

(12) BREVET D'INVENTION

(11) N° de publication : **MA 43484 B1** (51) Cl. internationale : **G01N 1/00**

(43) Date de publication :
28.10.2020

(21) N° Dépôt :
43484

(22) Date de Dépôt :
16.10.2018

(71) Demandeur(s) :
UNIVERSITE HASSAN II de Casablanca, 19, Rue Tarik Bnou Ziad, Mers Sultan, BP 9167, CASABLANCA (MA)

(72) Inventeur(s) :
DRISSI RHITTA ; Azzi Mohamed ; MOKHLIS HICHAM

(74) Mandataire :
NAHID HANANE

(54) Titre : **Procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques en solution de glycine**

(57) Abrégé : On propose un nouveau procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), en particulier à partir des cartes de circuits imprimés (CCI), en utilisant une solution de glycine comme agent de lixiviation du cuivre. Le procédé est caractérisé par la succession des étapes suivantes : démontage manuel des CCI, pulvérisation des CCI, tamisage de la poudre des CCI, lixiviation sélective du cuivre à partir de la poudre des CCI, filtration, récupération du cuivre par électrodéposition. L'invention permet de récupérer de façon sélective particulièrement économique, écologique et efficace, plus de 94% du cuivre contenu dans les déchets des CCI.

RESUME/ABSTRACT

On propose un nouveau procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE), en particulier à partir des cartes de circuits imprimés (CCI), en utilisant une solution de glycine comme agent de lixiviation du cuivre. Le procédé est caractérisé par la succession des étapes suivantes : démontage manuel des CCI, pulvérisation des CCI, tamisage de la poudre des CCI, lixiviation sélective du cuivre à partir de la poudre des CCI, filtration, récupération du cuivre par électrodéposition. L'invention permet de récupérer de façon sélective particulièrement économique, écologique et efficace, plus de 94% du cuivre contenu dans les déchets des CCI.

CONNAISSANCE SUR LE MARCHÉ, LA CONCURRENCE ET AVANTAGE ECONOMIQUE DE L'INVENTION

Selon le dernier rapport de l'Université des Nations Unies (UNU) publié en 2017 [4], le Maroc a produit 127 milles tonnes de DEEE en 2016, soit une moyenne de 3,7 Kg de DEEE générés par habitant. Selon le même rapport et jusqu'à la date de publication de ce dernier, il n'y a pas de réglementation nationale en vigueur au Maroc concernant les DEEE.

Les DEEE doivent être théoriquement traités selon la Convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontaliers de déchets dangereux et de leur élimination, entrée en vigueur en 1992. Bien que le Maroc ait adhéré à ce texte en 1995, actuellement, il n'existe pas de législation spécifique aux DEEE. Depuis, la loi marocaine 28-00 relative à la gestion et à l'élimination des déchets a été adoptée. Mais malheureusement elle ne comporte aucune disposition spécifique quant au traitement des DEEE.

Au Maroc actuellement 90% des activités de collecte de la ferraille des DEEE sont en général assumées par le secteur informel. Certains récupérateurs utilisent des méthodes qui ne respectent pas l'environnement et les normes mondiales, comme l'incinération des DEEE pour récupérer le cuivre [30]. Une grande partie de ces métaux collectés est exportée vers des fonderies étrangères, tandis que l'industrie métallurgique locale a besoin d'importer des matières premières coûteuses [31]. Le Maroc exporte en grande quantité le cuivre et ses ouvrages sous forme de déchets métalliques. A titre d'exemple, et d'après les statistiques avancées par l'office des changes, le Maroc a exporté en 2014 environ 27 000 tonnes de déchets de cuivre, tandis qu'il a importé la même année environ 62 000 tonnes de cuivre et d'ouvrages en cuivre d'Europe et d'Asie avec des dépenses très importantes qui s'élèvent à environ 4 milliards de Dirhams. Si nous comparons ces chiffres, nous constatons que la quantité du cuivre importée dépasse largement celle exportée. L'achat de cuivre pour l'industrie pèse donc lourd sur la balance économique du pays. Il est donc très intéressant de traiter et valoriser les DEEE notamment pour récupérer le cuivre que le Maroc utilise beaucoup ce qui lui permettrait d'améliorer son économie et de diminuer les frais d'achat de ce métal.

