4,43	$ZnSO_4$,$7H_2O$ (VWR Analar NORMAPUR, 100 %)

Montage électrochimique

Les potentiels de réduction des métaux aux deux valeurs de pH ont été déterminés par voltamperométrie cyclique. Pour cela, un potentiostat VSP (Bio-Logic SAS) a été utilisé et les mesures ont été faites grâce au logiciel EC-lab. L'électrode de référence était une électrode Ag/AgCl, l'électrode de travail était une plaque en acier inoxydable de surface 0,723 cm^2 (délimitée par du scotch kapton) et la contre-électrode une électrode de platine. Ce montage électrochimique à trois électrodes est schématisé sur la Figure 80.

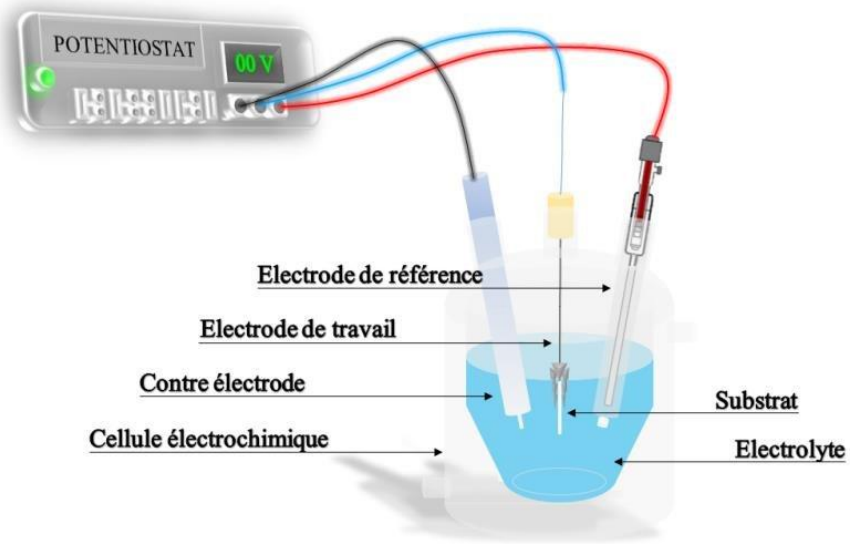


Figure 80 : schéma d'une cellule électrochimique à trois électrodes [136]

Après la mesure du potentiel de circuit ouvert (OCP) des électrolytes pendant 1 minute, les voltampérométries cycliques ont été menées avec une vitesse de balayage de 10 $mV.s^{-1}$. Pour chaque électrolyte, trois voltamperométries cycliques ont été effectuées pour s'assurer de la répétabilité des mesures. Entre chaque essai, l'électrode de travail et la contre-électrode ont été nettoyées et polies avec du papier abrasif en carbure en silicium (SiC 1200, Struers) puis une bande abrasive (BSC3 5µ, Radiometer analytical).

2.1.2. Détermination des potentiels de réduction à pH = 0

Les courbes de voltampérométrie cyclique obtenues à pH = 0 sont présentées sur les Figure 81 et Figure 82. Le potentiel de réduction du cuivre est proche de -0,2 V, puis une boucle de nucléation et l'oxydation en cation Cu^{2+} sont observées. Les protons se réduisent à partir d'un potentiel proche de -0,55 V.

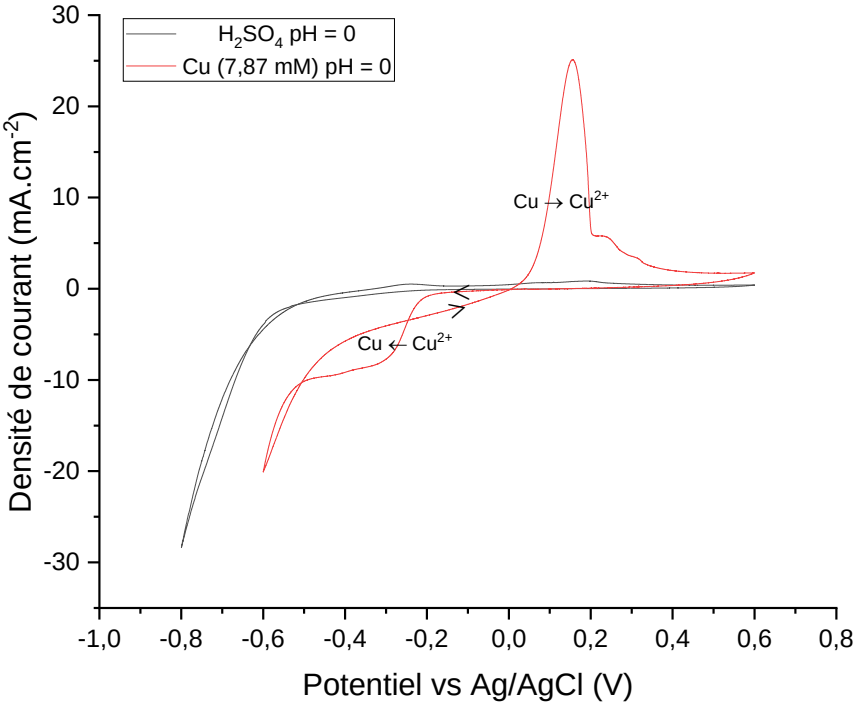


Figure 81 : voltampérométrie cyclique de l'électrolyte et du cuivre à pH = 0, vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1}

Dans le cas du nickel, une diminution de la densité de courant a lieu à un potentiel proche de -0,45 V, une boucle de nucléation est observée, suivi de l'oxydation en Ni^{2+}. De même pour le zinc, on observe une baisse de la densité de courant à -0,55 V puis une boucle de nucléation et l'oxydation en Zn^{2+}. La réduction du zinc a lieu en même temps que la réduction des protons. Avec un écart de potentiel de 0,25 V entre la réduction du cuivre et celle du nickel, il y a un risque de co-déposer du nickel avec le cuivre et donc de diminuer la pureté du dépôt de cuivre.

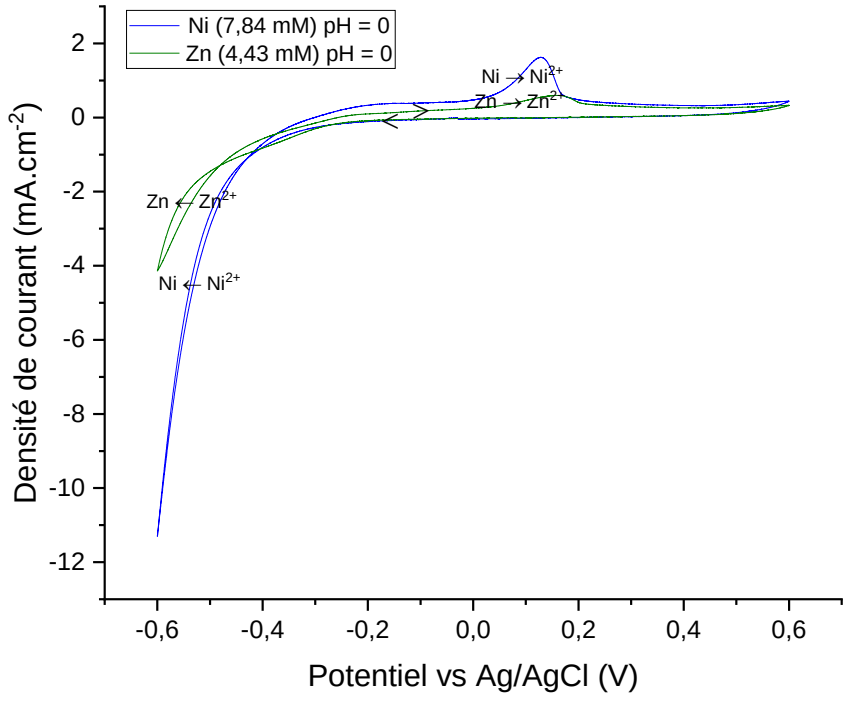


Figure 82 : voltampérométrie cyclique du nickel et du zinc à pH = 0, vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1}

2.1.3. Détermination des potentiels de réduction à pH = 2,5

Les voltampérométries cycliques des électrolytes à pH = 2,5 sont présentées sur la Figure 83. On observe dans un premier temps que les courbes de l'acide sulfurique, du nickel et du zinc se confondent : cela signifie que la réduction éventuelle de ces métaux aurait lieu en même temps que la réduction des protons. Le cuivre se dépose à un potentiel de proche de -0,1 V et une courbe de nucléation a été observée lors du retour vers des potentiels plus anodiques. Les cations Cu^{2+} sont ensuite formés par oxydation du dépôt. Par ailleurs, la densité de courant mesurée pour l'électrolyte de cuivre est bien plus importante que pour les autres électrolytes. Les courbes obtenues suggèrent que le dépôt de cuivre est possible à pH = 2,5 sans co-déposer du nickel ou du zinc. Par ailleurs, les densités de courant mesurées sont bien plus faibles qu'à pH = 0.

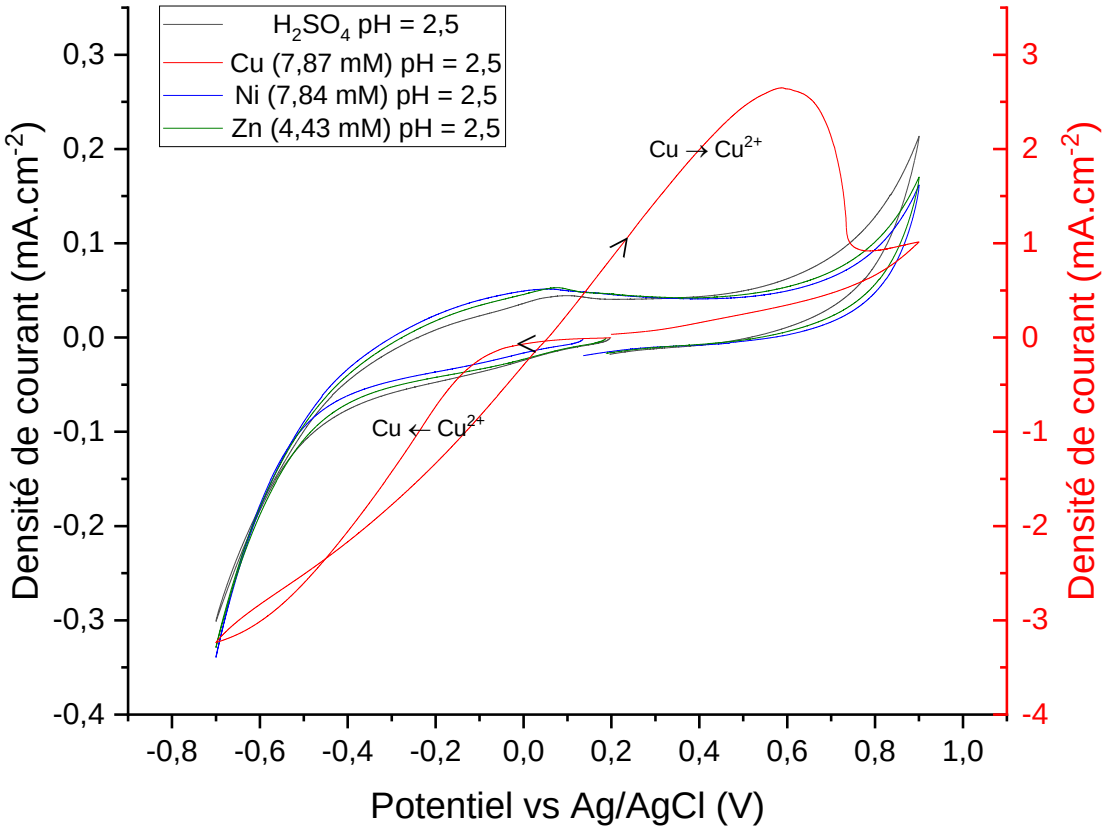


Figure 83 : voltampérométrie cyclique des différents électrolytes à pH = 2,5, vitesse de balayage : 10 mV.s^{-1}

Les potentiels de réduction déterminés à partir des électrolytes à pH = 2,5 et pH = 0 suggèrent qu'il est préférable d'effectuer des dépôts de cuivre à partir du lixiviat sans modifier son pH. En effet, les voltamperométries cycliques effectuées à un pH de 2,5 montrent que seul le cuivre devrait être déposé sans co-déposer de nickel.

