

# Recyclage des cartes électroniques : un aperçu de l'état de l'art

Par Christian THOMAS

Fondateur de TND (société développant des technologies d'extraction métallurgiques innovantes)

Les cartes électroniques contiennent de 10 à 500 grammes d'or par tonne (g/t), de 7 à 100 g/t de palladium, de l'argent, du cuivre, de l'étain, du tantale, etc. Certains de ces métaux sont classés dans la liste des matières stratégiques (pour mémoire : les mines d'or à ciel ouvert sont exploitées à des teneurs inférieures à 1g/t).

En 2013, 51,1 millions de tonnes (Mt) d'équipements électriques et électroniques (EEE) ont été vendues sur la planète. La collecte de leurs déchets (les DEEE) est estimée à 10,8 Mt. L'Europe, le Japon, la Corée et la Chine sont les zones géographiques les plus efficaces dans ce domaine du fait de leur réglementation. La mise en place dans 25 États des États-Unis de règles contraignantes sur le recyclage des DEEE devrait permettre au continent nord-américain de rattraper son retard. La fabrication de cartes électroniques neuves est évaluée en 2013 à 2 Mt. La production annuelle de déchets de cartes est évaluée à 500 000 tonnes, avec une croissance de 5 % par an. Que contiennent ces cartes et comment en améliorer le traitement après leur mise au rebut ? C'est ce dont nous allons traiter dans cet article.

## La vie d'une carte électronique

Un circuit imprimé (ou PCB, pour *printed circuit board*) est un support permettant de relier électriquement un ensemble de composants électroniques dans le but de réaliser un circuit électronique. Le circuit imprimé est constitué d'un mille-feuille de fines couches de cuivre séparées par un matériau isolant (en général de la résine époxy armée de fibres de verre et ignifugée par ajout de composés organobromés et de trioxyde d'antimoine).

Ces couches de cuivre sont gravées par lixiviation chimique pour obtenir un ensemble de pistes terminées par des pastilles. Ces pastilles sont alors perforées, établissant une liaison électrique soit entre les composants soudés sur le circuit imprimé, soit entre les différentes couches de cuivre superposées et isolées les unes des autres. Une très fine couche de palladium (métal platinoïde stratégique) est déposée dans les trous afin d'éviter l'oxydation, et une fine couche d'or est également déposée sur les parties (en cuivre) de la carte qui serviront de contacts lors de son installation dans l'équipement électronique auquel elle est destinée.

À ce stade, une carte électronique contient donc des fibres de verre, du cuivre, de la résine époxy, des traces de palladium et d'or, du brome et de l'antimoine.

## Le montage des composants électroniques

Les composants électroniques sont alors soudés par des « pattes » dans les trous de la carte électronique avec un alliage à base d'étain. La soudure classique s'effectuait avec un alliage plomb-étain, qui devrait aujourd'hui être théoriquement remplacé par des alliages étain-argent-cuivre afin de se conformer à la directive européenne 2002/95/CE (RoHS) bannissant l'usage du plomb.

Les composants électroniques d'une carte électronique recouvrent donc une large gamme de métaux : aluminium (dans les radiateurs), fer et cuivre (dans les transformateurs), acier inox (dans les éléments de connexion) palladium et tantale (dans les condensateurs), or (dans les microprocesseurs et dans les dépôts de surface des connexions), nickel (dans les résistances), etc. En outre, des plastiques thermo-formables, des résines, des vernis, des électrolytes chimiques et des céramiques complètent ce très large inventaire.

Dans une carte électronique, le poids des composants dépasse souvent celui du circuit imprimé. Actuellement, une carte électronique contient environ 40 % de résine et de plastique, 30 % de fibres de verre + céramique et 30 % de métaux.