Le domaine du recyclage des cartes de circuits imprimés a connu l'apparition de nombreuses technologies qui ont été développées et examinées par la communauté scientifique. Depuis les années 1990 plusieurs brevets internationaux traitant du recyclage des CCI ont vu le jour [32]. Deux types de procédés destinés à l'extraction des métaux à partir des CCI sont utilisés dans les brevets: la voie hydrométallurgique, y compris l'exploitation des méthodes biologiques, et la méthode pyrométallurgique. En général le recyclage des CCI commence par un traitement préalable par des processus physiques et manuels destiné à retirer certains composants électroniques et pièces lourdes réutilisables. Les opérations physico-mécaniques pour la réduction de la taille des CCI, suivies de la séparation des particules, sont souvent une condition préalable pour d'autres traitements. Après le procédé principal

destiné à l'extraction des métaux ; d'autres opérations de séparation et de purification sont ensuite réalisées afin de récupérer les éléments intéressants, qui est le cuivre dans la majorité des cas.

Dans les brevets qui se basent sur les procédés hydrométallurgiques, la solubilisation des métaux (lixiviation) peut être réalisée en utilisant des réactifs acides, des réactifs basiques, des agents oxydants et en exploitant également le métabolisme des micro-organismes (biolixiviation). La plupart des brevets disponibles utilisent les acides comme milieu de lixiviation. A titre d'exemple les brevets TW200418731, TW200418732, US2006191376 et WO2004096711 suggèrent l'utilisation de l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et l'acide oxalique pour solubiliser le cuivre. L'acide sulfurique est utilisé dans le brevet CN102071312 pour extraire le cuivre. Dans les brevets TW201429573, CN202492580, US2007169330 et KR20070077114, une solution d'acide fort est utilisée pour dissoudre le cuivre des déchets des CCI. Seuls quelques brevets sont basés sur l'utilisation de composés basiques pour la lixiviation des métaux. Dans le brevet CN102011008, de l'ammoniac 5 - 12M et du peroxyde d'hydrogène 25-30% sont utilisés pour solubiliser le cuivre. Un agent complexant (par exemple l'éthylènediamine, l'EDTA) et un agent oxydant (peroxyde d'hydrogène, hypochlorite de sodium ou chlorure de potassium) peuvent être utilisés pour extraire l'argent des CCI broyés (CN104988317). Selon le brevet CN102747229, la lixiviation au peroxyde d'hydrogène à 30% permet la solubilisation du plomb, de l'étain et du zinc à partir des CCI, suivie d'une lixiviation au sulfure de sodium pour mettre en solution de l'antimoine, du cuivre et des métaux précieux.

La présente invention a pour objectif de proposer un procédé de récupération sélective du cuivre à partir des cartes de circuits imprimés en utilisant une solution de glycine comme milieu de lixiviation. Ce procédé présente plusieurs avantages par rapport aux autres :

a) Le milieu de lixiviation utilisé est la glycine. La glycine est le plus simple des acides aminés et elle est parmi les moins chers en plus d'être disponible dans le commerce. Elle a un certain nombre de propriétés chimiques et physiques attrayantes.

b) La glycine a un certain nombre d'avantages par rapport à d'autres lixiviants du cuivre. Il s'agit d'un réactif écologiquement stable, non toxique et pas trop volatile.

c) la glycine possède une grande sélectivité vis-à-vis du cuivre ce qui permet une dissolution sélective du cuivre à partir de la poudre des CCI sans nécessiter par la suite un processus de séparation compliqué comme c'est le cas pour plusieurs procédés de récupération des métaux à partir des DEEE.

d) la lixiviation du cuivre par ce procédé se fait à température ambiante et ne nécessite aucun chauffage. Ce qui permet de réduire considérablement le coût de ce procédé par rapport aux méthodes pyrométallurgiques qui sont énergétivores et coûteuses.

e) l'utilisation de la glycine dans ce procédé permet la lixiviation sélective du cuivre contenu dans la poudre des CCl. Le pourcentage de cuivre qui passe en solution est de l'ordre d'environ 94% d'ions Cu (II).

f) la récupération du cuivre par électrodéposition à partir du filtrat de la lixiviation permet l'obtention d'une poudre de cuivre pure. Le cuivre récupéré est convenable pour une utilisation industrielle.