2.2. Cellule de Hull

L'un des principaux paramètres expérimentaux pris en compte lors de l'électrolyse ou du raffinage électrochimique des métaux est la densité de courant appliquée. Industriellement, une valeur de densité de courant comprise entre 150 et 300 $A.m^{-2}$ [47, 48] est utilisée pour des électrolytes dont la concentration en cuivre varie de 40 à 70 $g.L^{-1}$. Afin de déterminer la densité optimale pour un dépôt depuis un lixiviat réel, une étude en cellule de Hull a été effectuée, suivie d'une analyse visuelle du dépôt.

2.2.1. Principe de fonctionnement de la cellule de Hull

Une cellule de Hull, visible sur la Figure 84, est une cellule trapézoïdale de volume 267 mL dans laquelle sont plongées deux électrodes non parallèles : une anode (côté AD) et une cathode (côté BC). Dans notre cas, de l'acier inoxydable a été utilisé en tant que matériau d'anode et de cathode.

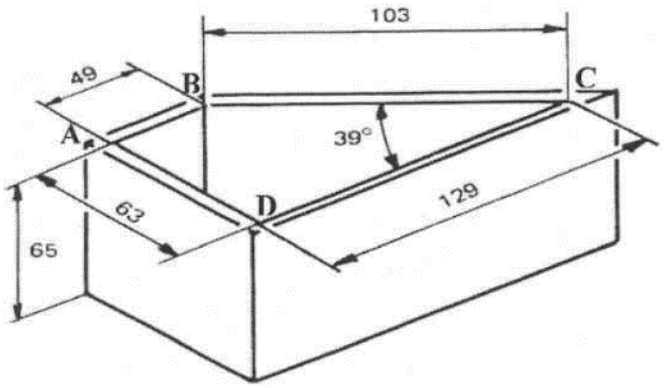


Figure 84 : géométrie et dimensions d'une cellule de Hull

La géométrie particulière de la cellule de Hull permet d'avoir une distribution logarithmique des lignes de champs de courant le long de la cathode, comme l'indique la Figure 85.

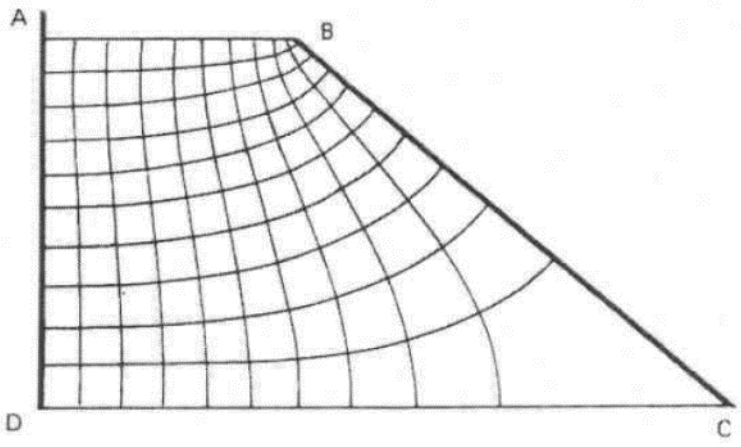


Figure 85 : distribution des lignes de champs dans la cellule de Hull

La formule de Rousselot, donnée dans l'équation (2) permet de relier la densité de courant appliquée le long de la cathode à l'intensité du courant et à la position sur la cathode. Dans cette relation, j est la densité de courant ($A.m^{-2}$), i est l'intensité (A) et x est la distance (cm) le long de la plaque d'acier inoxydable. Au niveau du point B, x vaut 0 cm et vaut 10,3 cm au niveau du point C.

$$j = i * (428 - 420 \log x) \quad (2)$$

Afin de faciliter l'observation visuelle du dépôt effectué en cellule de Hull, il a été choisi de sélectionner une intensité de travail permettant d'appliquer une densité de courant de 300 $A.m^{-2}$ à une distance x de 0,5 cm. En utilisant la formule de Rousselot, une valeur d'intensité de 0,54 A a ainsi été calculée.

2.2.2. Application au dépôt de cuivre sur acier inoxydable

Le montage électrochimique employé lors du dépôt de cuivre à partir d'un lixiviat réel en cellule de Hull est visible sur la Figure 86.

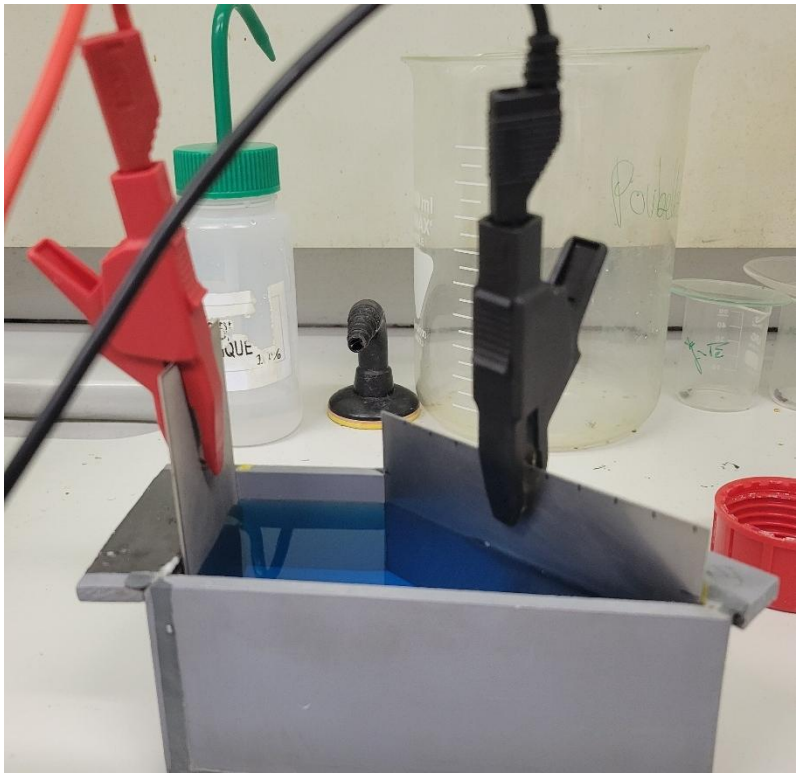


Figure 86 : dispositif expérimental lors de l'étude en cellule de Hull

Des graduations ont été tracées sur la cathode tous les centimètres. Le dépôt en cellule de Hull a été effectué avec une alimentation AL 81NX (ELC) en appliquant une intensité de 0,54 A pendant 15 minutes. Au cours de l'électrolyse, une tension de cellule stable de 3,3 V a été mesurée. Le dépôt obtenu est visible sur la Figure 87.

On observe que le dépôt est brûlé (« dépôt rugueux […] contenant généralement des oxydes ou toute autre inclusion » [145]) pour une distance x inférieure à 2 cm ($j > 230\ A.m^{-2}$), alors

qu'il n'est pas ou peu couvrant au-delà d'une distance de 7,5 cm ($j < 33$ A.m^{-2}). L'aspect visuel le plus satisfaisant correspond à la zone où la distance x est comprise entre 3 et 4 cm. Au-delà de cette valeur, le dépôt est plus sombre et non-brillant.

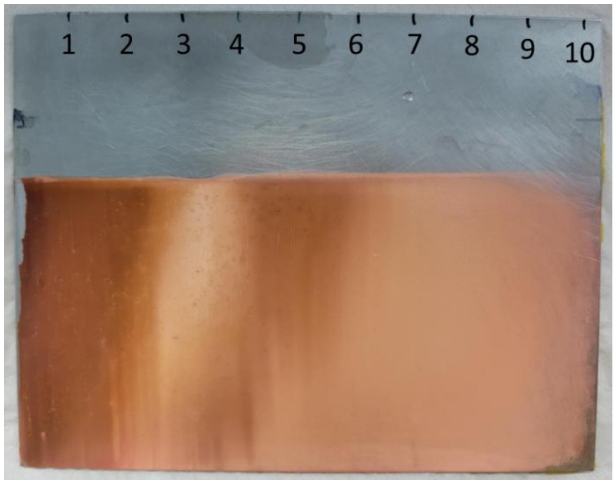


Figure 87 : dépôt de cuivre effectué sur une plaque d'acier inoxydable en cellule de Hull sous une intensité de 0,54 A

L'analyse visuelle suggère que le dépôt est à la fois brillant, homogène et couvrant à une distance comprise entre 3 et 4 cm. En utilisant la formule de Rousselot, la densité de courant correspondante est comprise entre 94,6 et 123 A.m^{-2}. Une valeur intermédiaire de 100 A.m^{-2} a donc été choisie afin d'effectuer des essais de dépôts de cuivre pur sur acier inoxydable.

2.3. Electrodéposition du cuivre en régime intentiostatique

Trois essais d'électrolyse du cuivre à partir du lixiviat à pH = 2,5 ont été réalisés en régime intentiostatique. Pour un volume de 100 mL d'électrolyte, la cathode en acier inoxydable a une surface active de 11,76 cm² délimitée par du scotch kapton. L'anode était également une plaque en acier inoxydable de mêmes dimensions. La Figure 88 schématise le montage électrochimique à deux électrodes employé pour l'électrolyse du cuivre.

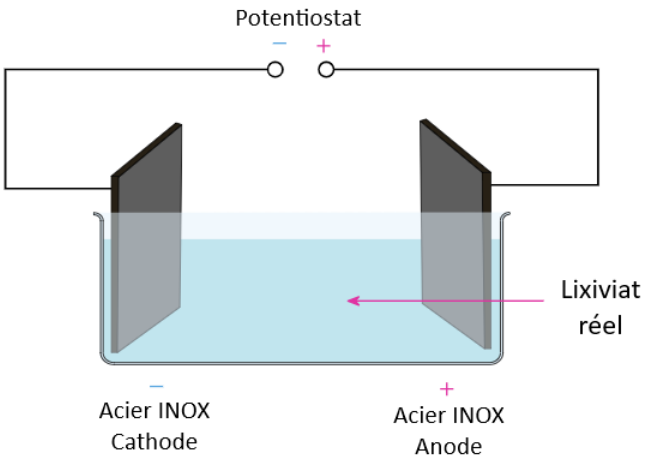


Figure 88 : schéma de la cellule électrolytique pour le dépôt du cuivre à partir du lixiviat réel, adapté de [146]

2.3.1. Electrodéposition sur acier inoxydable à pH = 2,5

Afin d'appliquer une densité de courant de 100 A.m^{-2}, une intensité de 118 mA a été imposée et un suivi du potentiel a été effectué par chronopotentiométrie pendant 4 heures d'électrolyse. Les suivis du potentiel cathodique lors des trois électrolyses du cuivre sont visibles sur la Figure 89. On observe pour les trois dépôts que le potentiel cathodique reste stable (entre -2,7 et -2,8 V) pendant les 4 heures d'électrolyse.

