

# *Valorisation Des Déchets D'équipements Electriques Et Electroniques De Madagascar*

## *Récupération Du Cuivre Issu Des Déchets De Cartes De Circuits Imprimés Par Voie Hydrométallurgique*

Marie Hanitriniaina RATSIMBA<sup>1</sup>, Hoby Sandra RAKOTONDRANALY<sup>2</sup>, Rijalalaina RAKOTOSAONA<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Equipe d'accueil Ingénierie des Matériaux et des Matières Premières  
Ecole Doctorale Sciences et Techniques de l'Ingénierie et de l'Innovation  
Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo  
BP 1500, Antananarivo, Madagascar  
ratsimbamarieh@gmail.com

<sup>2</sup>Mention Génie des Procédés Chimiques et Industriels  
Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo  
BP 1500, Antananarivo, Madagascar

<sup>3</sup>Equipe d'accueil Ingénierie des Matériaux et des Matières Premières  
Ecole Doctorale Sciences et Techniques de l'Ingénierie et de l'Innovation  
Ecole Supérieure Polytechnique, Université d'Antananarivo  
BP 1500, Antananarivo, Madagascar  
rijalalaina.rakoto@gmail.com



**Résumé** — A Madagascar, en ces dernières années, la quantité annuelle de Déchets d'équipements Electriques et Electroniques (DEEE) est estimée à 15 000 tonnes, avec 0,6 kilogrammes par habitant. La finalité principale des DEEE de la filière locale est soit l'export pour traitement dans les usines de recyclage à l'étranger, soit le stockage. L'objectif de cette étude est de mettre en place la valorisation de ces DEEE à Madagascar en commençant par la récupération du cuivre des cartes de circuits imprimés (CCI), par voie hydrométallurgique. Après la collecte, le tri et le démantèlement, les déchets de CCI, ont subi des prétraitements mécaniques, prétraitements chimiques, puis le traitement hydrométallurgique qui comprend les étapes de lixiviation acide oxydante, la séparation solide-liquide et l'électroextraction. Ces différentes opérations sont basées sur les matériels disponibles sur le marché local. L'observation visuelle des CCI après lixiviation permet d'affirmer que les pistes de cuivre ont été dissoutes mais le rendement de l'électroextraction n'est que 0,62%, faute de matériels adéquats disponibles localement ; La majorité du cuivre extrait se trouve en solution sous la forme d'ions cuivreux  $Cu^{2+}$ . En effet, la valorisation de la fraction métallique et de la fraction non-métallique dans les DEEE nécessite la pulvérisation préalable des échantillons alors que les matériels disponibles à Madagascar n'ont pas permis d'obtenir cette forme pulvérulente Cette étude a montré aussi que ce procédé doit être optimisé pour être rentable économiquement. Sans analyse chimique préalable, nous ne pouvons pas définir correctement le rendement de nos opérations de prétraitement chimique, de lixiviation et d'électroextraction. Les laboratoires locaux ne sont pas encore équipés pour les recherches sur l'élimination et la valorisation des DEEE.

**Mots-clés** — cartes de circuits imprimés, cuivre, déchets d'équipements électriques et électroniques, hydrométallurgie, lixiviation.

**Abstract** — In Madagascar, in recent years, the annual quantity of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) is estimated at 15 000 tons, with 0,6 kilograms per inhabitant. The main purpose of WEEE from the local sector is either export for treatment in recycling plants abroad or storage. The objective of this study is to implement the recovery of this WEEE in Madagascar, starting with

the recovery of copper from printed circuit boards (PCBs), by the method hydrometallurgical. After collection, sorting and dismantling, the PCB waste underwent mechanical pretreatment, chemical pretreatment, and then hydrometallurgical treatment, which includes acid oxidizing leaching, solid-liquid separation and electrowinning. These different operations are based on the materials available on the local market. The visual observation of the CCI after leaching allows to affirm that the copper tracks have been dissolved but the yield of the electrowinning is only 0,62%, due to the lack of adequate materials available locally. The majority of the extracted copper is in solution in the form of cuprous ions  $Cu^{2+}$ . The majority of the extracted copper is in solution in the form of copper ions  $Cu^{2+}$ . Indeed, the recovery of the metallic and non-metallic fraction in WEEE requires the prior pulverization of the samples, while the materials available in Madagascar did not allow to obtain this powdered form. This study has shown that this process must be optimized to be economically profitable. Without prior chemical analysis, we cannot correctly define the yield of our chemical pretreatment, leaching and electrowinning operations. Local laboratories are not yet equipped for WEEE disposal and recovery research.

*Keywords — Waste Electrical and Electronic Equipment, printed circuit boards, hydrometallurgy, leaching, copper*

## I. INTRODUCTION

A l'ère du numérique, les équipements électriques et électroniques sont devenus incontournables dans notre vie quotidienne. Usagés, ils sont généralement réparés et réutilisés, mais ils atteignent tôt ou tard leur fin de vie et sont qualifiés de Déchets d'Équipements Électriques et Électroniques (DEEE). En 2019, 53,6 millions de tonnes de DEEE ont été produits dans le monde entier, et ce volume est en croissance exponentielle suite à la perpétuelle évolution technologique dictée par l'industrie électronique. [1] A Madagascar, au cours de ces dernières années, la production moyenne de déchets d'équipements électriques et électroniques est de 0,6 kg par habitant : . Avec une population malgache estimée à 27 055 000 habitants, la production annuelle de DEEE est alors estimée à 15 000 tonnes [1]. A l'heure actuelle, sans procédé de traitement disponible au niveau national, le seul recours possible pour ces DEEE est l'exportation vers des centres de traitement adaptés à l'étranger. Nous sommes encore à la recherche de filière de traitement et de valorisation de ces DEEE. Des sujets d'études relatifs à l'élimination et valorisation des DEEE ont été déjà traités à Madagascar [2] [3] [4].