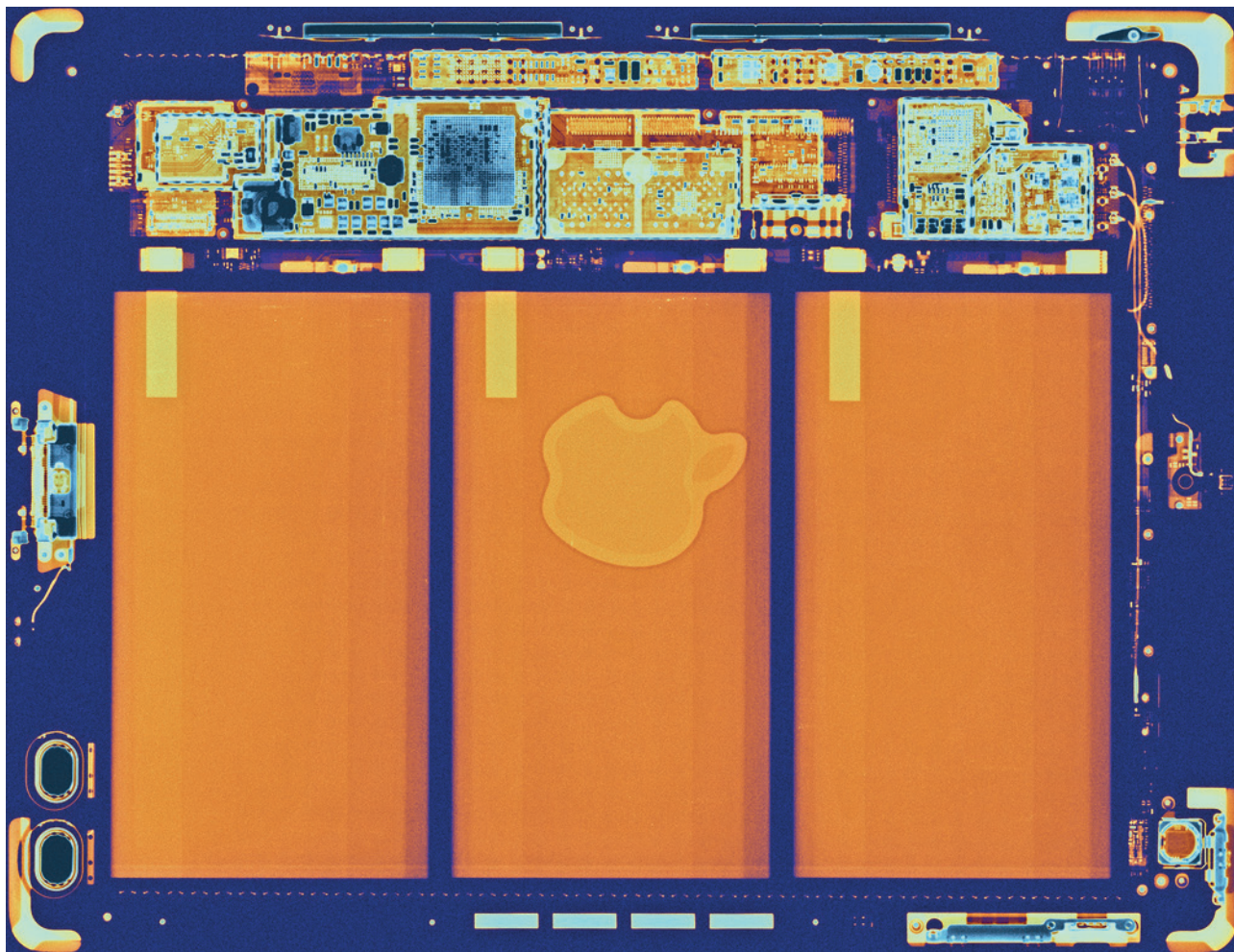


Photo © Pasięka/SPL-PHANTIE

Radiographie d'une tablette numérique iPad ® permettant de découvrir sa structure interne.