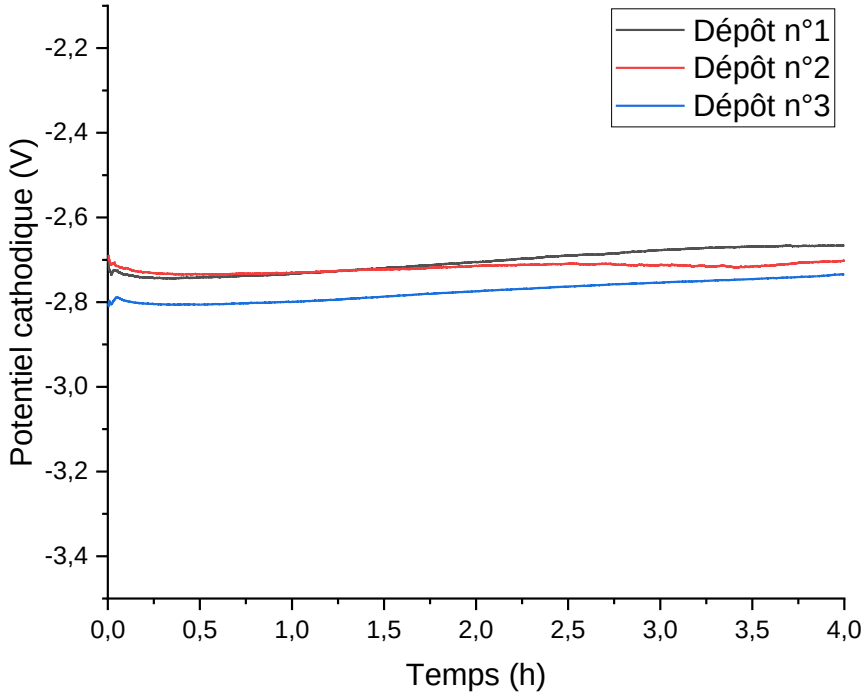


Figure 89 : suivi du potentiel cathodique par chronopotentiométrie lors des électrolyses du cuivre

A la fin de chaque expérience, le dépôt a été nettoyé consécutivement avec de l'eau permutée, de l'éthanol et de l'acétone, puis a été séché. Enfin, la plaque d'acier inoxydable a été pesée et la masse du dépôt a été déterminée. Le rendement faradique de chaque électrolyse a été calculé grâce à l'équation (3), dans laquelle $m_{réelle}$ est la masse du dépôt et $m_{théorique}$ peut être déterminée à partir de la loi de Faraday.

$$\eta_{faradique} = 100 * \frac{m_{réelle}}{m_{théorique}} \qquad (3)$$

L'équation (4) présente le calcul de la masse théorique d'un dépôt de cuivre en utilisant la loi de Faraday. Dans cette équation, M correspond à la masse molaire du cuivre (63,546 g.mol^{-1}), i est égale à l'intensité (A), t est le temps d'électrolyse (s), n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction de réduction (égal à 2) et F est la constante de Faraday (96485 C.mol^{-1}).

$$m_{théorique} = \frac{M * i * t}{n * F}$$

Les masses des dépôts et les rendements faradiques respectifs sont présentés dans le Tableau LXXIV. L'électrolyse du cuivre à partir d'un lixiviat réel est répétable car les masses des dépôts

et les rendements faradiques obtenus sont très proches. Enfin, de très bons rendements faradiques de presque 99 % ont été obtenus.

Tableau LXXIV : masse et rendement faradique des dépôts de cuivre effectués à 100 A.m^{-2}

Dépôt	Dépôt n°1	Dépôt n°2	Dépôt n°2	Moyenne
Masse (g)	0,5531	0,5538	0,5534	0,5534 ± 3,5.10^{-4}
Rendement faradique (%)	98,85	98,97	98,90	98,91 ± 6,0.10^{-2}

Les dépôts obtenus ont pu être aisément détachés du substrat en acier inoxydable à l'aide d'une spatule. Le premier dépôt est montré sur la Figure 90 et on observe que les deux côtés ont un aspect différent mais homogène. D'une part, le côté du dépôt en contact avec l'électrolyte (recto) est terne et est pourvu de petites aspérités. D'autre part, le côté du dépôt en contact avec la surface de l'électrode (verso) a un aspect plus lisse et brillant. La différence d'aspect entre les deux faces peut s'expliquer par le changement de surface du dépôt au cours du temps. Au début, on a déposé du cuivre sur de l'acier inoxydable, puis on a déposé du cuivre sur du cuivre.

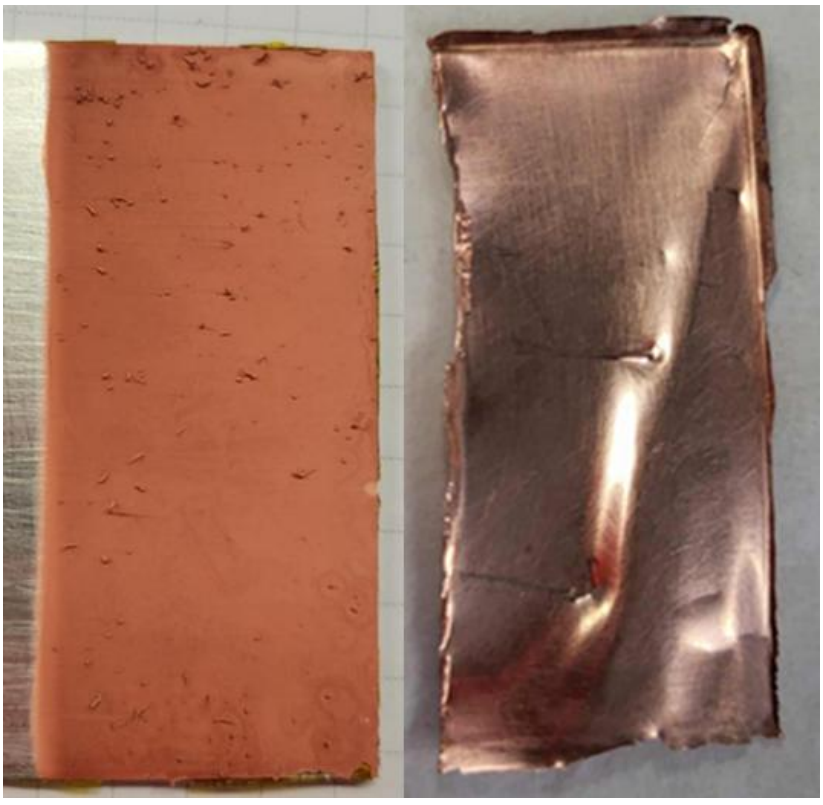


Figure 90 : dépôt de cuivre obtenu pour une densité de courant de 100 A.m^{-2}, recto (gauche) et verso (droite)

Une fois les dépôts obtenus, nous nous sommes intéressés à l'étude de leur morphologie et avons cherché à déterminer leur pureté.

2.3.2. Analyse de la morphologie des dépôts par microscopie électronique à balayage

La morphologie du premier dépôt de cuivre obtenu a été étudiée par microscopie électronique à balayage à l'aide du microscope SEM VEGA (Tescan). Des photographies réalisées avec une tension d'accélération de 30 kV et à différentes magnitudes sont présentées sur la Figure 91. La morphologie du dépôt est homogène avec de nombreux nodules de tailles variables. En haut à gauche de l'image a) des nodules grossiers de 50 µm de diamètre sont observables mais surtout des nodules plus petits d'environ 10 µm de diamètres comme le montre l'image b).

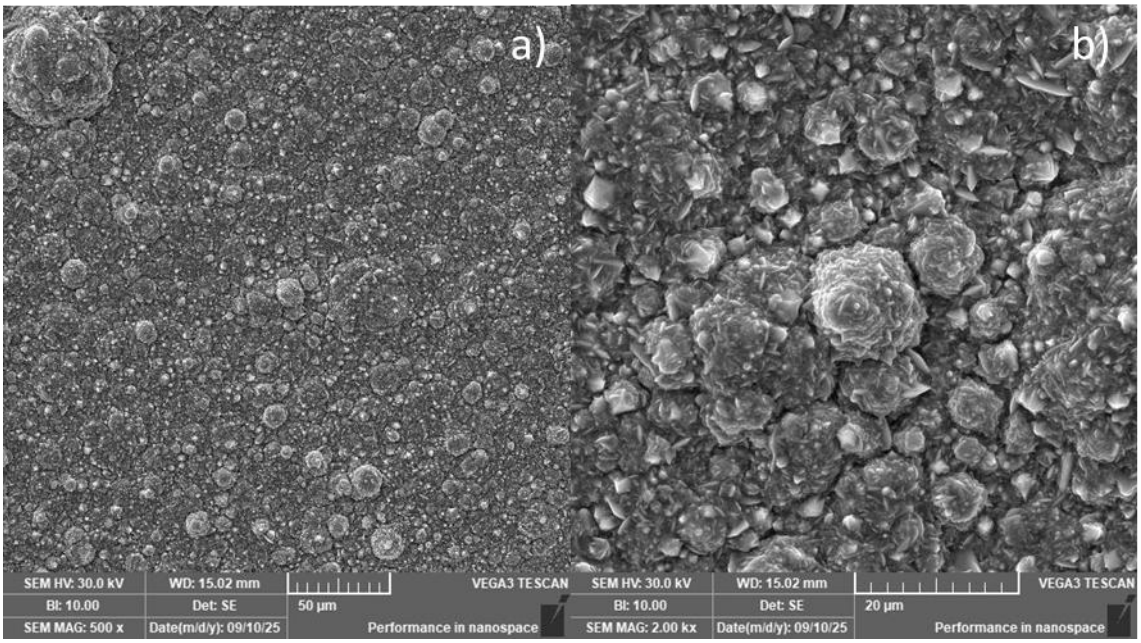


Figure 91 : clichés MEB du dépôt de cuivre, tension de 30 kV, magnitude a) x500 et b) x2000

2.3.3. Détermination de la pureté des dépôts de cuivre par analyse élémentaire

Les trois dépôts obtenus par électrolyse à 100 $A.m^{-2}$ ont été minéralisés à l'eau régale et les teneurs en cuivre, nickel et zinc ont été déterminées par analyse ICP-OES. Le zinc n'a pas été détecté (LD = 0,01 ou $mg.L^{-1}$) tandis que des concentrations en nickel inférieures à la limite de quantification (LQ = 0,05 ppm) ont été mesurées.