Pour la présente étude, l'objectif est de contribuer à la valorisation de ces DEEE à Madagascar en mettant en place un procédé de récupération du cuivre issu des déchets de cartes de circuits imprimés, par voie hydrométallurgique, afin de recourir le moins possible à l'exportation. L'hydrométallurgie s'agit d'une technologie traditionnelle pour la récupération des métaux des DEEE, notamment les métaux précieux des déchets de circuits imprimés. [5] [6]. Plusieurs méthodes sont possible pour récupérer les métaux des, déchets de CCI : pyrolyse, pyrométallurgie, hydrométallurgie mais le traitement des déchets de circuits imprimés par voie hydrométallurgique est considérée comme la plus technologique, économique et a peu d'implications environnementales. [5]. la récupération des métaux par pyrolyse à partir des déchets de circuits imprimés demeure en phase d'études. [6]. L'hydrométallurgie présente beaucoup d'avantages par rapport à la pyrométallurgie dans le recyclage des déchets de circuits imprimés : haute teneur en récupération de métaux, sélectivité opérationnelle et aptitude à des applications à petite échelle, des coûts d'investissement relativement faibles et offre un impact environnemental réduit. Ces attributs font de ce procédé une alternative potentielle pour le traitement des déchets de circuits imprimés. [7] [8].

En outre, les déchets de cartes de circuits imprimés (CCI) sont considérés comme une source secondaire polymétallique attrayante, mais aussi un déchet dangereux par la présence de métaux lourds et de matières dangereuses. Parmi les métaux valorisables, en tenant compte de la valeur économique et de la concentration dans les déchets de CCI, le cuivre est le métal le plus intéressant [9]. Ainsi, nous avons décidé d'étudier l'extraction du cuivre. Les résultats de cette étude auraient un double intérêt : récupérer un métal de base et en même temps purifier les métaux précieux en amont en retirant le métal de base dans les DEEE.

## II. MATÉRIELS

### 2.1. Matières premières

Nous avons spécifiquement choisi comme matériaux d'étude les déchets de cartes de circuits imprimés pour plusieurs raisons confirmées par l'étude de Kaya [10].

En effet, en cette ère numérique, les CCI sont souvent rencontrées dans les DEEE et représentent la partie la plus intéressante sur le plan économique des DEEE. Quantitativement, elles représentent environ 3% en poids des 50 millions de

tonnes de DEEE produits chaque année dans le monde, et constituent une ressource secondaire polymétallique. Qualitativement, elles ont une teneur en métaux de près de 30% en contenant de nombreux composants électroniques, et la majeure partie des métaux précieux contenus dans les DEEE s'y trouve. La pureté des métaux précieux dans les CCI est plus de 10 fois supérieure à celle des minerais riches en contenu. [10]

Les déchets de cartes de circuits imprimées, objet de cette étude, ont été collectés dans le stockage d'une société anonyme malgache spécialisée en traitement, valorisation, élimination et stockage de déchets professionnels et industriel. Il s'agit des déchets provenant des ordinateurs, des machines industrielles, des serveurs, des boîtiers de commande, etc ... collectés auprès des entreprises et sociétés malgaches.

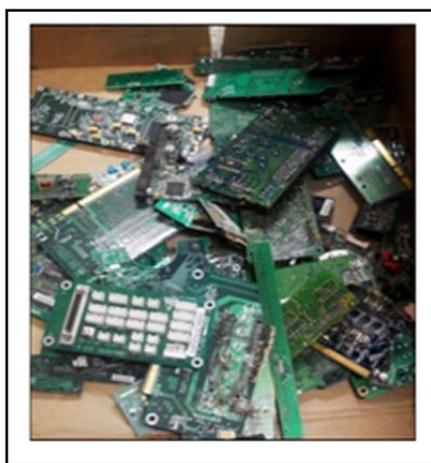


Photo 1 Déchets de cartes de circuits imprimés

## 2.2. Matériels

Au cours de cette étude nous avons utilisé les matériels suivants :

- des outils comme les tournevis, pinces, marteau, burin pour le démantèlement des pièces afin d'avoir les cartes de circuits imprimés ;
- un concasseur à mâchoires, un broyeur à boulets, un broyeur à disques, un broyeur à anneaux (pulvérisateur) afin de déchiqeter et réduire les tailles des CCI ;
- un tamiseur automatique ROTAP avec de mailles d'ouvertures de 1 mm et 0,25 mm pour la classification granulométrique ;
- des cuvettes en plastique et des béciers pour le prétraitement chimique.

Des réactifs chimiques ont été aussi utilisés :

- la soude concentrée NaOH à 10 mole/l pour le prétraitement chimique ;
- l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentré à 1,2 mole/l et le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 50% en volume pour la lixiviation du cuivre.

Pour l'électroextraction, nous avons conçu une cellule électrolytique constituée d'une tige en plastique recouvert de feuille d'aluminium comme anode et une tige en cuivre comme cathode. Cette cellule est reliée à un générateur de courant.