« Les appareils électroniques n'ayant en général pas vocation à être réparés, ils sont donc difficilement démontables (que dire des *i-pad*, dans lesquels la batterie au lithium est collée, et est, de ce fait, quasi indissociable de la coque aluminium ?). »

### L'intégration des cartes électroniques dans le produit final

La carte est fixée mécaniquement et est connectée au câblage électrique de l'appareil concerné (dans un écran plat, on dénombre plusieurs centaines de vis !).

Les appareils électroniques n'ayant en général pas vocation à être réparés, ils sont donc difficilement démontables (que dire des *i-pad*, dans lesquels la batterie au lithium est collée, et est, de ce fait, quasi indissociable de la coque aluminium ?).

Le poids des cartes électroniques dans un équipement varie considérablement. Il peut représenter 10 % du poids d'un écran plat, mais parfois représenter moins de 0,1 % du poids d'un appareil blanc. Une voiture moderne (dont le poids moyen est d'environ 1,2 tonne) contient près de 10 kilogrammes de cartes électroniques.

### La collecte et le démantèlement des cartes électroniques usagées

Le démantèlement consiste en général en une opération de broyage, voire en un simple démontage suivi d'un tri,

après quoi les ferrailles, l'aluminium, les plastiques, les batteries, les cartes électroniques sont séparés. L'opération n'est cependant pas parfaite : une partie des cartes est perdue et celles qui sont récupérées peuvent être polluées par des morceaux de l'appareil initial (notamment des plastiques), voire parfois par des corps étrangers.

### L'extraction des métaux

À ce stade, la composition chimique des cartes est donc très complexe et très variable.

Le traitement métallurgique des cartes électroniques est de ce fait très difficile. Les technologies actuelles ne résolvent que partiellement ce problème. Elles affichent une récupération insuffisante des métaux et, dans certains cas, elles peuvent avoir un impact environnemental négatif. La principale raison de cette situation tient à la composition des cartes électroniques, notamment à la présence dans celles-ci :

- de plastiques et de résines (très gênantes lorsque sont utilisés des fours de pyrométallurgie),

- de fibres de verre et d'aluminium (qui rendent les scories difficilement fusibles),
- d'halogènes (fortement oxydants et tendant à former des sels métalliques en se combinant avec les métaux que l'on voudrait extraire), tels que le brome et le chlore,
- de divers métaux antagonistes sur le plan métallurgique.

### Les séparations physiques

#### Broyage et séparation gravimétrique

Il est tentant d'essayer de s'affranchir des difficultés liées aux matières organiques et aux fibres de verre. Des broyages successifs et des séparations par densité permettent de récupérer une fraction polymétallique.

Les acteurs du Sud-est asiatique installent des capacités assurant ce type de traitement. La raison essentielle est d'ordre réglementaire. En effet, l'exportation de ces matières est interdite, si un prétraitement n'a pas été effectué au préalable.

Mais cette technologie très économique est handicapée par une récupération insuffisante des métaux (de l'ordre de 80 %) et par la production d'un déchet ultime polluant (la fraction légère) dans lequel se concentrent les résines phénoliques, les plastiques bromés et chlorés, les élec-