Pour un dépôt de masse 0,5 g, une concentration de 0,05 ppm en nickel correspondrait à seulement 0,001 % d'impureté. On en conclut donc que la pureté du dépôt de cuivre est supérieure à 99,99 % et que ce dernier peut donc être utilisé pour des applications électriques [140].

Conclusion sur la récupération du cuivre par électrolyse

L'électrolyse du cuivre à partir du lixiviat purifié de l'étain est réalisable. Dans un premier temps, les potentiels de réduction du cuivre, du nickel et du zinc dans des solutions à pH 0 et 2,5 ont été mesurés. Si la co-déposition du nickel semble possible à pH = 0, les courbes d'intensité-potentiel obtenues au pH du lixiviat réel suggèrent que seul le cuivre devrait se déposer.

Une étude en cellule de Hull a ensuite été menée afin de déterminer la densité de courant optimale pour l'obtention d'un dépôt à la fois brillant, homogène et couvrant sur de l'acier inoxydable. Après une analyse visuelle, une densité de courant de 100 $A.m^{-2}$ a été choisie. Ce résultat est cohérent par rapport aux valeurs de densité de courant utilisées dans l'industrie pour l'électrolyse du cuivre.

Enfin, trois dépôts de cuivre sur plaque d'acier inoxydable ont été réalisés en régime intentiostatique à une densité de courant de 100 $A.m^{-2}$ pendant 4 heures. A l'issue des électrolyses, une analyse morphologique par microscopie électronique à balayage et une analyse élémentaire par ICP-OES ont été réalisées. L'étude de la morphologie a montré que le dépôt était homogène avec des nodules de tailles variables (10-50 µm). L'analyse élémentaire des dépôts n'a pas permis de détecter de zinc et la concentration en nickel était trop faible pour être quantifiée. Une pureté en cuivre supérieure à 99,99 % a donc été atteinte à partir de la solution issue de l'étape de récupération de l'étain, sans avoir besoin de modifier la valeur du pH.

Conclusion du chapitre 4

Dans ce chapitre ont été étudiées la récupération de l'étain et du cuivre à partir d'un lixiviat de broyats de cartes électroniques.

Dans un premier temps, de l'acide stannique pur a été synthétisée à partir d'une solution de Sn^{4+} afin de caractériser le précipité. Les principales observations faites sont que l'acide stannique est un précipité « gélatineux » peu soluble, hygroscopique et difficilement filtrable. La formule du précipité semble être $SnO_2,2H_2O$. L'influence de différents paramètres (température, temps, valeur du pH) sur la sélectivité et le rendement de la précipitation de l'acide stannique a été étudiée. Deux méthodes de précipitation à partir d'un lixiviat synthétique de cuivre et d'étain ont donné des résultats intéressants : une précipitation à 10 °C et à pH = 1,5 ou une précipitation par ensemencement à 10 °C et pH = 1 où des germes d'acide stannique sont ajoutés à la solution.

Dans le cas de la précipitation à partir d'un lixiviat réel, il a été possible d'avoir un rendement de précipitation l'acide stannique de 97,2 % à pH = 2,5 en ne précipitant pas les autres métaux en solution. Des cations Cu^{2+} ont cependant été entrainés dans le précipité mais ont pu être récupéré par lavage. L'acide stannique ainsi obtenu ne contient que 1 % de cuivre résiduel. Le

précipité obtenu peut être une source d'étain intéressante pour les producteurs d'étain par voie pyrométallurgique.

Après précipitation, les concentrations en étain, fer et aluminium dans le lixiviat étaient inférieures à 0,1 $g.L^{-1}$. Ces teneurs étant particulièrement faibles, il n'a pas été jugé nécessaire de purifier davantage la solution.

Le lixiviat purifié de l'étain contenait alors environ 23 $g.L^{-1}$ de cuivre, 0,5 $g.L^{-1}$ de nickel et 0,3 $g.L^{-1}$ de zinc. La récupération du cuivre par électrolyse à partir de cette solution a été étudiée. Il a été montré qu'à pH = 2,5 les potentiels de réduction du cuivre et des autres métaux sont suffisamment différents pour permettre l'électrodéposition sélective du cuivre. Une densité de courant optimale de 100 $A.m^{-2}$ a été déterminée grâce à une étude en cellule de Hull. Trois dépôts ont alors été effectués par électrolyse en régime intentiostatique. La morphologie de ces dépôts a été étudiée par microscopique électronique à balayage, qui a révélé la présence de nodules de taille variables (10-50 µm). Enfin, la pureté des dépôts a pu être déterminée en effectuant le dosage en ICP-OES du cuivre, du nickel et du zinc. Nous avons finalement obtenu des dépôts de cuivre dont la pureté est supérieure à 99,99 % pouvait être utilisé dans des applications électriques [140-142].

Conclusion générale

Les cartes électroniques de téléphones mobiles sont une source importante de métaux tels que le cuivre, l'étain ou les métaux précieux. Avec l'essor en Europe des énergies renouvelables et de la mobilité électrique et l'épuisement à venir des ressources naturelles, il est désormais nécessaire de récupérer ces métaux stratégiques à partir des déchets composant la mine urbaine. Les traitements de cartes électroniques existant reposent sur la pyrométallurgie qui est particulièrement énergivore ou sur l'emploi de réactifs dangereux et polluants tels que l'eau régale ou les cyanures.

Dans ce contexte, le projet THYMO s'est donné comme ambition de développer un procédé alternatif complet et innovant visant à récupérer les métaux de ces PCB. Différents laboratoires lorrains ont travaillé ensemble pour permettre la déconstruction des téléphones, le broyage des cartes électroniques et leur enrichissement, puis l'étude de la mise au point d'un procédé hydrométallurgique de récupération des métaux.

Plus de 19000 téléphones mobiles ont été collectés puis transférés au CRITT-TJFU, qui a mis au point une méthode de déconstruction des appareils par la technique jet d'eau : les cartes électroniques ont ainsi pu être séparées des batteries, des écrans et des boîtiers. Le laboratoire GéoRessources s'est ensuite occupé du pré-traitement des cartes électroniques. Après différentes étapes de broyage, de tri manuel et de séparation par des méthodes physiques, plusieurs fractions de broyats de granulométrie et densité différentes ont été obtenues. La caractérisation et le traitement chimique de ces lots de broyats ont été confiés à l'équipe Chimie et Electrochimie des Matériaux de l'Institut Jean Lamour.

Une méthode de caractérisation des broyats a été mise en œuvre faisant appel à plusieurs techniques d'analyse élémentaire telles que la spectrométrie de fluorescence X (SFX), l'analyse Carbone-Hydrogène-Azote-Soufre (CHNS) et la spectrométrie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). La diffraction des rayons X (DRX) a également été utilisée pour identifier les phases cristallines en présence. Les teneurs en métaux d'intérêt au sein des différentes fractions ont ainsi pu être quantifiées. Les fractions de broyats les plus riches contiennent entre 60 et 80 % de cuivre et d'étain, ainsi qu'environ 2 % de nickel et des métaux précieux (Ag et Au entre 0,05 et 0,18 % et Pd jusqu'à 0,05 %) dans des proportions supérieures à celles de leur minerai. Ces broyats ont été utilisés pour développer le procédé hydrométallurgique de récupération du cuivre, de l'étain et des métaux précieux.

La première étape du procédé hydrométallurgique est la lixiviation des métaux par le mélange H_2O_2/H_2SO_4. Le choix de ces réactifs a été motivé par leur capacité à lixivier à la fois le cuivre et l'étain et par le fait qu'ils soient moins nocifs pour l'Homme et l'environnement que les réactifs usuels. Le peroxyde d'hydrogène a cependant l'inconvénient d'être instable et sa dismutation limite les rendements de lixiviation des métaux. Nous avons pu identifier deux causes majeures de l'augmentation de la vitesse de dismutation : l'élévation de la température due à l'exothermicité de la réaction d'oxydation du cuivre par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 et la présence de cations de métaux de transition. Pour limiter la dismutation les essais ont été réalisés en cryostatant le milieu et en traitant des broyats de granulométrie comprise entre 100 et 500 µm.

L'optimisation de la lixiviation du cuivre et de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4 a ensuite été étudiée à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. La mise en place d'un plan factoriel fractionnaire 2^{4-1} puis d'un plan central composite à trois facteurs a permis de déterminer des conditions opératoires optimales. Ces conditions sont les suivantes : un rapport molaire entre H_2O_2 et les métaux de 2, un rapport molaire entre les protons et les métaux de 3, un rapport Liquide/Solide de 14 $mL.g^{-1}$ et un temps de lixiviation de 4 heures. Ces conditions permettent de lixivier 82,8 % du cuivre et 96,1 % de l'étain. Nous avons ensuite cherché à augmenter les rendements en mettant en place une lixiviation en deux étapes. En partageant équitablement la quantité d'oxydant entre les deux étapes de lixiviation, nous avons pu augmenter les rendements de lixiviation du cuivre et de l'étain à respectivement 97,3 et 97,8 %.

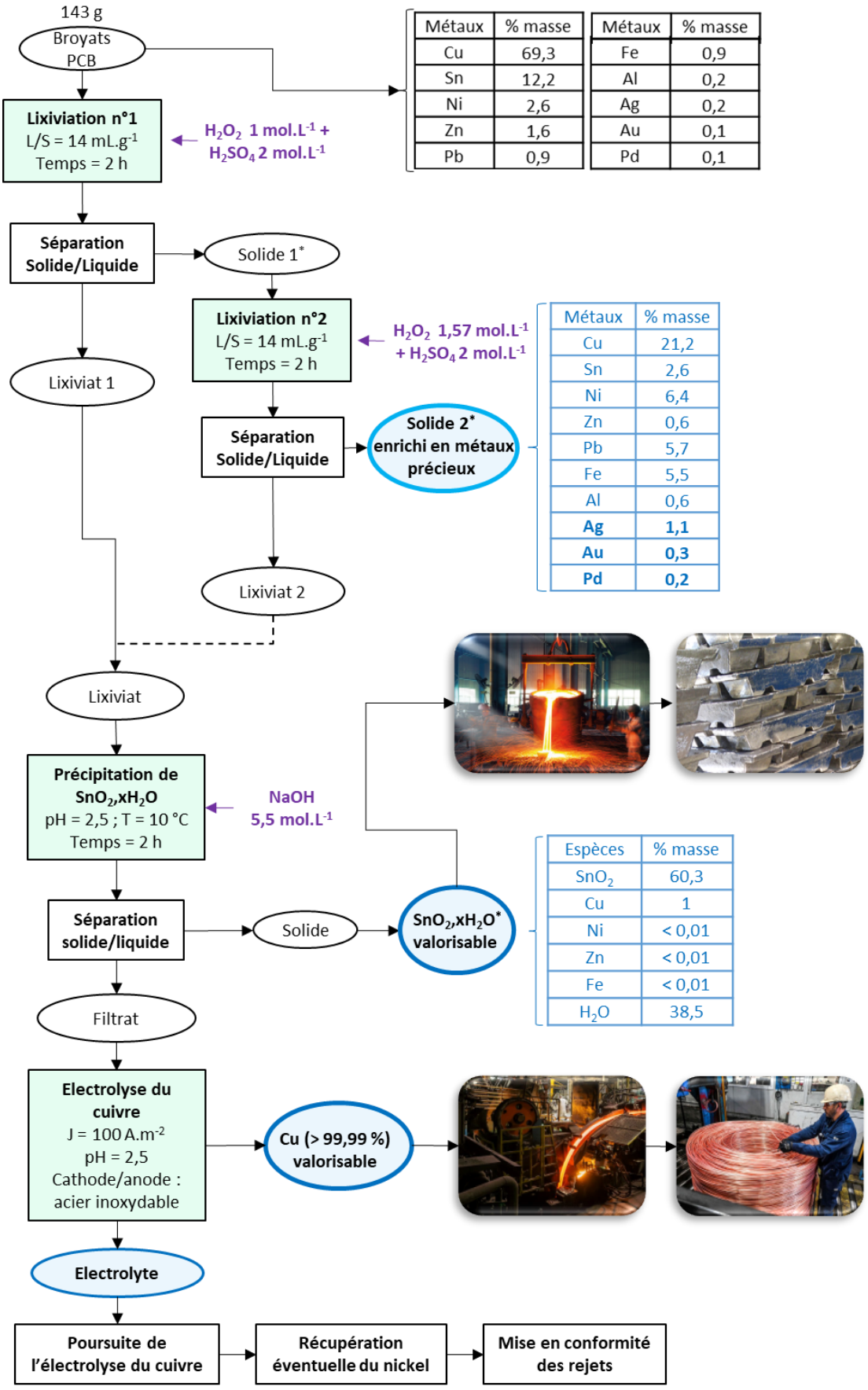
Les deux protocoles de lixiviation précédemment optimisés ont été réalisés en traitant une plus grande masse de broyats (140 g vs 10 g). Les rendements de lixiviation pour le protocole en une étape ont diminué : 71,4 % pour le cuivre et 93,2 % pour le cuivre. En revanche la lixiviation en deux étapes a été efficace car plus de 95 % des deux métaux ont été lixiviés. Un lixiviat riche en cuivre (> 30 $g.L^{-1}$) et en étain (> 5 $g.L^{-1}$) a ainsi été obtenu. Le solide issu de ce traitement est enrichi en métaux précieux (Ag : 1,1 %, Au : 0,26 % et Pd : 0,17 %).