## III. MÉTHODE

Par son application accrue dans le monde de l'extraction minière, nous avons appliqué la méthode hydrométallurgique pour la récupération du cuivre à partir des déchets de circuits imprimés. Comme tout traitement de déchets, le procédé commence par la collecte et le tri des déchets.

### 3.1. Collecte et préparation des échantillons de déchets de CCI

Notre mode opératoire est le suivant :

- Démonter manuellement les déchets d'équipements électriques et électroniques du site, recueillis auprès de différentes entreprises : ordinateurs, machines industrielles, serveurs, boîtiers de commande, etc.
- Collecter les déchets de circuits imprimés à partir de ces équipements électroniques endommagés ou obsolètes.
- Trier les déchets de cartes de circuits imprimés par catégorie (couleur) :
  - catégorie I : CCI de couleur jaune
  - catégorie II : CCI de couleur verte, pauvres en or, présentant des surfaces teintées en argent
  - catégorie III : CCI de couleur verte, riches en or, présentant des surfaces teintées en or.
- Retirer les composants électroniques (condensateurs, résistances, transistors, etc.) du substrat de la carte de circuit imprimé où ils sont brasés, utilisant des outils appropriés.
- Peser les substrats de cartes de circuits imprimés de chaque catégorie et les récupérer pour la suite de l'expérimentation.
- Déchiqueter manuellement à l'aide d'outils adaptés les déchets de cartes de circuits imprimés pour obtenir un lot de taille homogène d'environ 5 mm approprié aux équipements de concassage et de broyage.
- Récupérer les morceaux de déchets de cartes de circuits imprimés de « grade élevé » pour la suite de l'étude (catégorie III) car cette catégorie de cartes est la plus intéressante du point de vue économique avec l'or dans sa composition.
- Trier les morceaux de déchets de cartes de circuits imprimés de « grade élevé » par observation visuelle des métaux présents en surface pour avoir les échantillons les plus homogènes possibles en termes de composition chimique :
  - o Cuivre et soudure à base d'étain uniquement : noter lot III.1
  - o Cuivre, soudure à base d'étain, autres métaux : noter lot III.2
  - o Cuivre, soudure à base d'étain, autres métaux dont l'or : noter lot III.3
- Peser chaque lot de morceaux de cartes obtenu après tri.
- Réserver de préférence le lot III.1 pour les essais de prétraitement mécanique et les lots III.2 et III.3 pour le prétraitement chimique dans le but de limiter la perte en métaux précieux sous-forme de poussière pendant le broyage.



Lot III.1 : CCI avec cuivre et soudure en surface



Lot III.2 : CCI avec cuivre, soudure et autres métaux en surface



Lot III.3 : CCI avec cuivre, soudure et autres métaux dont l'or en surface

Photo 2 Différentes catégories de déchets de cartes de circuits imprimés

### 3.2. Prétraitement mécanique

Ce prétraitement mécanique consiste à réduire la taille des CCI par broyage puis à faire une classification granulométrique des poudres obtenues.

### 3.3. Prétraitement chimique

Nous avons appliqué la méthode de retrait de revêtement chimique, comme celle de Jadhav et Hocheng. [8]

Cette méthode consiste à immerger totalement les déchets de circuits imprimés dans une solution d'hydroxyde de sodium NaOH de concentration 10 mol/l, pendant 24 heures. Ce bain basique est ensuite suivi de lavage à grande eau et de séchage à l'air libre.

Le but est de dégrader la surface constituée de résine afin de faciliter l'accès à la partie métallique des CCI.

### 3.4. Hydrométallurgie du cuivre

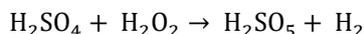
L'hydrométallurgie est une technique d'extraction des métaux qui consiste d'abord à solubiliser le métal pour permettre sa purification. Ce procédé comporte les opérations de lixiviation, de séparation solide-liquide et d'électroextraction. Le but ici est de récupérer le cuivre.

### 3.4.1. Lixiviation acide oxydante

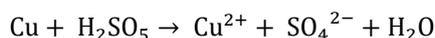
La lixiviation consiste à immerger les CCI prétraitées dans une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de concentration 1,2 mol/l et une solution de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  50% en volume, pendant trois heures.

La réaction de lixiviation du cuivre en milieu oxydant se fait par étapes [9] :

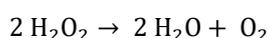
- L'acide sulfurique forme l'acide peroxysulfurique en présence de peroxyde d'hydrogène :



- L'acide peroxysulfurique agit ensuite comme un agent oxydant fort pour le cuivre :



Durant la manipulation, il a été confirmé par expérience que l'ajout du peroxyde d'hydrogène dans la solution acide doit se faire avec un intervalle d'au moins 30 minutes, par lot de 25 ml pour constituer un volume total de 500 ml de rapport 3:1 ( $H_2SO_4:H_2O_2$ ). En effet, l'ajout d'une quantité supérieure à cela en une seule fraction provoque un débordement instantané de la solution à cause de l'instabilité élevée du catalyseur, comme suit :



### 3.4.2. Séparation solide-liquide

Après la lixiviation, des précipités se forment. La séparation solide-liquide est effectuée, par filtration à l'aide du papier filtre à pores  $7\mu m$  afin d'extraire la fraction solide renfermant les métaux précieux de la fraction liquide riche en cuivre. Le lixiviat limpide obtenu servira d'électrolyte pour la prochaine étape.