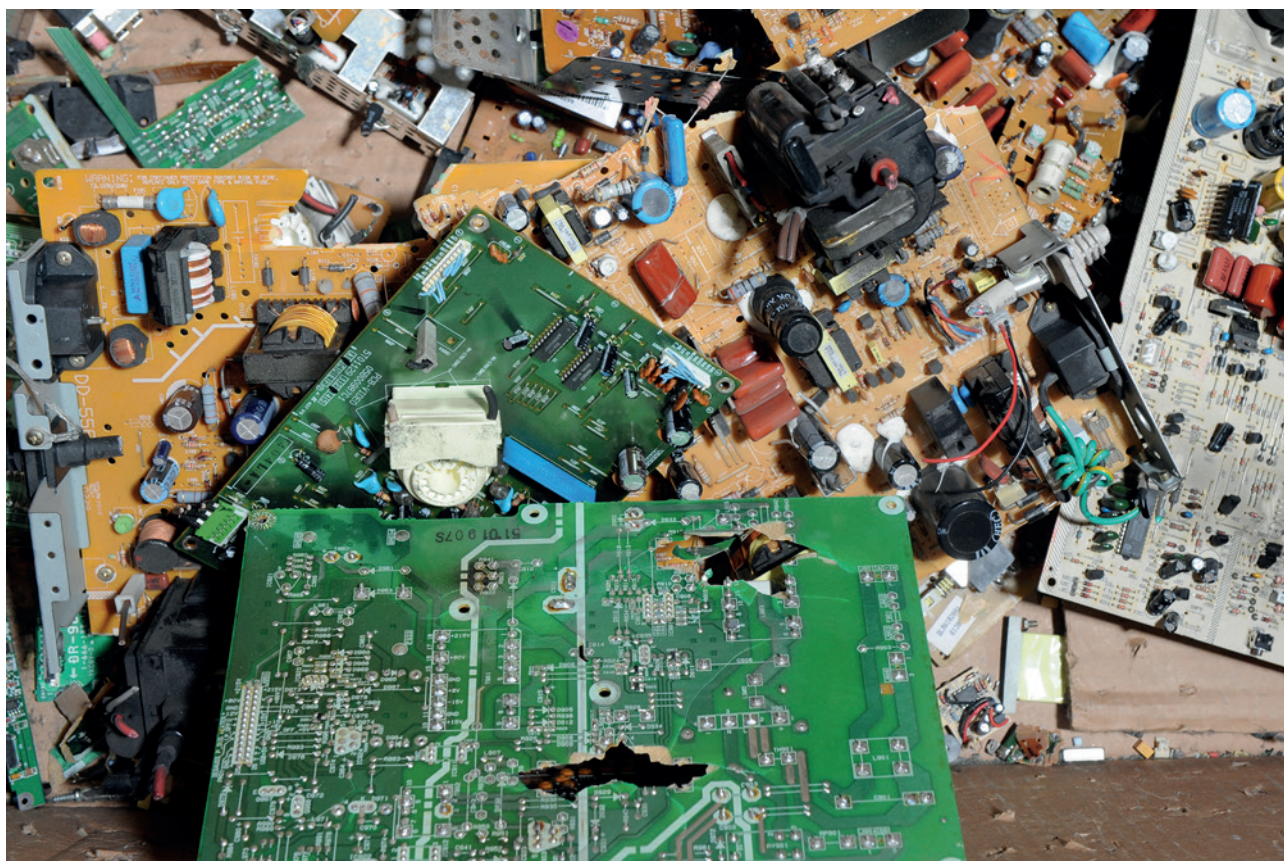
trolytes et un reste de métaux lourds. La fraction métallique peut alors être traitée plus facilement, bien qu'elle soit encore accompagnée de résine et de plastique (mais à un taux inférieur à 10 %). Des broyeurs et des appareils de séparation gravimétrique spécifiques aux cartes électroniques fabriqués en Chine sont même mis en vente sur Internet !

Héritée des techniques minières, la séparation mécanique fait l'objet de nombreuses recherches. En broyant la matière plus finement (moins de 100  $\mu$ ) de façon à libérer les métaux de la résine époxy, on améliore la teneur en métal (qui atteint alors 90 %).

Le traitement des résidus légers est un enjeu primordial sur le plan environnemental. Leur valorisation énergétique et la récupération par distillation du brome peuvent être des solutions possibles.

En France, la société Bigarren Bizzi conduit un projet de R&D sur ce sujet.

En Allemagne, la société Adamec a investi 15 millions d'euros (en 2010) dans une usine permettant ce type de valorisation, mais dont l'arrêt de l'activité est intervenu au bout de seulement trois ans. En effet, la quantité de polychlorobiphényles contenue dans la fraction légère des



Cartes électroniques usagées en attente de traitement sur le site de Tri RA (Tri Rhône-Alpes), société de traitement des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), Pont-Évêque (Isère), octobre 2012.