L'étape suivante du procédé hydrométallurgique a été la récupération de l'étain par précipitation de l'acide stannique SnO_2,xH_2O. Nous avons tout d'abord cherché à déterminer sa formule chimique et sa solubilité. L'acide stannque de formule proche de $SnO_2,2H_2O$ est un solide hygroscopique dont la solubilité est de 0,28 $mg.L^{-1}$ à pH = 5,3. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux (température, pH, temps, ensemencement) sur le rendement et la sélectivité de précipitation a été étudiée sur des solutions synthétiques (Cu^{2+}, Sn^{4+}). Les conditions optimales (une température de 10°C, une durée d'une heure et un pH de 1,5) ont permis de précipiter 99,5 % de Sn^{4+}. Un retard à la précipitation ayant été fréquemment observé, la méthode de précipitation par ajout de germes (ensemencement ou « crystal-seeding ») a été étudiée pour accélérer la cinétique de précipitation. En ajoutant 50 g de germes d'acide stannique par litre de solution, il a été possible de précipiter 99,2 % de l'étain à 10 °C et à un pH plus faible (pH = 1). La quantité importante de germes utilisée n'a pas été optimisée.

Des essais de précipitation à partir de 500 mL d'un lixiviat réel ont ensuite été réalisés. Le meilleur rendement de précipitation (97,2 %) a été obtenu à pH = 2,5 en deux heures. L'analyse élémentaire de ce précipité a montré qu'il contenant près de 47,5 % d'étain (60,3 % de cassitérite SnO_2) et seulement 1 % de cuivre : il pourrait donc être valorisé dans la filière pyrométallurgique de production de l'étain. Le filtrat obtenu, riche en Cu^{2+} (23 $g.L^{-1}$), contient également Ni^{2+} (0,46 $g.L^{-1}$) et du Zn^{2+} (0,29 $g.L^{-1}$) ainsi qu'une faible concentration en Sn^{4+} (0,1 $g.L^{-1}$), témoignant de l'efficacité de la précipitation. Les teneurs en Fe^{3+} (0,1 $g.L^{-1}$) et en Al^{3+} (< 0,01 $g.L^{-1}$) sont suffisamment faibles pour s'affranchir d'une étape de purification du filtrat avant récupération électrolytique du cuivre.

L'objectif de l'électrolyse est d'obtenir un dépôt de cuivre de haute pureté (> 99,9 %). Une étude en cellule de Hull a permis de déterminer qu'une densité de courant de 100 $A.m^{-2}$ mène à la formation d'un dépôt de cuivre couvrant et non brûlé. Des dépôts en régime intentiostatique à 100 $A.m^{-2}$ et pH = 2,5 sur une cathode en acier inoxydable ont été réalisés. Le dépôt de cuivre obtenu dans ces conditions est homogène et d'une pureté supérieure à 99,99 % : le cuivre produit peut être utilisé pour des applications électriques.

Le résultat final de ces travaux de thèse est résumé sur le synoptique de la Figure 92. Il reste cependant des perspectives d'amélioration ainsi que de nouvelles voies à explorer.



** Par simplification, les eux de lavage ne figurent pas sur ce synoptique.*

Figure 92 : schéma du procédé proposé pour la récupération de l'étain et du cuivre

- Au niveau de la lixiviation des broyats

  Les fractions légères et de granulométrie supérieure à 1 mm contiennent des quantités non négligeables de cuivre. Elles devront également l'objet d'un traitement par le procédé mis au point.
  Pour les fractions grossières, la lixiviation en colonne semble particulièrement bien adaptée et fait l'objet d'une étude en cours.
  Le solide après lixiviation contient la totalité des métaux précieux qui font la valeur marchande des cartes électroniques de téléphones portables. Sa caractérisation minéralurgique est indispensable avant d'envisager un enrichissement en métaux précieux en vue de leur récupération par pyrométallurgie. Pour ce faire, une quantité d'au moins 100 g de solide est nécessaire. Le procédé d'enrichissement en métaux peut se baser sur la différence de densité, de conductivité électrique ou encore de susceptibilité magnétique des différentes phases.

- Au niveau de la précipitation de $SnO_2,2H_2O$

  Cette étape doit être étudiée au stade pilote, en optimisant l'ensemencement et en essayant d'améliorer la filtrabilité du précipité.

- Au niveau de l'électrolyse du cuivre

  Les eaux de lavage du précipité d'acide stannique sont riches en cuivre (VAL). Sa récupération par électrolyse sera étudiée après concentration par échange d'ions. De même, la récupération du nickel contenu dans les électrolytes de cuivre épuisés doit être envisagée.

Références

1. Calani, V., A. Lachat, and A. Reys, *Fiche Substance Cuivre*. 2024, BRGM.
2. Sahan, M., et al., *Determination of Metal Content of Waste Mobile Phones and Estimation of Their Recovery Potential in Turkey.* Int J Environ Res Public Health, 2019. **16**(5).
3. Bhuie, A.K., et al., *Environmental and Economic Trade-offs in Consumer Electronic Products Recycling: A case study of cell phones and computers.*, in *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*. 2004.
4. Hall, W.J. and P.T. Williams, *Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards.* Resour Conserv Recycl, 2007. **51**(3): p. 691-709.
5. Ogunniyi, I.O., M.K. Vermaak, and D.R. Groot, *Chemical composition and liberation characterization of printed circuit board comminution fines for beneficiation investigations.* Waste Manage, 2009. **29**(7): p. 2140-6.
6. Kasper, A.C., et al., *Printed wiring boards for mobile phones: characterization and recycling of copper.* Waste Manage, 2011. **31**(12): p. 2536-45.
7. Oguchi, M., et al., *A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources.* Waste Manage, 2011. **31**(9): p. 2150-2160.
8. Yamane, L.H., et al., *Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers.* Waste Manage, 2011. **31**(12): p. 2553-2558.
9. Li, J.-Y., X.-L. Xu, and W.-Q. Liu, *Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones.* Waste Manage, 2012. **32**(6): p. 1209-1212.
10. Işildar, A., et al., *Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB).* Waste Manage, 2015. **57**.
11. Annamalai, M. and K. Gurumurthy, *Characterization of end-of-life mobile phone printed circuit boards for its elemental composition and beneficiation analysis.* J Air Waste Manag Assoc, 2021. **71**(3): p. 315-327.
12. Segura-Bailón, B. and G.T. Lapidus, *Selective recovery of copper contained in waste PCBs from cellphones with impurity inhibition in the citrate-phosphate system.* Hydrometallurgy, 2021. **203**.
13. Harris Interactive and CREDOC, *Evaluation du nombres de téléphones portables usagés stockés en France*. 2023.
14. Thomas, C., *Recyclage des cartes électroniques : un aperçu de l'état de l'art.* Annales des Mines - Responsabilité et environnement, 2016. **82**(2): p. 57-61.
15. Vidyadhar, A., *A Review of Technology of Metal Recovery from Electronic Waste*, in *E-Waste in Transition*, M. Florin-Constantin, Editor. 2016, IntechOpen: Rijeka. p. Ch. 6.
16. Cui, J. and L. Zhang, *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review.* J Hazard Mater, 2008. **158**(2-3): p. 228-56.
17. Wang, H., et al., *Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review.* Resour Conserv Recycl, 2017. **126**: p. 209-218.
18. Faraji, F., R. Golmohammadzadeh, and C.A. Pickles, *Potential and current practices of recycling waste printed circuit boards: A review of the recent progress in pyrometallurgy.* J Environ Manage, 2022. **316**: p. 115242.
19. Hagelücken, C., *Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling- a holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining*, in *Proceedings of the 2006 IEEE International Symposium on Electronics & the Environment.* 2006: San Francisco.
20. *Article R543-172*, in *Code de l'environnement*. 2022.
21. Ecologic. *Qu'est-ce que la directive RoHS ?* ; Available from: https://www.e-dechet.com/deee/directive-rohs.
22. In Extenso Innovation Croissance, et al., *Equipements électriques et électroniques : données 2020 - Rapport annuel*. 2021.
23. Ministère de l'Ecologie, *Équipements électriques et électroniques (DEEE).* 2022.
24. *DIRECTIVE 2011/65/UE DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 8 juin 2011 relative à la limitation de l'utilisation de certaines substances dangereuses dans les équipements électriques et électroniques*. 2011.