### 3.4.3. Electroextraction

Enfin, l'électroextraction est appliquée pour récupérer le cuivre métallique solide à l'état pur. Une cellule électrolytique est alors conçue. Le lixiviat obtenu précédemment servira d'électrolyte. La cellule comporte de l'anode et de la cathode qui sont séparées de 4 cm. La cellule est reliée à un générateur de courant pour permettre le dépôt de cuivre à la cathode. On observe visuellement le début et l'arrêt de l'électrodéposition du cuivre à la cathode, ainsi que les réactions à l'anode. Un titrage iodométrique a été faite aussi pour déterminer la concentration en ion  $Cu^{2+}$  dans le lixiviat.

La figure suivante donne le diagramme du procédé d'extraction du cuivre issu des déchets de circuits imprimés par voie hydrométallurgique.

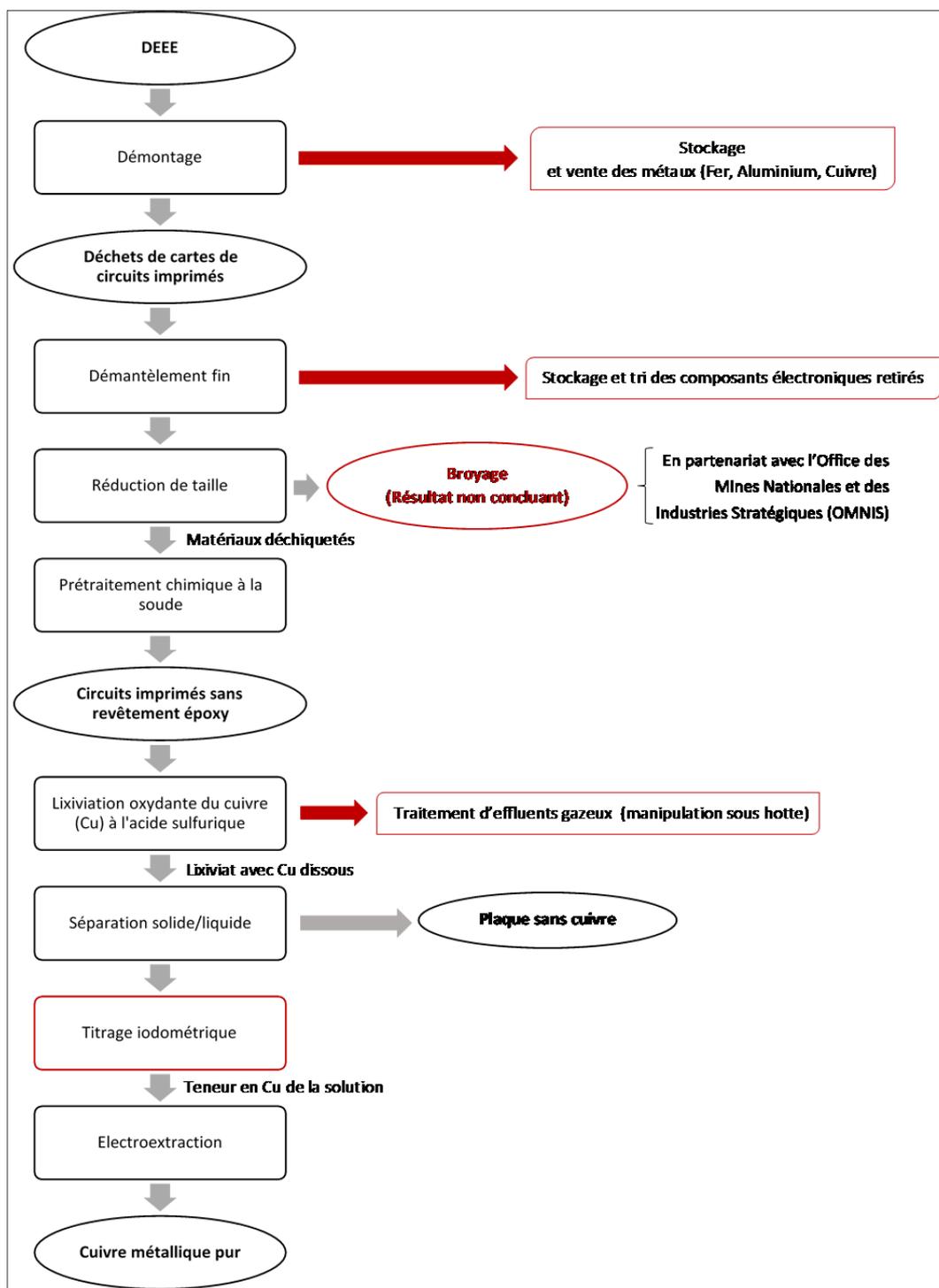


Fig. 1. Diagramme du procédé d'extraction du cuivre dans les déchets de circuits imprimés par voie hydrométallurgique

#### IV. RESULTATS

##### 4.1 Résultat du prétraitement mécanique

Les résultats du broyage ont montré que le concasseur à mâchoires et le broyeur à disques ne sont pas aptes à broyer les déchets de circuits imprimés déchetés : les fragments demeurent intacts. Le broyeur à boulets permet d'obtenir des fines lamelles et des particules hétérogènes ; mais l'objectif d'une poudre de 400 µm n'est pas atteint, sans compter les difficultés et la

lenteur d'opération. Le broyeur à anneaux a été le plus efficace pour pulvériser les déchets de circuits imprimés, avec l'obtention de 75% de particules inférieures à 2,5 mm. Malheureusement, la poudre obtenue est contaminée par l'acier des anneaux dégradés en surface à cause de la dureté des matériaux pendant l'opération.