« Le démantèlement consiste en général en une opération de broyage, voire d'un simple démontage suivi d'un tri, après quoi les ferrailles, l'aluminium, les plastiques, les batteries, les cartes électroniques sont séparés. »

DEEE était incompatible avec les standards européens de mise en décharge et/ou d'incinération.

Enfin, quelques ateliers chinois utilisent actuellement cette technologie, n'étant pas soumis aux contraintes environnementales beaucoup plus strictes prévalant dans le monde occidental.

### Démontage et tri des composants

Pour s'affranchir du caractère antagoniste des métaux, un tri des composants électroniques peut s'avérer prometteur. Le principe consiste à dessouder les composants, puis à les trier. Cette opération peut être réalisée manuellement en trempant la carte dans un bain de plomb en fusion et en la secouant vigoureusement ! Cette opération est pratiquée en Chine. Les composants sont ensuite triés à la main (ce qui demande une certaine patience) ! C'est ainsi que les condensateurs au tantale sont récupérés à Hong Kong, avant d'être envoyés en Australie pour y être traités.

Le recours à l'hydrométallurgie pour dissoudre les soudures est plus sophistiqué. Plusieurs projets ont vu le jour, mais sans aboutir pour autant à une industrialisation (voir *infra* le paragraphe consacré à l'hydrométallurgie).

Des techniques de tri optique ont été envisagées, mais sans avoir jamais été mises en œuvre.

### La pyrolyse

La pyrolyse consiste à détruire les plastiques et les résines par évaporation et *cracking* thermique des vapeurs produites. L'avantage est d'obtenir une matière brute polymétallique beaucoup plus facile à traiter dans les fonderies de cuivre, et ce sans perte de métaux ni production de déchets ultimes. Les gaz sont produits en petite quantité, ils sont de ce fait faciles à traiter. La pyrolyse est donc un moyen qui permet d'améliorer les performances des fonderies de cuivre.

Terra Nova a développé ce procédé en installant en 2010 une unité de traitement d'une capacité de 30 kt/an dans le nord de la France pour un investissement inférieur à 20 millions d'euros. Le procédé est conduit à une température de 500°C, ce qui permet d'éviter la fusion des métaux et des fibres de verre.

La pyrolyse respecte donc les fibres de verre, mais en dépit de nombreux efforts de recherche, la société Terra Nova n'a encore jamais réussi à séparer de façon satisfaisante les fibres de verre des métaux.

En 2014 et 2015, les sociétés LS (en Corée) et GEM (en Chine) se sont équipées de four à pyrolyse utilisant une technologie inspirée de celle adoptée par Terra Nova.

Boliden (en Suède) a opté pour une pyrolyse à haute température (1 150°C). La réaction est dans ce cas très violente et peut aboutir à des instabilités dans le *process*. Cette voie engendre par ailleurs une scorie très pâteuse, ce qui ne permet pas d'aboutir à une bonne séparation. Cette mauvaise qualité de la scorie tient à la composition chimique des fibres de verre et à la présence d'aluminium. Un investissement de 140 M€ a été réalisé pour une ca-

pacité de traitement de 70 000 tonnes de DEEE par an.

Alternative à la pyrolyse, la solvolysé a été assez peu étudiée. Une thèse de doctorat soutenue à l'Université de Dijon est à ce jour la seule référence dont nous ayons connaissance. La difficulté de ce *process* réside dans la maîtrise des effluents liquides.