BIBLIOGRAPHIE ET REFERENCES

- [1] M. Bigum, L. Brogaard, and T. H. Christensen, "Metal recovery from high-grade WEEE: a life cycle assessment.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 207–208, pp. 8–14, Mar. 2012.
- [2] J. Cui and L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 158, no. 2–3, pp. 228–56, Oct. 2008.
- [3] P. Kiddee, R. Naidu, and M. H. Wong, "Electronic waste management approaches: An overview," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 5, pp. 1237–1250, 2013.
- [4] C.P. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr, P. Stegmann, "The Global E-waste Monitor – 2017.," *United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.*
- [5] A. Chollot, C. Rodriguez, B. Courtois, G. Dornier, "Le point des connaissances sur les déchets d'équipements électriques et électroniques.," *Institut National de Recherche et de Sécurité pour la prévention des accidents du travail et des maladies professionnelles (INRS).*, Point des connaissances, ED 5029, mars 2015.
- [6] M. Goosey and R. Kellner, "Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs)," *Circuit World*, vol. 29, no. 3, pp. 33–37, Sep. 2003.
- [7] T. Oishi, K. Koyama, S. Alam, M. Tanaka, and J.-C. Lee, "Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions," *Hydrometallurgy*, vol. 89, no. 1–2, pp. 82–88, 2007.
- [8] C. Guo, H. Wang, W. Liang, J. Fu, and X. Yi, "Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB).," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 9–10, pp. 2161–6, Jan. 2011.
- [9] C. Duan, X. Wen, C. Shi, Y. Zhao, B. Wen, and Y. He, "Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 478–82, Jul. 2009.
- [10] X. Yang, L. Sun, J. Xiang, S. Hu, and S. Su, "Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 2, pp. 462–473, Feb. 2013.
- [11] T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, a. Miskufova, F. Kukurugya, and Z. Takacova, "Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment," *J. Hazard. Mater.*, vol. 183, no. 1–3, pp. 866–873, 2010.
- [12] M. K. Jha, A. Kumari, P. K. Choubey, J. Lee, V. Kumar, and J. Jeong, "Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs)," *Hydrometallurgy*, vol. 121–124, pp. 28–34, Jun. 2012.
- [13] E. Kim, M. Kim, J. Lee, and B. D. Pandey, "Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 198, pp. 206–15, Dec. 2011.
- [14] N. Zhu, Y. Xiang, T. Zhang, P. Wu, Z. Dang, P. Li, and J. Wu, "Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 2, pp. 614–9, Aug. 2011.
- [15] T. Yang, Z. Xu, J. Wen, and L. Yang, "Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*," *Hydrometallurgy*, vol. 97, no. 1–2, pp. 29–32, Jun. 2009.
- [16] F.-R. Xiu, Y. Qi, and F.-S. Zhang, "Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process.," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 5, pp. 1251–7,

May 2013.