#### 4.2. Résultat du prétraitement chimique

Le prétraitement chimique a été efficace que ce soit avec une carte entière ou des morceaux de carte. La plupart des parties prétraitées présentent un détachement instantané du revêtement époxy au lavage sous l'eau courante.

#### 4.3. Hydrométallurgie du cuivre

Les différents essais effectués nous ont permis de déduire que les conditions optimales de lixiviation du cuivre sont les suivantes :

- solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de concentration 1,2 mol/l ;
- solution de peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  50% en volume ;
- rapport  $H_2SO_4:H_2O_2 = 3:1$  ;
- rapport solide-liquide : 15g pour 100ml ;
- température de traitement : 20°C ;
- durée de l'immersion : 3 heures.

A la fin du traitement, nous avons obtenu :

- des morceaux de cartes électroniques sans piste de cuivre, cela signifie que le cuivre est mis en solution sous-forme d'ions  $Cu(II)$ . La lixiviation est donc efficace.
- une solution limpide colorée en bleu qui caractérise la solution sulfate de cuivre ;
- une cathode recouverte de cuivre.
- un précipité non dissous

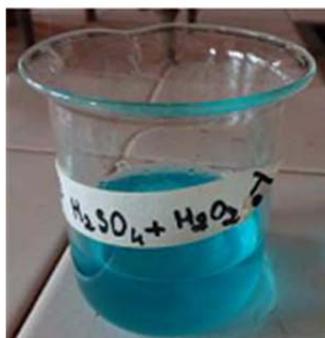


CCI avant lixiviation : présentant de pistes de cuivre

CCI après lixiviation : absence de pistes de cuivre



Précipité filtré de la solution



Filtrat : solution limpide de sulfate de cuivre



Cathode avec dépôt de cuivre (après électroextraction)

Photo 3 Résultats expérimentaux des différentes étapes de l'hydrométallurgie

#### 4.4. Rendement de l'électroextraction

Dans un premier temps, nous déterminons la masse de cuivre à déposer sur la cathode à partir de la concentration en ions Cu(II) de chaque lixiviat, déterminée par titrage volumétrique par iodométrie, selon la formule suivante :

$$m_{Cu} = n_{Cu} \times M_{Cu} \quad (1)$$

$$n_{Cu} = n_{Cu^{2+}} \quad (2)$$

$$n_{Cu^{2+}} = C_{Cu^{2+}} \times V_F \quad (3)$$

D'où :

$$m_{Cu} = C_{Cu^{2+}} \times V_F \times M_{Cu} \quad (4)$$

avec :  $m_{Cu}$  : la masse de cuivre à déposer sur la cathode

$n_{Cu^{2+}}$  : le nombre de moles d'ions Cu(II) dissous

$M_{Cu}$  : la masse molaire du cuivre

$V_F$  : le volume de solution de sulfate de cuivre obtenue après filtration

TABLEAU I. VALEURS ET UNITES POUR LE CALCUL DE LA MASSE DE CUIVRE A DEPOSER

$C_{Cu^{2+}}$ (mol.L <sup>-1</sup> )	$V_F$ (L)	$M_{Cu}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$m_{Cu}$ (g)
0,34325	0,1	63,5	2,17964

Ensuite, nous calculons l'intensité de courant à utiliser pour déposer cette masse connue de cuivre pur pendant un temps donné  $t = 1h$  :

$$I = \frac{Q}{t} \quad (5)$$

D'après la loi de Faraday :

$$Q = \frac{96500 \times m_{Cu} \times z}{M} \quad (6)$$

avec :  $Q$  : la charge électrique

$z$  : la valence

$M$  : la masse molaire

D'où :

$$I = \frac{96500 \times m_{Cu} \times z}{M \times t} \quad (7)$$

avec :  $I$  : l'intensité de courant

$t$  : la durée

D'après la réaction de réduction des ions Cu(II),  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$ , la valence est  $z = 2$ .

TABLEAU II. VALEURS ET UNITES POUR LE CALCUL DE L'INTENSITE DE COURANT

$m_{Cu}$ (g)	$z$	$M$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$t$ (s)	$I$ (A)
2,17964	2	63,5	3600	1,84

Les demi-réactions attendues aux électrodes sont :

- la réduction à la cathode :  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu (s)}$
- l'oxydation à l'anode :  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 (\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$

Donc la tension appliquée aux bornes des électrodes pour démarrer l'électroextraction du cuivre devrait être au moins égale à :

$$U = E_{(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})} - E_{(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})} = 1,23\text{V} - 0,34\text{V} = 0,89\text{V} \quad (8)$$

Nous avons utilisé trois types de générateur de courant. Le tableau ci-dessous (tableau 3) donne les résultats de l'électrodéposition en fonction de chaque générateur.