25. Ministère de l'Economie. *Gestion et traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE)*. 2023; Available from: https://www.economie.gouv.fr/cedef/dechets-equipements-electriques-electroniques-deee.
26. *Décision de la Commission du 18 décembre 2014 modifiant la décision 2000/532/CE établissant la liste des déchets, conformément à la directive 2008/98/CE du Parlement européen et du Conseil Texte présentant de l'intérêt pour l'EEE*, in *2014/955/UE*. 2014.
27. Baldé, C.P., et al., *Global transboundary E-waste flows monitor 2022*. 2022, United Nations Institute for Training and Research.
28. Ikhlayel, M., *An integrated approach to establish e-waste management systems for developing countries.* J Cleaner Prod, 2018. **170**: p. 119-130.
29. ADEME, *Equipements électriques et électroniques - les chiffres clés 2021*. 2021, ADEME.
30. Sofies and Bio Innovation Service, *Étude du marché et parc de téléphones portables français en vue d'augmenter durablement leur taux de collecte.* 2019.
31. Ghosh, B., et al., *Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status.* J Cleaner Prod, 2015. **94**: p. 5-19.
32. Li, H., J. Eksteen, and E. Oraby, *Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review.* Resour Conserv Recycl, 2018. **139**: p. 122-139.
33. SystExt. *Des métaux, pas que dans les smartphones : Annexe 1*. 2020; Available from: https://www.systext.org/node/1594.
34. Mizero, B., et al., *Optimization of process parameters for the chemical leaching of base metals from telecom and desktop printed circuit boards.* Process Safety and Environmental Protection, 2018. **120**: p. 14-23.
35. Hao, J., et al., *Optimization, Kinetic Studies of Tin Leaching from Waste Printed Circuit Boards and Selective Tin Recovery from Its Pregnant Solution.* Metals, 2022. **12**(6).
36. KME. *Cours des Métaux*. 2023; Available from: https://www.kme.com/fr/services/cours-des-metaux.
37. Cookson-CLAL, *Prix de l'or et cours des métaux précieux.* 2023.
38. L'Elementarium. *Cuivre*. [cited 2024; Available from: https://lelementarium.fr/element-fiche/cuivre/.
39. International Copper Study Group. *Long Term Availability of Copper*. 2021; Available from: https://icsg.org/long-term-availability-of-copper/.
40. Statista Research Department. *Pays comptant les plus grandes réserves de cuivre dans le monde en 2022*. 2023; Available from: https://fr.statista.com/statistiques/571213/reserves-de-cuivre-dans-le-monde-par-pays/.
41. Copper Alliance. *Recycling*. 2022; Available from: https://copperalliance.org/policy-focus/climate-environment/recycling/.
42. International Copper Study Group, *The World Copper Factbook 2022*. 2022.
43. Copper Alliance. *Copper Demand and Long-Term Availability*. 2020; Available from: https://copperalliance.org/sustainable-copper/about-copper/cu-demand-long-term-availability/.
44. Soreal. *Recycler l'Aluminium et le Cuivre avec Soreal : Boostez votre Impact Écologique et Économique*. Available from: https://www.sorealmediterranee.fr/articles/recycler-laluminium-et-le-cuivre-avec-soreal-boostez-votre-impact-ecologique-et-economique_30-01-2025.
45. United States Geological Survey, *Copper Statistics and Information - 2023*. 2023.
46. International Copper Study Group, *The World Copper Factbook 2024*. 2024.
47. Vignès, A., *Métallurgie extractive*, in *Métallurgie extractive : opérations, procédés et filières d'élaboration*, Lavoisier, Editor. 2009, Hermes Science.
48. Pierre, B. and J. El-Aid, *Pyrométallurgie et électroraffinage du cuivre.* Techniques de l'ingénieur Élaboration et recyclage des métaux, 2001.
49. Minéralinfo. *Le marché de l'étain en 2022*. 2022 September 2023]; Available from: https://www.mineralinfo.fr/fr/ecomine/marche-de-letain-2022.
50. De Cuyper, J., *Métallurgie et recyclage de l'étain.* Techniques de l'ingénieur Élaboration et recyclage des métaux, 1999.
51. United States Geological Survey, *Tin Statistics and Information 2023*. 2023.

52. International Tin Association, *Global Resources & Reserves - Security of long-term tin supply 2020 Update*. 2020, International Tin Association.
53. International Tin Association. *Tin Recycling*. 2022; Available from: https://www.internationaltin.org/recycling/.
54. Pourbaix, M., *Atlas d'équilibres électrochimiques*. 1963.
55. Pascal, P. and B. Lemanceau, *Nouveau traité de chimie minérale. Vol. 8-3. Germanium, étain, plomb*. 1968.
56. Torres, R. and G.T. Lapidus, *Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling.* Waste Manage, 2016. **57**: p. 131-139.
57. Moosakazemi, F., S. Ghassa, and M.R.T. Mohammadi, *Environmentally friendly hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards: Thermodynamic and kinetics studies.* J Cleaner Prod, 2019. **228**: p. 185-196.
58. Ranitović, M., et al., *Hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards (WPCBs): limitations and opportunities.* Metalurgija, 2016. **55**(2): p. 153-156.
59. Castro, L.A. and A.H. Martins, *Recovery of tin and copper by recycling of printed circuit boards from obsolete computers.* Braz J Chem Eng, 2009. **26**(4): p. 649-657.
60. Jadhav, U. and H. Hocheng, *Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces.* Sci Rep, 2015. **5**: p. 14574.
61. Choubey, P.K., et al., *Leaching studies of tin from the solder of waste printed circuit boards*, in *Proceedings of the XI International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT-2010)*. 2010: NML Jamshedpur, India.
62. Havlik, T., et al., *Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment.* J Hazard Mater, 2010. **183**(1-3): p. 866-73.
63. Mecucci, A. and K. Scott, *Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards.* J Chem Technol Biotechnol, 2002. **77**(4): p. 449-457.
64. Yoo, K., et al., *Recovery of Sn, Ag and Cu from Waste Pb-Free Solder Using Nitric Acid Leaching.* Mater Trans, 2012. **53**(12): p. 2175-2180.
65. Bas, A.D., H. Deveci, and E.Y. Yazici, *Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching.* Sep Purif Technol, 2014. **130**: p. 151-159.
66. Naseri Joda, N. and F. Rashchi, *Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps.* Sep Purif Technol, 2012. **92**: p. 36-42.
67. Kumar, M., et al., *Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids.* Environ Eng Manage J, 2014. **13**(10): p. 2601-2607.
68. Kumari, A., M.K. Jha, and R.P. Singh, *Recovery of metals from pyrolysed PCBs by hydrometallurgical techniques.* Hydrometallurgy, 2016. **165**.
69. Pietrelli, L., S. Ferro, and M. Vocciante, *Eco-friendly and cost-effective strategies for metals recovery from printed circuit boards.* Renewable Sustainable Energy Rev, 2019. **112**.
70. Rao, M.D. and K.K. Singh, *Sequential recovery of copper, nickel, gold, silver and zinc from WPCBs of obsolete mobile phones through hydrometallurgical recycling.* Mater Today: Proc, 2023.
71. Dutta, D., et al., *Sustainable recycling process for metals recovery from used printed circuit boards (PCBs).* Sustainable MaterTechnol, 2018. **17**: p. e00066.
72. Kumari, S., et al., *Sustainable Process to Recover Metals from Waste PCBs Using Physical Pre-Treatment and Hydrometallurgical Techniques.* Sustainability, 2024. **16**: p. 418.
73. Barakat, M.A., *Recovery of lead, tin and indium from alloy wire scrap.* Hydrometallurgy, 1998. **49**: p. 63_73.
74. Wu, Z., et al., *A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy.* Front Environ Sci Eng China, 2017. **11**: p. 1-14.
75. Kim, S., et al., *Separation of Tin, Silver and Copper from Waste Pb-free Solder Using Hydrochloric Acid Leaching with Hydrogen Peroxide.* Mater Trans, 2014. **55**(12): p. 1885-1889.
76. Jian-Guang, Y., et al., *A new membrane electro-deposition based process for tin recovery from waste printed circuit boards.* J Hazard Mater, 2016. **304**: p. 409-16.
77. Yazici, E.Y. and H. Deveci, *Cupric chloride leaching (HCl–CuCl2–NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs).* Int J Miner Process, 2015. **134**: p. 89-96.

78. Lee, S.-h., et al., *Separation of Sn from waste Pb-free Sn–Ag–Cu solder in hydrochloric acid solution with ferric chloride.* Hydrometallurgy, 2015. **157**: p. 184-187.
79. Kumari, A., et al., *Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs.* J Cleaner Prod, 2016. **112**: p. 4826-4834.
80. Ping, Z., et al., *Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board.* J Hazard Mater, 2009. **166**(2): p. 746-750.
81. Altansukh, B., et al., *Leaching and Adsorption of Gold from Waste Printed Circuit Boards Using Iodine-Iodide Solution and Activated Carbon.* Eng J, 2016. **20**(4): p. 29-40.
82. Martinez-Ballesteros, G., et al., *Base Metals Extraction from Printed Circuit Boards by Pressure Acid Leaching.* Minerals, 2023. **13**(1): p. 98.
83. Park, Y., et al., *Leaching of Copper from Waste-Printed Circuit Boards (PCBs) in Sulfate Medium Using Cupric Ion and Oxygen.* Metals, 2021. **11**(9).
84. Yoo, K., et al., *Improvement of Copper Metal Leaching in Sulfuric Acid Solution by Simultaneous Use of Oxygen and Cupric Ions.* Metals, 2020. **10**(6).
85. Yazici, E.Y. and H. Deveci, *Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H2SO4–CuSO4–NaCl solutions.* Hydrometallurgy, 2013. **139**: p. 30-38.
86. Yang, H., J. Liu, and J. Yang, *Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards.* J Hazard Mater, 2011. **187**(1-3): p. 393-400.
87. Calgaro, C.O., et al., *Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide.* Waste Manage, 2015. **45**: p. 289-297.
88. Esyra Hani Ku Ishak, K., S. Ismail, and M. Irfan Bin Abd Razak, *Recovery of copper and valuable metals from E-waste via hydrometallurgical method.* Mater Today: Proc, 2022. **66**: p. 3077-3081.
89. Jha, M.K., et al., *Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid.* JOM, 2011. **63**(8): p. 29-32.
90. Birloaga, I., et al., *Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery.* Waste Manage, 2013. **33**(4): p. 935-941.
91. Birloaga, I., et al., *An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals.* Waste Manage, 2014. **34**(12): p. 2581-6.
92. Birloaga, I. and F. Vegliò, *Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards.* J Environ Chem Eng, 2016. **4**(1): p. 20-29.
93. Magalhães, M.C., et al., *Alternative Leaching Agents for Selective Recovery of Gold and Copper from Computer Waste Printed Circuit Boards.* Sustainability, 2025. **17**(9): p. 3886.
94. Yang, T., et al., *Recovery of tin from metal powders of waste printed circuit boards.* Waste Manage, 2017. **68**: p. 449-457.
95. Saidan, M., B. Brown, and M. Valix, *Leaching of Electronic Waste Using Biometabolised Acids.* Chin J Chem Eng, 2012. **20**(3): p. 530-534.
96. Torres, R. and G.T. Lapidus, *Closed circuit recovery of copper, lead and iron from electronic waste with citrate solutions.* Waste Manage, 2017. **60**: p. 561-568.
97. Biswas, S. and A.F. Mulaba-Bafubiandi, *Extraction of Copper and Cobalt from Oxidized Ore using Organic Acids*, in *HYDROMET 2016*. 2016: Cape Town.
98. Oluokun, O.O. and I.O. Otunniyi, *Kinetic analysis of Cu and Zn dissolution from printed circuit board physical processing dust under oxidative ammonia leaching.* Hydrometallurgy, 2020. **193**.
99. Koyama, K., M. Tanaka, and J.-c. Lee, *Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution.* Mater Trans, 2006. **47**(7): p. 1788-1792.
100. Li, H., E. Oraby, and J. Eksteen, *Extraction of copper and the co-leaching behaviour of other metals from waste printed circuit boards using alkaline glycine solutions.* Resour Conserv Recycl, 2020. **154**.
101. Han, Y., et al., *Copper extraction from waste printed circuit boards by glycine.* Sep Purif Technol, 2020. **253**.
102. Jadhao, P., et al., *Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste.* Waste Manage, 2016. **57**: p. 102-112.