- [17] Y. Zhang, S. Liu, H. Xie, X. Zeng, and J. Li, "Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 16, pp. 560–568, 2012.
- [18] Y. Zhou and K. Qiu, "A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards.," *J. Hazard. Mater.*, vol. 175, no. 1–3, pp. 823–8, Mar. 2010.
- [19] J. A. Gonzalez, J. B. Rivarola, and M. D. C. Ruiz, "Kinetics of chlorination of tantalum pentoxide in mixture with sucrose carbon by chlorine gas," *Metall. Mater. Trans. B-Process Metall. Mater. Process. Sci.*, vol. 35, no. 3, pp. 439–448, 2004.
- [20] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici, and H. Deveci, "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling," *Miner. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 28–37, Jan. 2012.
- [21] J. Li, H. Duan, K. Yu, L. Liu, and S. Wang, "Characteristic of low-temperature pyrolysis of printed circuit boards subjected to various atmosphere," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 11, pp. 810–815, Sep. 2010.
- [22] B. Büyükbay, N. Ciliz, G. E. Goren, and A. Mammadov, "Cleaner production application as a sustainable production strategy, in a Turkish Printed Circuit Board Plant," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 54, no. 10, pp. 744–751, Aug. 2010.
- [23] P. Singhal, "Integrated Product Policy Pilot Project Stage I Final Report : Life Cycle Environmental Issues of Mobile Phones," *Nokia: Espoo*, vol. 358, no. April, p. 81, 2005.
- [24] I. Masavetas, a Moutsatsou, E. Nikolaou, S. Spanou, E. a Pavlatou, and N. Spyrellis, "Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition," *Glob. NEST*, vol. 11, no. 2, pp. 241–247, 2009.
- [25] V. R and C. K, "Studies on Metal (Cu and Sn) Extraction from the Discarded Printed Circuit Board by Using Inorganic Acids as Solvents," *J. Chem. Eng. Process Technol.*, vol. 4, no. 2, pp. 2–4, 2013.
- [26] K. Koyama, M. Tanaka, and J. Lee, "Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 7, pp. 1788–1792, 2006.
- [27] K. Koyama, M. Tanaka, Y. Miyasaka, and J. Lee, "Electrolytic Copper Deposition from Ammoniacal Alkaline Solution Containing Cu(I)," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 8, pp. 2076–2080, 2006.
- [28] Y. Xiao, Y. Yang, J. van den Berg, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser, and D. Bol, "Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products," *Hydrometallurgy*, vol. 140, pp. 128–134, Nov. 2013.
- [29] Z. H. I. Sun, Y. Xiao, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser, and Y. Yang, "Selective copper recovery from complex mixtures of end-of-life electronic products with ammonia-based solution," *Hydrometallurgy*, vol. 152, pp. 91–99, Feb. 2015.
- [30] S. Eddine, L. Cmp, and D. R. Empa, "Rapport technique de l' état des lieux de la gestion des e-déchets au Maroc," 2008.
- [31] S. E. Laissaoui and D. Rochat, "MOROCCO : E-WASTE COUNTRY ASSESSMENT (2008)," no. October, pp. 521–527, 2008.
- [32] L. Rocchetti, A. Amato, and F. Beolchini, "Printed circuit board recycling: A patent review," *J. Clean. Prod.*, vol. 178, pp. 814–832, 2018.

Procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques en solution de glycine.

MOKHLIS Hicham, DRISSI Rhitta, AZZI Mohamed

DESCRIPTION

1. Domaine technique de l'invention

La présente invention concerne un procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques (D3E ou DEEE), en utilisant une solution de glycine comme agent de lixiviation du cuivre.

Ces déchets peuvent comprendre des cartes de circuits imprimés (CCI) recueillies à partir d'ordinateurs obsolètes, des cartes de circuits imprimés recueillies à partir de téléphones portables obsolètes et tous autres circuits imprimés de composants électroniques.

2. Etat de la technique

Les DEEE sont considérés comme l'un des types de déchets solides à plus forte croissance dans le monde avec une augmentation annuelle de 3 à 5% [1][2][3]. D'après le dernier rapport alarmant de l'Université des Nations Unies (ONU) publié en 2017 [4], la production de ces déchets a atteint un nouveau record mondial historique avec 44,7 millions de tonnes jetées en 2016. Le cap des 50 millions devrait être dépassé en 2018. Seulement 20% de ces déchets ont été recyclés convenablement dans le cadre d'une filière nationale réglementée. D'après le même rapport, le Maroc a produit 127 milles tonnes de DEEE en 2016. Ces déchets représentent une vraie menace pour l'homme et l'environnement. En effet ils contiennent des métaux lourds tels que le mercure, le plomb, le cadmium, etc. ainsi que des retardateurs de flammes. Or ces substances sont classées par la Commission des Communautés Européennes comme des substances cancérigènes, mutagènes ou toxiques [5], qui sont responsables de la pollution de l'air, des eaux et des sols, surtout lorsqu'ils ne sont pas correctement traités. Mais en même temps, les DEEE contiennent des métaux tels que l'or, l'argent, le cuivre, et représentent donc une précieuse source de métaux précieux. Le rapport de l'ONU estime la valeur de l'ensemble de ces déchets à 55 milliards d'euros. Donc en prenant en considération tout ce qui a été dit, on arrive à conclure que la récupération des métaux à partir des DEEE représente un enjeu d'une importance vitale, non seulement d'un point de vue environnemental mais aussi d'un point de vue économique.