TABLEAU III. RESULTATS DE L'ELECTRODEPOSITION PAR TYPE DE GENERATEUR

Type de Générateur de courant	Résultat obtenu
Pile de 1,5V	Aucun dépôt sur 1 heure
Batterie de 3V	Aucun dépôt sur 1 heure
Adapteur de 6V-0,6A	Début de dépôt à la cathode après 5 minutes et dépôt pendant 18 minutes uniquement sur 1 heure

TABLEAU IV. VARIATION EN MASSE DES ELECTRODES AVEC L'ADAPTEUR DE 6V - 0,6A

	Masse de la cathode	Masse de l'anode
Avant électroextraction	$m_{C1} = 2,1158 \text{ g}$	$m_{A1} = 0,6485 \text{ g}$
Après électroextraction	$m_{C2} = 2,1294 \text{ g}$	$m_{A2} = 0,6485 \text{ g}$
Variation de masse $\Delta m$	$\Delta m_C = 0,0136 \text{ g}$	$\Delta m_A = 0 \text{ g}$

Le rendement de l'électroextraction du cuivre est donc :

$$\eta = \frac{\Delta m_C}{m_{Cu}} \times 100 \quad (8)$$

$$\eta = \frac{0,0136}{2,17964} \times 100$$

$$\eta = 0,624\%$$

Ce rendement d'électroextraction est faible. Cela pourrait être en partie dû aux interactions des substances chimiques des électrodes, concurrençant l'électroextraction du cuivre.

## V. DISCUSSION

### 5.1. Discussions sur les échantillons des déchets

Pour cette étude, les cartes de circuits imprimées étudiées ont été collectées dans le stockage d'une société de gestion et traitement de déchets, tout comme elles ont été collectées sur le marché local de la ferraille dans l'étude de *Jadhav et Hocheng*, sans tri en amont par rapport à leur source. [8].

Nous avons regroupé les CCI selon leurs trois catégories (couleurs) pour préconcentrer les métaux précieux par observation : les cartes de couleur jaune (Catégorie I), les cartes de couleur verte à surfaces principalement teintées en argent

(Catégorie II) et les cartes de couleur verte à surfaces principalement teintées en or (Catégorie III). Toutefois, le tri des CCI selon leur source est souvent rencontré dans la littérature scientifique pour comparer leur composition dans ce sens après analyse des échantillons. Dans le cas de *Bizzo et al*, les CCI proviennent d'ordinateurs de différents types (XT, 486 et Pentium) et d'âges différents. [11]. En outre, l'étude d'*Isildar* regroupe les CCI en sept catégories basées sur les différents appareils, à savoir (1) les cartes d'ordinateur de bureau, (2) les pièces d'ordinateur, (3) les cartes d'ordinateur de bureau sans composants, (4) les cartes d'ordinateur portable, (5) les cartes de téléphone mobile, (6) les cartes de télécommunication 1 et (7) les cartes de télécommunication 2 [9].

Dans notre cas, les déchets de cartes de circuits imprimés ont été déchiquetés manuellement en morceaux de taille homogène d'environ 5 mm, contre des morceaux d'environ 5 cm x 5 cm pour *Isildar* et des morceaux de 4 cm x 4 cm pour *Jadhav et Hocheng* [8] [9]. Faute de disponibilité locale de matériel approprié pour le broyage, nous avons utilisé les morceaux de CCI au lieu d'un échantillon pulvérisé, comme *Jadhav et Hocheng* qui y ont plutôt eu recours pour simplifier le processus de lixiviation des métaux. [8].

## 5.2. Discussions sur les matériels et méthodes

Pour le broyage des déchets de CCI, *Isildar* et *Bizzo et al* ont utilisé un broyeur à couteaux avec respectivement un tamis trapézoïdal de 2,5 mm et un tamis de 9 mm car le déchiquetage ou le découpage, qui fonctionne sur le principe du cisaillement est plus efficace. [9] [11]. Pour nos essais, à défaut du broyeur à couteaux préconisé, nous avons comparé l'efficacité des matériels de broyage disponibles localement, tels que le concasseur à mâchoires, le broyeur à disques, le broyeur à anneaux et le broyeur à boulets qui fonctionnent tous sur le principe de percussion et/ou compression et/ou abrasion. L'inefficacité de ces méthodes, vérifiée expérimentalement, est citée dans les recherches d'*Isildar* qui mentionnent que les broyeurs conventionnels fonctionnent mal en raison de la présence de résine renforcée, d'une couche de cuivre et de fibres de verre. [9]. Néanmoins, parmi ces appareils disponibles localement, le broyeur à anneaux a été le plus efficace.

L'impact majeur de cette réduction de taille impossible des CCI est l'absence d'échantillon pulvérisé à 400 µm pour analyse chimique par la spectrométrie de fluorescence des rayons X qui aurait permis de déterminer la nature et la concentration de chaque élément métallique composant notre matériau d'étude.

Notre méthode de prétraitement chimique utilise les mêmes paramètres de retrait de revêtement chimique de CCI expérimentés par *Jadhav et Hocheng* dans ses recherches, à la différence de la durée : une solution d'hydroxyde de sodium NaOH concentrée à 10 M et des conditions statiques ; pendant une nuit, contre 24 heures dans notre cas [8].

Le tableau suivant (tableau 5) permet de comparer nos conditions d'expérimentation avec celles de l'étude antérieure d'*Isildar*

TABLEAU V. COMPARAISON DES PARAMETRES DE LIXIVIATION ACIDE EN MILIEU OXYDANT DE NOTRE ETUDE ET DE L'ETUDE D'ILSIDAR

Paramètres	Notre étude	<i>Isildar</i> [9]
Concentration H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,2M	3,92M
Concentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,01M	3,93M
Rapport H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3:1	Inconnu
Rapport solide-liquide	15g pour 100ml	6,98g pour 100ml
Température	Ambiante : 20°C	Ambiante : 23 ± 2°C
Durée	3 heures	3,7 heures

Dans un souci d'économie, nous avons réduit les concentrations de nos réactifs et le temps de contact, tout en doublant la quantité d'échantillons de déchets de CCI à traiter.