103. Verma, A. and S. Hait, *Chelating extraction of metals from e-waste using diethylene triamine pentaacetic acid.* Process Saf Environ Prot, 2019. **121**: p. 1-11.
104. Huang, J., et al., *Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid.* Waste Manage, 2014. **34**.
105. Chen, M., et al., *Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids.* Waste Manage, 2015. **41**: p. 142-147.
106. Wang, J., et al., *Bioleaching of metals from printed wire boards by Acidithiobacillus ferrooxidans and Acidithiobacillus thiooxidans and their mixture.* J Hazard Mater, 2009. **172**(2): p. 1100-1105.
107. Khatri, B.R., et al., *Chemical and microbial leaching of base metals from obsolete cell-phone printed circuit boards.* Sustainable Environ Res, 2018. **28**(6): p. 333-339.
108. Vardanyan, A., et al., *Bio-Assisted Leaching of Non-Ferrous Metals from Waste Printed Circuit Boards - Importance of Process Parameters.* Metals, 2022. **12**(12).
109. Castor, C., *Couplage Electrolixiviation/Electrodéposition appliqué à la récupération du cuivre à partir de broyats de cartes électroniques de téléphones mobiles*. 2024.
110. Soare, V., et al., *Recovery of Metals from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) by Anodic Dissolution.* Revista de Chimie -Bucharest- Original Edition-, 2016. **67**: p. 920.
111. Guimarães, Y.F., I.D. Santos, and A.J.B. Dutra, *Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching–electrodeposition process.* Hydrometallurgy, 2014. **149**: p. 63-70.
112. Song, Q., et al., *Multi-metal electrochemical response mechanism for direct copper recovery from waste printed circuit boards via sulfate- and chloride-system electrolysis.* Resources, Conservation and Recycling, 2023. **190**: p. 106804.
113. Haccuria, E., et al., *Effective treatment for electronic waste - Selective recovery of copper by combining electrochemical dissolution and deposition.* Journal of Cleaner Production, 2017. **152**: p. 150-156.
114. Liu, K., et al., *A green slurry electrolysis to recover valuable metals from waste printed circuit board (WPCB) in recyclable pH-neutral ethylene glycol.* Journal of Hazardous Materials, 2022. **433**: p. 128702.
115. Fogarasi, S., et al., *Copper recovery and gold enrichment from waste printed circuit boards by mediated electrochemical oxidation.* Journal of Hazardous Materials, 2014. **273**: p. 215-221.
116. CRITT-TJFU, *THYMO - CRITT-TJFU - Réunion d'avancement 10/12/2024*. 2024.
117. Selfrag. *High Voltage Pulse Power Solutions*. Available from: https://www.selfrag.com/high-voltage-pulse-power-solutions.
118. Cadence. *Ceramics Used in Electronic Applications*. 2024; Available from: https://resources.pcb.cadence.com/blog/2024-ceramics-used-in-electronic-applications.
119. TRAN, T.T., *Rapport de stage de M2: Caractérisation physico-chimique de broyats de téléphones portables.* 2021.
120. Simeu, J., *Récupération du cuivre et de l'étain par voie hydrométallurgique à partir de broyats de cartes électroniques de téléphones portables*. 2022.
121. Weerg. *Caractéristiques et Applications des Principaux Métaux Tendres*. 2024; Available from: https://www.weerg.com/fr/guides/metaux-tendres.
122. L'Elementarium. *Argent*. Available from: https://lelementarium.fr/element-fiche/argent/.
123. L'Elementarium. *Or 2022*. 2022; Available from: https://lelementarium.fr/wp-content/uploads/2018/08/Or-2022.pdf.
124. iPCB. *Processus et rôle du nickel - Palladium chimique*. 2021; Available from: https://www.ipcb.com/fr/technical/1666.html.
125. Bourgeois, D., et al., *A simple process for the recovery of palladium from wastes of printed circuit boards.* Hydrometallurgy, 2020. **191**: p. 105241.
126. Khouan, F. and Z. Lebdiri, *Caractérisation et utilisation de poussières de four de ciment CKD dans la Stabilisation/Solidification des déchets de l'unité B.C.R Bordj-Ménaiel Boumerdès*, in *Département de Mines et géologie*. 2016, Université Abderrahmane Mira de Bejaia.
127. L'Elementarium. *Platinoïdes*. Available from: https://lelementarium.fr/product/platinoides/.
128. Lourié, Y., *Aide-mémoire de chimie analytique*, ed. E.d. Moscou. 1975.
129. Solvay, *Hydrogen Peroxyde Handling & Storage*. 1998.

130. INRS, *Fiche toxicologique n°123 - Peroxyde d'hydrogène et solutions aqueuses*. 2022.
131. Montgomery, D. and C. St, *Design and Analysis of Experiments, 9th Edition*. 2022.
132. Carteret, C., J. Jacoby, and J.L. Blin, *Using factorial experimental design to optimize biocatalytic biodiesel production from Mucor Miehei Lipase immobilized onto ordered mesoporous materials.* Microporous and Mesoporous Materials, 2018. **268**: p. 39-45.
133. Rup, S., et al., *The ultrasound-assisted oxidative scission of monoenic fatty acids by ruthenium tetroxide catalysis: Influence of the mixture of solvents.* Ultrason Sonochem, 2009. **16**(2): p. 266-272.
134. Victoria, A., et al., *Design of experiments in the optimization of all-cellulose composites.* Cellulose, 2023. **30**(17): p. 11013-11039.
135. Villemejeanne, B., et al., *ElectroLeaching-ElectroChemical Deposition (EL-ECD) of gold and palladium in a deep eutectic solvent (DES).* J Environ Chem Eng, 2022. **10**(3): p. 108004.
136. Kara, R., *Electrodeposition of copper (II) oxide nanostructures*. 2017.
137. Hefter, G. and R. Tomkins, *The Experimental Determination of Solubilities*. 2003: John Wiley & Sons.
138. Comel, J., *L'acide phytique : réactif de précipitation bio-sourcé pour une hydrométallurgie verte.* 2021, Université de Lorraine.
139. Fosu, A.Y., et al., *Insight into the Extractive Metallurgy of Tin from Cassiterite.* Materials, 2024. **17**(13): p. 3312.
140. Metal-Rolling-Services. *Cuivre CuETP*. Available from: https://www.metal-rolling-services.fr/cuivre-cuetp.
141. Sadzikowski, M., et al., *Effect of impurities on the properties of 'Cu-ETP' copper produced from railway scrap.* The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2025. **138**: p. 5215-5227.
142. Chapman, D., *High Conductivity Copper for Electrical Engineering*. 2016, copper Alliance.
143. Amblard, J., et al., *Inhibition and nickel electrocrystallization.* Journal of Applied Electrochemistry, 1979. **9**(2): p. 233-242.
144. Djouani, R. and X. Qian, *Mechanism of electrodeposition of nickel.* International Journal of Current Research, 2018.
145. OBP, *ISO 2080:2022 - Revêtements métalliques et autres revêtements inorganiques — Traitement de surface, revêtements métalliques et autres revêtements inorganiques — Vocabulaire*.
146. Nagwa. *Lesson Explainer: Usages des cellules électrolytiques*. Available from: https://www.nagwa.com/fr/explainers/172172026301/.

Annexes

Annexe 1 : Longueurs d'onde des éléments dosés par ICP-OES

Dans cette annexe sont données les longueurs d'onde utilisées lors du dosage par ICP-OES des principaux métaux analysés lors de ces travaux de thèse. Les éléments concernés, ainsi que les longueurs d'onde et le mode de mesure (axial ou radial) sont donnés dans le Tableau LXXV.

Tableau LXXV : longueur d'onde et mode d'analyse des principaux métaux étudiés

Elément	Longueur d'onde (nm)	Mode
Cuivre	327,393	Axial
Etain	189,927	Axial
Nickel	231,604	Axial
Zinc	206,200	Axial
Plomb	220,353	Axial
Fer	238,204	Axial
Aluminium	396,153	Axial
Argent	328,068	Radial
Or	267,595	Axial
Palladium	340,458	Axial

Annexe 2 : détermination des coefficients du modèle de prédiction quadratique

Dans cette partie de l'annexe figurent tout d'abord des captures d'écran du document Excel™ utilisé pour analyser le plan d'expériences composite centré et la détermination des coefficients du modèle de prédiction quadratique. La valeur de ces coefficients se retrouvent dans une matrice appelée Â, qui est en fait un vecteur selon le calcul matriciel suivant : $\hat{A} = (X'X)^{-1}X'Y$. Dans cette expression, X et Y sont respectivement les matrices des effets et des réponses, comme présenté sur la Figure 93.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
1	**I**	**x1**	**x2**	**x3**	**x1.x2**	**x1.x3**	**x2.x3**	**x1x1**	**x2x2**	**x3x3**	**Yc_u**
2	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	39,18
3	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	35,33
4	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1	36,01
5	1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1	81,36
6	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	53,26
7	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	61,83
8	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1	24,14
9	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	73,94
10	1	-1,41	0	0	0	0	0	1,9881	0	0	37,48
11	1	1,41	0	0	0	0	0	1,9881	0	0	66,32
12	1	0	-1,41	0	0	0	0	0	1,9881	0	68,55
13	1	0	1,41	0	0	0	0	0	1,9881	0	67,45
14	1	0	0	-1,41	0	0	0	0	0	1,9881	34,73
15	1	0	0	1,41	0	0	0	0	0	1,9881	60,09
16	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	72,74
17	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	71,59
18	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	70,84
19	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	77,83
20	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	71,69

Matrice des effets X

Matrice des réponses Y

Figure 93 : matrice des effets et des réponses

Dans les Figures 2 à 6 sont montrées les matrices successives obtenus par calcul matriciel sur le logiciel Excel™ pour finalement obtenir les valeurs des coefficients du modèle. Les fonctions et cellules utilisées sont également données et la détermination des variances de coefficients sera expliquée.