Parmi les DEEE les plus utiles à traiter, on trouve les cartes de circuits imprimés (CCI) qui représentent l'élément essentiel de presque tous les équipements électriques et

électroniques et en particulier les CCI des ordinateurs qui représentent en moyenne 13% du poids de l'unité centrale d'un ordinateur de bureau. Les CCI sont constituées par des non-métaux notamment des matières plastiques, des fibres de verre et des céramiques avec un pourcentage de l'ordre de 70%, et des métaux tels que le cuivre, le nickel, l'or et l'étain pour les 30% restant. [6]

Bien que la composition des CCI varie en fonction de leur âge, leur origine et leur fabricant, le cuivre reste l'un des métaux qui possède le plus grand pourcentage dans les CCI avec une valeur variant entre généralement 10 et 30 % de Cu. [7]

Il existe plusieurs méthodes pour la récupération des métaux à partir des CCI, telles que la séparation physique et mécanique[8][9], les méthodes pyrométallurgiques [10][11], les méthodes hydrométallurgiques [12][13], les méthodes bio- hydrométallurgiques [14][15], ainsi que d'autres méthodes [16][17][18].

Les méthodes pyrométallurgiques se sont avérées être plus efficaces pour l'extraction de métaux, tels que Ti, Zr, Nb, Ta, Mo [19], mais elles présentent des inconvénients comme la génération de polluants de l'air à cause des retardateurs de flamme halogénés utilisés dans les CCI, ce qui conduit à la formation des dioxines et des furannes, aussi ces méthodes sont énergétivores et coûteuses [2][12][20][21]. Les procédés hydrométallurgiques, eux, sont efficaces pour la récupération des métaux à partir des CCI, mais la consommation des agents de lixiviation, généralement des acides ou des bases est élevée, générant par conséquent de grandes quantités d'eaux usées qui doivent être traitées pour la réutilisation ou le rejet dans l'environnement. Cependant ces procédés présentent beaucoup d'avantages, tels que des coûts d'investissement relativement faibles et un faible impact environnemental par rapport aux procédés pyrométallurgiques. [12][20][22]

Cependant dans le cas spécifique de la récupération du Cuivre, le défi est très grand à cause de l'hétérogénéité des matériaux utilisés dans le processus de fabrication des équipements électriques et électroniques (EEE). En fait La complexité est une caractéristique commune à tous les EEE, à titre d'exemple un ordinateur fixe d'une trentaine de kilos est conçu avec trente matériaux différents tels que des plastiques, de l'aluminium, du plomb, de l'or, du cuivre, du baryum, du nickel, du zinc, du fer, de l'argent, etc. Par exemple dans un simple téléphone portable, il peut y avoir entre 500 et 1000 substances. [23]

Donc Le choix de la solution lixiviante est primordial. La dissolution doit être la plus sélective possible c'est à dire que la solution doit dissoudre les éléments valorisables mais être consommée le moins possible par les éléments inintéressants.

Parmi les solutions de lixiviation les plus utilisées, on trouve des acides inorganiques tels que HCl, H₂SO₄ et HNO₃. Ces acides permettent l'extraction du Cu à partir des CCI avec des pourcentages élevés [24][25], mais le processus de séparation devient compliqué lorsqu'il s'agit d'un mélange de métaux, comme dans le cas des CCI, à cause de la mauvaise sélectivité des acides inorganiques.

Le milieu ammoniacal a également été utilisé car il est plus sélectif vis-à-vis du cuivre et ne nécessite pas de pré-séparation et d'élimination des autres espèces [7][26][27][28][29]. Cependant malgré sa grande sélectivité vis-à-vis du cuivre, l'utilisation du milieu ammoniacal comme complexant présente un certain nombre d'inconvénients liés essentiellement à sa volatilité et sa toxicité.

Il fallait donc chercher un autre milieu complexant du cuivre, non volatil et susceptible de jouer le même rôle sélectif que l'ammoniaque dans les solutions de lixiviation.