En matière d'analyse, nous avons effectué le titrage volumétrique des ions Cu<sup>2+</sup> de la solution de lixiviation par iodométrie. Toutefois, dans le meilleur des cas, les analyses de métaux sont effectuées par spectromètre de masse à plasma à

couplage inductif et par spectromètre d'émission optique à plasma à couplage inductif aux étapes suivantes du procédé avant et après la lixiviation [8] [9] [11].

Pour l'électroextraction, notre but étant pratiquement de déterminer l'efficacité des matériels disponibles et abordables sur le marché à extraire le cuivre dissous par déposition à la cathode, et nous avons monté notre propre cellule électrochimique, avec des différences notables par rapport à celle utilisée par Ilsidar en 2016, présentées dans le tableau 6 [9].

TABLEAU VI. COMPARAISON DE LA CELLULE ELECTROCHIMIQUE POUR L'ELECTROEXTRACTION DU CUIVRE, DE NOTRE ETUDE ET DE L'ETUDE D'ILSIDAR

Matériels et paramètres	Pour notre étude	Pour l'étude d'Ilsidar [9]
<b>Electrolyte</b>	Solution de sulfate de cuivre par lixiviation de 100 ml	Solution synthétique de même composition que la solution réelle de sulfate de cuivre par biolixiviation de 100 ml
<b>Récipient</b>	Bécher	Bécher
<b>Anode</b>	Tige en plastique recouvert de feuille d'aluminium	Anode en platine pur
<b>Cathode</b>	Tige en cuivre	Cathode en feutre de carbone de 1×1×4 cm (L×l×H), recouverte de ruban adhésif
<b>Distance entre les électrodes</b>	4 cm	Inconnue
<b>Branchement électrique</b>	Fils et pinces connectés aux électrodes	Potentio-stat/galvanostat connecté aux électrodes
<b>Intensité de courant</b>	600 mA	200 mA
<b>Source de tension</b>	Adapteur de 6V	Bloc d'alimentation DC Triple (HAMEG, HM8040-3, Suisse) de 6,1V
<b>Agitation magnétique</b>	Aucune	Agitation magnétique de l'électrolyte
<b>Durée</b>	60 minutes	18 minutes

### 5.3. Discussion sur les résultats

En général, notre procédé synthétique d'hydrométallurgie du cuivre à partir des déchets de CCI a permis d'obtenir des résultats par rapport à l'efficacité des équipements disponibles localement. Nous n'avons pas pu broyer nos déchets de CCI avec le concasseur à mâchoires, le broyeur à disques et le broyeur à boulets vu la dureté des matériaux. Par contre, le broyeur à anneaux nous a permis d'obtenir difficilement à 75% des particules inférieures à 2,5 mm dont une fraction avec une taille de particules supérieure à 1 mm et une fraction avec une taille de particules entre 1 et 0,025 mm. Ces résultats de broyage sont comparables à ceux obtenus par *Bizzo et al*, en 2014. Pour cette étude antérieure, la réduction de taille au broyeur à couteaux des déchets de CCI, suivie de classification granulométrique, a permis d'obtenir une fraction avec une taille de particules inférieure à 1,18 mm et une taille de particules supérieure à 1,18 mm pour les matières inorganiques [11]. De plus, comme dans notre cas, l'étude de *Bizzo et al*. a montré aussi que le prétraitement mécanique des CCI permet d'améliorer les performances des opérations ultérieures de récupération des métaux [11]

Concernant le prétraitement chimique des déchets de CCI, l'étude de *Jadhav et Hocheng*, en 2015, a montré aussi le retrait du revêtement chimique par la soude NaOH, confirmé dans notre présente étude [8]. Pour économiser du temps, la durée de notre opération pourrait être réduite à une nuit, au lieu de 24 heures. Malgré un résultat concluant, notre principal inconvénient

réside au niveau de la caractérisation de la composition chimique des déchets de CCI qui n'est possible qu'avec un échantillon pulvérisé.

Au cours de cette étude, nous n'avons pas pu calculer le rendement de notre opération de lixiviation faute de données sur la quantité de cuivre présente dans notre échantillon de déchets de CCI avant la lixiviation. Toutefois, l'observation visuelle des CCI, ne présentant plus les pistes de cuivre après lixiviation, et l'obtention d'une solution bleue caractérisant la forme dissoute du cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ) permet d'affirmer que le cuivre est dissout et l'opération de lixiviation en milieu acide oxydant, est efficace. Cette efficacité de la lixiviation du cuivre en milieu oxydant est confirmée par *Ilisidar* ; aux paramètres optimaux d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré à 3,92 M, de peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentré à 3,93 M, de rapport solide-liquide à 6,98% et de temps de contact de 4 heures, le rendement de la lixiviation est de 99,2 % [9].

Tout comme à l'issue de notre opération d'électroextraction, les dépôts cathodiques des expériences d'extraction électrolytique de *Ilisidar* avaient une couleur brun terreux, typique du cuivre élémentaire [9].

Le rendement de l'opération d'électroextraction est très faible. Cela pourrait-être dû à la lixiviation acide qui a entraîné la mise en solution du fer avec le cuivre et a empêché le dépôt du cuivre à la cathode [12].