La société Panasonic a développé une technologie originale de pyrolyse fondée sur l'utilisation de granulés de dioxyde de titane portés à 500°C. Les cartes sont immergées dans ces granulés chauffés et brassées par des pales. Le dioxyde de titane étant un catalyseur d'oxydation, il n'y a pas de carbone résiduel. La carte ainsi débarassée de ses plastiques et de ses résines est alors séparée du dioxyde de titane par tamisage. Une installation permettant de traiter 500 tonnes par an a été construite en 2010. Mais, à ce stade, le procédé n'est pas viable économiquement, en raison d'une forte consommation de dioxyde de titane (un produit coûteux).

Un projet de traitement sous eau en condition supercritique (pression de 250 bars et température de 600°C) fait actuellement l'objet d'un programme de recherche mené par un *consortium* dirigé par la société TND et regroupant le BRGM, le CNRS et la société Separex. Ce projet prometteur au stade du laboratoire est lauréat de la phase 2 du concours mondial pour l'innovation et est en train de passer au stade de démonstrateur. L'avantage de cette technologie est qu'elle réduit en poudre les fibres de verre, rendant ainsi la phase suivante, celle de la séparation, beaucoup plus performante. Un rendement métal de 98 % est ainsi atteint.

### La pyrométallurgie

Le métal le plus présent dans les cartes électroniques est le cuivre. Les fondeurs de cuivre ont donc été logiquement les premiers à traiter des cartes électroniques, et ce depuis plus de 20 ans.

Neuf fonderies dans le monde se sont équipées pour pouvoir traiter de façon satisfaisante sur le plan environnemental cette nouvelle matière première (quatre au Japon, trois en Europe, une au Canada, et une autre en Corée).

Le processus technologique d'une fonderie de cuivre comporte deux étapes principales :

- une fusion à une température de l'ordre de 1 100°C, qui produit des gaz, une scorie et un cuivre impur (elle peut être éventuellement suivie d'une étape d'oxydation à chaud permettant d'améliorer la pureté du cuivre),
- un raffinage par électrolyse qui permet de produire, d'un côté, des cathodes de cuivre pur et, de l'autre, des boues contenant les métaux précieux.

Cette technologie a été inventée afin de traiter des minerais naturels essentiellement constitués de sulfures de cuivre. L'adaptation nécessaire au traitement des cartes électroniques est coûteuse en investissement et requiert une grande expertise métallurgique. L'investissement d'adaptation par tonne de matière traitée est de l'ordre de 2 à 5 000 euros par an (Natureo Finance).

Par ailleurs, les gaz et l'énergie résultant de la présence de plastiques et de résines dans les cartes électroniques limitent à 10 % de l'entrant la proportion de cartes que peut traiter un four. Au-delà de cette valeur, le four devient instable. Les métaux rares sont donc dilués dans un flux de matière important et sont, par conséquent, difficiles à récupérer. Alors que le cuivre et les métaux précieux sont très bien récupérés (à hauteur de 98 %), la rigidité du procédé ne permet pas toujours de récupérer les « petits métaux », comme l'étain, le nickel ou le tantale.

La pyrométallurgie ne permet pas à ce jour de traiter exclusivement des cartes électroniques. Outre les problèmes liés à la présence de produits organiques, le contenu en aluminium, en céramique et en fibres de verre des cartes conduit à des scories difficilement fusibles. Afin d'obtenir une scorie fluide en traitant exclusivement des cartes, il faut en effet atteindre une température supérieure à 1 500°C. La société Scanarc (en Suède) a réalisé des essais, mais sans atteindre un résultat satisfaisant à ce stade.

La société Morphosis (au Havre) développe un programme de R&D utilisant la technologie plasma pour traiter directement et exclusivement des cartes électroniques. Ce projet a été lauréat du concours mondial pour l'innovation (phase 2).