Calcul de la transposée de X sur Excel™ avec la formule : =TRANSPOSE(A2:J20)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
23	X'	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
24		-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1,41	1,41	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25		-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	0	0	-1,41	1,41	0	0	0	0	0	0	0
26		-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	0	0	0	0	-1,41	1,41	0	0	0	0	0
27		1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
28		1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
29		1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
30		1	1	1	1	1	1	1	1	1,9881	1,9881	0	0	0	0	0	0	0	0	0
31		1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1,9881	1,9881	0	0	0	0	0	0	0
32		1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	0	0	1,9881	1,9881	0	0	0	0	0

Figure 94 : calcul de la matrice X'

Calcul du produit matriciel de X’ et X sur Excel™ avec la formule : =PRODUITMAT(B23:T32;A2:J20)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
35	X'X	19	0	0	0	0	0	0	11,9762	11,9762	11,9762
36		0	11,9762	0	0	0	0	0	0	0	0
37		0	0	11,9762	0	0	0	0	0	0	0
38		0	0	0	11,9762	0	0	0	0	0	0
39		0	0	0	0	8	0	0	0	0	0
40		0	0	0	0	0	8	0	0	0	0
41		0	0	0	0	0	0	8	0	0	0
42		11,9762	0	0	0	0	0	0	15,9050832	8	8
43		11,9762	0	0	0	0	0	0	8	15,9050832	8
44		11,9762	0	0	0	0	0	0	8	8	15,90508322

Figure 95 : calcul de la matrice X'X

Calcul de l'inverse de la matrice X'X sur Excel™ avec la formule : =INVERSEMAT(B35:K44). Les valeurs surlignées en jaune le long de la diagonale sont utilisées pour calculer la variance des coefficients. En effet, les variances sont égales au produit des valeurs des coefficients et des valeurs de cette diagonale. Par exemple pour calculer la variance du coefficient a_1, sa valeur est multipliée par celle de la cellule C49.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
48	X'X-1	0,18137319	0	0	0	0	0	0	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199
49		0	0,08349894	0	0	0	0	0	0	0	0
50		0	0	0,08349894	0	0	0	0	0	0	0
51		0	0	0	0,08349894	0	0	0	0	0	0
52		0	0	0	0	0,125	0	0	0	0	0
53		0	0	0	0	0	0,125	0	0	0	0
54		0	0	0	0	0	0	0,125	0	0	0
55		-0,06808199	0	0	0	0	0	0	0,12033749	-0,00616339	-0,00616339
56		-0,06808199	0	0	0	0	0	0	-0,00616339	0,12033749	-0,00616339
57		-0,06808199	0	0	0	0	0	0	-0,00616339	-0,00616339	0,120337491

Figure 96 : calcul de $(X'X)^{-1}$

Calcul du produit matriciel de $(X'X)^{-1}$ et X' sur Excel™ avec la formule : =PRODUITMAT(B48:K57;B23:T32)

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
61	(X'X)-1*X'	-0,02287278	-0,02287278	-0,02287278	-0,02287278	-0,02287278	-0,02287278	-0,02287278	-0,02287278	0,04601938	0,046019384	0,04601938	0,04601938	0,04601938	0,04601938	0,18137319	0,18137319	0,18137319	0,18137319	0,18137319
62		-0,08349894	0,08349894	-0,08349894	0,08349894	-0,08349894	0,08349894	-0,08349894	0,08349894	-0,1177335	0,117733505	0	0	0	0	0	0	0	0	0
63		-0,08349894	-0,08349894	0,08349894	0,08349894	-0,08349894	-0,08349894	0,08349894	0,08349894	0	0	-0,1177335	0,1177335	0	0	0	0	0	0	0
64		-0,08349894	-0,08349894	-0,08349894	-0,08349894	0,08349894	0,08349894	0,08349894	0,08349894	0	0	0	0	-0,1177335	0,1177335	0	0	0	0	0
65		0,125	-0,125	-0,125	0,125	0,125	-0,125	-0,125	0,125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
66		0,125	-0,125	0,125	-0,125	-0,125	0,125	-0,125	0,125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
67		0,125	0,125	-0,125	-0,125	-0,125	-0,125	0,125	0,125	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
68		0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,17116097	0,171160974	-0,08033543	-0,08033543	-0,08033543	-0,08033543	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199
69		0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	-0,08033543	-0,08033543	0,17116097	0,17116097	-0,08033543	-0,08033543	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199
70		0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	0,03992872	-0,08033543	-0,08033543	-0,08033543	-0,08033543	0,17116097	0,17116097	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199	-0,06808199

Figure 97 : calcul de $(X'X)^{-1}X'$

Calcul de la matrice des coefficients Â par le produit matriciel de $(X'X)^{-1}X'$ et Y sur Excel™ avec la formule : =PRODUITMAT(B61:T70;K2:K20)

	A	B
74	Â =	
75	a0	72,2785517
76	a1	11,734162
77	a2	2,02864276
78	a3	4,76302722
79	a12	11,3036106
80	a13	2,11051445
81	a23	-7,48460224
82	a11	-9,43173401
83	a22	-1,33354981
84	a33	-11,6901717

Figure 98 : calcul de $(X'X)^{-1}X'Y$

Annexe 3 : analyse ANOVA du modèle de prédiction quadratique

Dans cette partie de l'annexe est détaillée comment effectuer l'analyse ANOVA du modèle établi par le plan d'expériences composite centré. A partir des coefficients déterminés comme significatifs, le modèle de prédiction a pu être établi et la comparaison entre résultats expérimentaux et prédits a été effectuée. Les résidus ont été calculés en soustrayant les réponses prédites aux réponses expérimentales, comme indiqué dans le Tableau LXXVI, aussi présent dans le Chapitre 3 :

Tableau LXXVI : calcul des réponses prédites par le modèle quadratique et valeur des résidus

Expérience	*Réponses expérimentales*	*Réponses prédites*	*Résidus*
1	39,18	38,48	0,70
2	35,33	39,34	-4,01
3	36,01	30,84	5,17
4	81,36	76,92	4,44
5	53,26	62,97	-9,71
6	61,83	63,83	-2,00
7	24,14	25,40	-1,26
8	73,94	71,47	2,47
9	37,48	36,98	0,50
10	66,32	70,07	-3,75
11	68,55	72,28	-3,73
12	67,45	72,28	-4,83
13	34,73	42,32	-7,59
14	60,09	55,75	4,34
15 ou PC1	72,74	72,28	0,46
16 ou PC2	71,59	72,28	-0,69
17 ou PC3	70,84	72,28	-1,44
18 ou PC4	77,83	72,28	5,55
19 ou PC5	71,69	72,28	-0,59

Dans un premier temps, les sommes des carrés des écarts (SC) de chaque source de dispersion sont calculées. La fonction Excel™ associée est =SOMME.CARRES.ECARTS(nombre 1 ; nombre 2 …), tel que :

- SC du modèle =SOMME.CARRES.ECARTS(colonne des réponses prédites) = 5375,806
- SC des résidus =SOMME.CARRES.ECARTS(colonne des résidus) = 317,591
- SC du total =SOMME.CARRES.ECARTS(colonne des réponses expérimentales) = 5718,808

En divisant la somme des carrés des écarts du total par celle du modèle, nous obtenons le coefficient de corrélation quadratique r^2 = 5718,808 / 5375,806 = 0,94.

Il faut ensuite déterminer le nombre de degré de liberté (DDL) de chaque source :

- DDL du modèle : nombre de coefficients moins 1 = 7-1 = 6 et qui est noté v_1
- DDL du total : nombre d'expériences moins 1 = 19-1 = 18
- DDL des résidus : différence entre DDL total et DDL modèle = 18-6 = 12 et qui est noté v_2

Les carrés moyens (CM) de chaque source sont ensuite calculés en divisant leur SC par leur DDL :

- CM du modèle = 5375,806 / 6 = 895,968
- CM des résidus = 317,591 / 12 = 26,466
- CM du total = 5718,808 / 18 = 317,712 mais n'est pas utile au calcul de la p-value

La variable associée à la loi de Fisher – notée F – est ensuite calculée en divisant les CM du modèle par ceux des résidus. On a ainsi F = 895,968 / 26,466 = 33,85. Enfin, la p-value est obtenue avec la loi de Fisher en utilisant la fonction Excel™ suivante : =LOI.F(F ; v_1 ; v_2). Dans notre cas, nous avons donc une p-value qui faut Fisher(33,85 ; 6 ; 12) = $7,65*10^{-7}$.

L'ensemble des calculs effectués se retrouvent dans le Tableau LXXVII, aussi présent dans le Chapitre 3.

Tableau LXXVII: analyse ANOVA du modèle de prédiction

Source de dispersion	*Somme des carrés des écarts*	*Degrés de liberté*	*Carrés moyens*	*F*	*p-value*
Modèle	5375,806	6	895,968	33,85	$7,65*10^{-7}$
Résidus	317,591	12	26,466		
Total (expérimental)	5718,808	18	317,712		

Résumé

Pour répondre aux besoins toujours croissants en métaux, il est aujourd'hui nécessaire de recycler les ressources de la mine urbaine. Les cartes électroniques de téléphones mobiles sont les DEEE les plus riches en métaux (cuivre, étain, nickel, métaux précieux). Actuellement, ces cartes sont traitées par la voie pyrométallurgique ; mais ces procédés sont énergivores et ne permettent pas la récupération de tous les métaux. Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet THYMO qui avait pour ambition de développer un procédé complet de traitements des cartes électroniques de téléphones mobiles.

Différents traitements effectués par les partenaires du projet ont conduit à l'obtention de broyats de cartes électroniques. Après avoir caractérisé les broyats, nous avons étudié la lixiviation du cuivre et de l'étain par le mélange H_2O_2/H_2SO_4. Cette étape a été optimisée grâce à la méthodologie des plans d'expériences. Des essais de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire ont abouti à des rendements de lixiviation de plus de 95 % pour les deux métaux. Un solide enrichi en métaux précieux ainsi qu'un lixiviat riche en cuivre (> 30 $g.L^{-1}$) et en étain (> 5 $g.L^{-1}$) ont ainsi été obtenus.

L'étude de la récupération de l'étain sous la forme d'acide stannique $SnO_2,2H_2O$ a ensuite été réalisée. Après avoir déterminé sa solubilité, l'influence de plusieurs facteurs expérimentaux sur le rendement et la sélectivité de sa précipitation a été étudiée. Il a été possible de précipiter plus de 97 % de l'étain présent en solution et d'obtenir un précipité lavé et séché contenant environ 47,5 % d'étain pour seulement 1 % de cuivre. Cet acide stannique peut être valorisé dans la filière pyrométallurgique de production de l'étain.

Après cette étape de précipitation, la récupération du cuivre par électrolyse a été réalisée. Des essais d'électrolyse à 100 $A.m^{-2}$ à pH = 2,5 ont permis d'obtenir un dépôt de cuivre d'une pureté supérieure à 99,99 %, compatible avec les applications électriques de ce métal.

Abstract

To meet the ever-growing need for metals, it has become necessary to recycle resources from urban mines. Mobile phone printed circuit boards are the electrical and electronic equipment waste that is richest in copper, tin, and precious metals. Currently, these cards are processed using pyrometallurgical methods, which are energy-intensive and do not allow for the recovery of all metals. The THYMO project aimed to develop a comprehensive process for treating mobile phone circuit boards.

Various treatments carried out by the project partners resulted in the production of electronic cards shreds. After characterizing the shreds, we studied the leaching of copper and tin using a mixture of H_2O_2/H_2SO_4. This step was optimized using the design of experiments methodology. Pilot-lab-scale leaching tests resulted in leaching rates of over 95 % for both metals. A solid enriched in precious metals and a leachate rich in copper (> 30 $g.L^{-1}$) and tin (> 5 $g.L^{-1}$) were thus obtained.

The study of tin recovery in the form of stannic acid $SnO_2,2H_2O$ was then carried out. After determining its solubility, the influence of several experimental factors on the yield and selectivity of its precipitation was investigated. It was possible to precipitate more than 97 % of the tin present in solution and we obtained a washed and dried precipitate containing approximately 47.5 % tin and only 1 % copper. This stannic acid can be recovered in the pyrometallurgical tin production process.

After the precipitation stage, copper was recovered by electrolysis. Electrolysis tests at 100 $A.m^{-2}$ at pH = 2.5 enabled copper deposit with a purity greater than 99.99 %, compatible with the electrical applications of this metal.