## VI. CONCLUSION

En guise de conclusion, nos essais expérimentaux sur la valorisation des DEEE , parmi les premiers effectués à Madagascar, ont permis de constater que les équipements disponibles sur le marché local actuel ne sont pas adaptés à l'élimination des DEEE à l'échelle laboratoire, et encore moins à l'échelle industrielle ; ce qui expliquerait notre faible rendement d'extraction de cuivre par voie hydrométallurgique à partir des déchets de circuits imprimés. Nos recherches ont ainsi ouvert la voie vers les technologies à explorer, existantes ou à développer, pour extraire efficacement les métaux secondaires des DEEE dans les pays en développement. Les procédés méritent d'être optimisés pour avoir de bons résultats et de meilleur rendement pour chaque opération. Il faut des équipements adaptés, garants de l'efficacité de la méthode comme le broyeur à couteaux à lames en tungstène, le spectromètre de fluorescence des rayons X, la table à secousses, le séparateur magnétique, une cellule électrolytique du cuivre avec solution synthétique, de l'anode en platine et de cathode en feutre de carbone. Du point de vue technique, le retrait préalable du cuivre, qui est un métal de base, correspond à l'étape de concentration des métaux précieux dans les déchets de circuits imprimés de grade moyen et de grade élevé. Dans le cadre de la gestion rationnelle des DEEE, la rentabilisation du procédé est possible avec l'extraction ultérieure des métaux précieux et la création d'emplois décents pour le traitement ultime des matériaux résiduels : plastique, fraction minérale et métaux lourds. Les résultats de cette étude représentent une avancée considérable pour les recherches locales dans le domaine de l'approvisionnement en ressources secondaires à partir des déchets urbains que sont les DEEE, de même composition hétérogène que les déchets de circuits imprimés. Signataire de la Convention de Bâle, mais ne disposant pas encore de centre national de traitement des DEEE aux fins de valorisation et d'élimination, Madagascar expédie à ce jour ses déchets de circuits imprimés à l'extérieur. Cette étude permettrait alors de mettre en place de nouveaux procédés d'élimination des DEEE pour répondre aux besoins nationaux.

Les intérêts et la valeur de cette étude se concentrent surtout sur le plan social et environnemental, renforçant le progrès national sur l'atteinte des Objectifs du Développement Durable. L'aboutissement des recherches contribuerait ultérieurement à l'approvisionnement en ressources secondaires, à limiter les coûts en pollution et santé liés aux pratiques informelles et à l'extraction des ressources primaires non renouvelables, mais surtout à créer des emplois décents dans la filière existante de gestion des DEEE.

## REFERENCES

- [1] Vanessa Forti, Cornelis Peter Baldé, Ruediger Kuehr et Garam Bel, «Suivi des déchets d'équipements électriques et électroniques à l'échelle mondiale pour 2020 : quantités, flux et possibilités offertes par l'économie circulaire», Rapport, 2020, 122p.
- [2] Bazoly Navalona Rakotomandimby, « Stratégie de récupération des déchets électroniques et électroménagers dans la ville d'Antananarivo », Mémoire de Master en Etudes d'Impacts environnementaux, Ecole Supérieure Polytechnique d'Antananarivo, co-diplômation entre l'Université d'Antananarivo et l'Université de Bordeaux, 2016, 68 p.

- [3] Tolojanahary Tsiva Mamy Ranaivomanantsoa, «Avantages de la collecte sélective des déchets urbains : séparation/élimination des déchets dangereux comme les piles», Mémoire de Master, Université de Mahajanga, 2009.
- [4] Herimampianinarivony Mamehisoa Razafindrabe, «Valorisation du zinc dans les piles usagées en vue du zingage des aciers», Mémoire de fin d'études, Université d'Antananarivo, 2007.
- [5] Lifeng Zhang et Gregory K. Krumdick, «Recycling of Electronic Waste II - Proceedings of the Second Symposium», Publication de conférence pendant le TMS (The Minerals, Metals & Materials Society) 2011, Annual Meeting & Exhibition par John Wiley & Sons, mars 2011, 117 p.
- [6] Vanessa Goodship et Ab Stevels, «Waste electrical and electronic equipment (WEEE) handbook - 1<sup>st</sup> Edition», Ouvrage de la série Electronic and Optical Materials publié par Woodhead Publishing, août 2012, 752 p.
- [7] Hugo Marcelo Veit et Andréa Moura Bernardes, «Electronic Waste - Recycling Techniques», Ouvrage de la série Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering publié par Springer International Publishing, 2015, 158 p.
- [8] Jadhav U. & Hocheng H., «Hydrometallurgical recovery of metals from large printed circuit board pieces ». Scientific Reports, 5(1), 2015,1-10.
- [9] Arda Isildar, «Biological versus chemical leaching of electronic waste for copper and gold recovery», Thèse de doctorat en Sciences et Techniques de l'Environnement, Université Paris-Est, Università degli studi (Cassino, Italie), novembre 2016, 255 p.
- [10] Muammer Kaya, «Recovery of metals from electronic waste by physical and chemical recycling processes», in International Journal of Chemical and Molecular Engineering Vol:10, No:2, 2016, 12 p.
- [11] Bizzo, Waldir A., Renata A. Figueiredo, and Valdelis F. De Andrade. «Characterization of printed circuit boards for metal and energy recovery after milling and mechanical separation», in Materials 7.6 ,2014, 4555-4566.
- [12] Flusin, G., «Electrométallurgie», Aperçu sur l'Électrochimie et l'Électrométallurgie de 1914 à 1923, La Houille Blanche, (3), 1924, 71-75.