## L'hydrométallurgie

### L'acid process

Largement utilisée en Inde, en Chine et de façon plus sporadique en Afrique en raison de son faible coût d'investissement, la dissolution de l'or présent dans les contacts des cartes électroniques permet de traiter à petite échelle et dans des conditions très médiocres lesdites cartes. Plusieurs variantes techniques sont utilisées : cyanuration, attaque à l'eau régale, utilisation du mercure. La récupération des métaux n'excède pas 60 % et s'opère dans des conditions environnementales et sanitaires désastreuses. Toutefois, mieux organisé, ce procédé pourrait permettre de garder dans les pays d'origine une partie significative de la valeur des cartes, tout en évitant les graves problèmes sanitaires et environnementaux qu'elle génère.

### La R&D en hydrométallurgie

Peut-on améliorer ce traitement par les acides, l'« acid process » ? De nombreux essais d'hydrométallurgie directe ont été tentés au cours des quinze dernières années. Toutes ces tentatives se sont heurtées à la production de déchets ultimes en quantités considérables et à la nécessité d'utiliser de grosses quantités de réactifs. Si la récupération des métaux est théoriquement excellente, l'impact environnemental de ces techniques les disqualifie totalement à ce jour.

Les premiers travaux ont été réalisés en 2000 par une équipe de scientifiques anglais dans le cadre d'un programme (d'une durée de cinq ans) conduit conjointement par Cambridge et par The London Imperial College. La technologie utilisait l'acide fluoroborique pour dissoudre les soudures étain-plomb et libérer ainsi les composants électroniques de leur support.

L'idée était de pouvoir recycler certains de ces composants. Cependant, leur obsolescence rapide faisait que la rentabilité de ce procédé était improbable. La deuxième étape consistait à utiliser l'eau régale (un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique) pour extraire les métaux précieux. Mais la présence d'aluminium et de fer entraînait une consommation d'acide excessive et une production très importante de résidus ultimes. Enfin, le palladium et le tantale étaient mal récupérés. Le programme a donc été abandonné.

Un projet très voisin a été conduit par la société italienne Engitec aboutissant à la construction d'une usine pilote en 2008. Mais ce projet a lui aussi été abandonné.

La société Managem (au Maroc) connue pour son expertise en hydrométallurgie a tenté une approche fondée sur l'acide sulfurique afin d'extraire le cuivre en premier, puis les autres métaux. Là encore, le projet n'a pas abouti.

En Angleterre, Itrimex (en partenariat avec Ultromex) conduit des essais de récupération de l'étain des cartes électroniques en utilisant l'acide fluoroborique ou l'acide fluorosilicique (ce programme est financé à hauteur de 550 000 £).

ATMI (aux États-Unis) a développé un procédé comparable à celui de Cambridge et a construit une unité pilote, qu'elle cherche à commercialiser.

Terra Nova, dans le cadre du projet SISENVA, a exploré les procédés hydrométallurgiques permettant de récupérer l'ensemble des métaux à partir de la matière issue de la pyrolyse.

Enfin, un nouveau programme de recherche a été lancé en 2015 au Royaume-Uni, il est doté d'un financement de 500 k£.

## Quelques verrous technologiques

**Le brome** : cet élément présent dans les cartes électroniques se retrouve dans les plastiques bromés composant une grande partie des coques des appareils électriques et électroniques. Le brome est un halogène gênant pour les métallurgies classiques. Au-delà de l'enjeu environnemental du contrôle des émissions, la question de sa récupération et de son recyclage dans des conditions rentables est posée.

**L'énergie** : les cartes électroniques contiennent une portion importante de plastiques et de résines, qui sont combustibles : un des enjeux est l'utilisation intelligente de cette énergie.

**Le tantale, l'étain** : classé métal stratégique, le tantale est actuellement perdu lors du recyclage des cartes électroniques. La récupération économique de l'étain est également un des défis technologiques qui doivent être relevés.

## Conclusion

Les cartes électroniques sont un exemple de mine urbaine riche dont l'exploitation présente un potentiel de progrès important nécessitant néanmoins un effort de R&D significatif et qui est susceptible de déboucher à terme sur de nouvelles formes d'industries génératrices d'emplois et de valeur.