Description de l'invention

La présente invention a pour objectif de proposer un procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques (D3E ou DEEE), en utilisant une solution de glycine comme agent de lixiviation du cuivre. Ce procédé est caractérisé en ce qu'il comprend la succession des étapes suivantes (schématisé par la figure 1):

a) une étape de démontage manuel des cartes de circuits imprimés (CCI) recueillies à partir d'ordinateurs obsolètes dans le but de retirer certains composants électroniques et pièces lourdes réutilisables, tels que les dissipateurs de chaleur et les condensateurs, ainsi que les microprocesseurs, les slots et les différents connecteurs.

b) une étape de pulvérisation des CCI démontées, qui permet l'obtention d'une poudre la plus fine possible dans le but d'optimiser la lixiviation du cuivre.

c) une étape de tamisage qui permet l'obtention d'une poudre de granulométrie inférieure à 500 μm .

d) un mélange de la poudre des CCI avec une solution de glycine pour former une suspension qu'on laisse agiter pendant environ une semaine, ce qui provoque la lixiviation du cuivre contenu dans la poudre des CCI, c'est-à-dire le passage du cuivre métallique $\text{Cu}(0)$ en solution sous forme de $\text{Cu}(\text{gly})_2$ (complexe formé entre la glycine et les ions Cu^{2+}) grâce à la grande sélectivité que présente la glycine vis-à-vis du cuivre. A la fin de la lixiviation, on obtient une solution bleue foncée caractéristique du complexe $\text{Cu}(\text{gly})_2$. Le passage du cuivre métallique $\text{Cu}(0)$ en ions cuivriques Cu^{2+} se fait en deux étapes. Premièrement, le processus de pulvérisation permet l'obtention d'une poudre de particules très fines ce qui favorise le contact des particules avec l'air, et provoque ainsi l'oxydation d'une partie du cuivre métallique en ions cuivriques grâce à l'oxygène de l'air. Dans un second temps, le processus d'agitation de la suspension à l'air libre favorise aussi l'oxydation du cuivre métallique qui reste en solution. Par la suite et grâce à la grande sélectivité de la glycine vis-à-vis des ions Cu^{2+} , on aura la formation d'un complexe métallique très stable, il s'agit de $\text{Cu}(\text{gly})_2$. Ainsi, à la fin du processus de lixiviation on obtient une suspension formée d'une partie liquide saturée avec les ions métalliques Cu^{2+} sous forme du complexe $\text{Cu}(\text{gly})_2$ et d'une partie solide (pâte) sous forme d'un mélange complexe constitué par le reste des composants des CCI.

e) une étape de filtration simple qui permet la séparation entre la phase solide (pâte) qui pourra subir un autre processus de valorisation et la phase liquide qui contient les ions Cu^{2+} en solution.

f) une étape d'électrolyse du filtrat qui permet l'électrodéposition du cuivre métallique sur des électrodes en acier inoxydable. La poudre de cuivre obtenue est pure et est donc directement convenable pour une utilisation industrielle.

Description des figures

La Figure 1 schématise la succession des étapes du procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets des cartes de circuits imprimés.

La figure 2 représente un tracé de voltampérométrie cyclique du filtrat issu de la lixiviation de la poudre des CCI. Le tracé met en évidence deux pics cathodiques relatifs à la réduction des ions Cu(II) et un seul pic anodique relatif à l'oxydation du cuivre métallique. L'allure de ce voltampérogramme est exactement similaire à celui d'une solution synthétique d'ions Cu(II) en milieu de glycine ce qui confirme que la lixiviation du cuivre à partir des déchets des CCI se fait d'une manière sélective.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets des cartes de circuits imprimés, en utilisant la glycine comme milieu de lixiviation, caractérisé en ce qu'il comprend la succession des étapes suivantes :

a) Démontage manuel des cartes de circuits imprimés pour retirer certains composants électroniques et pièces lourdes réutilisables.

b) Pulvérisation des cartes de circuits imprimés obtenues selon l'étape a).

c) Tamisage de la poudre obtenue selon l'étape b).

d) Mise en solution de la poudre (lixiviation).

e) Agitation de la solution

f) Filtration de la solution

g) Electrodeposition du cuivre à partir du filtrat.

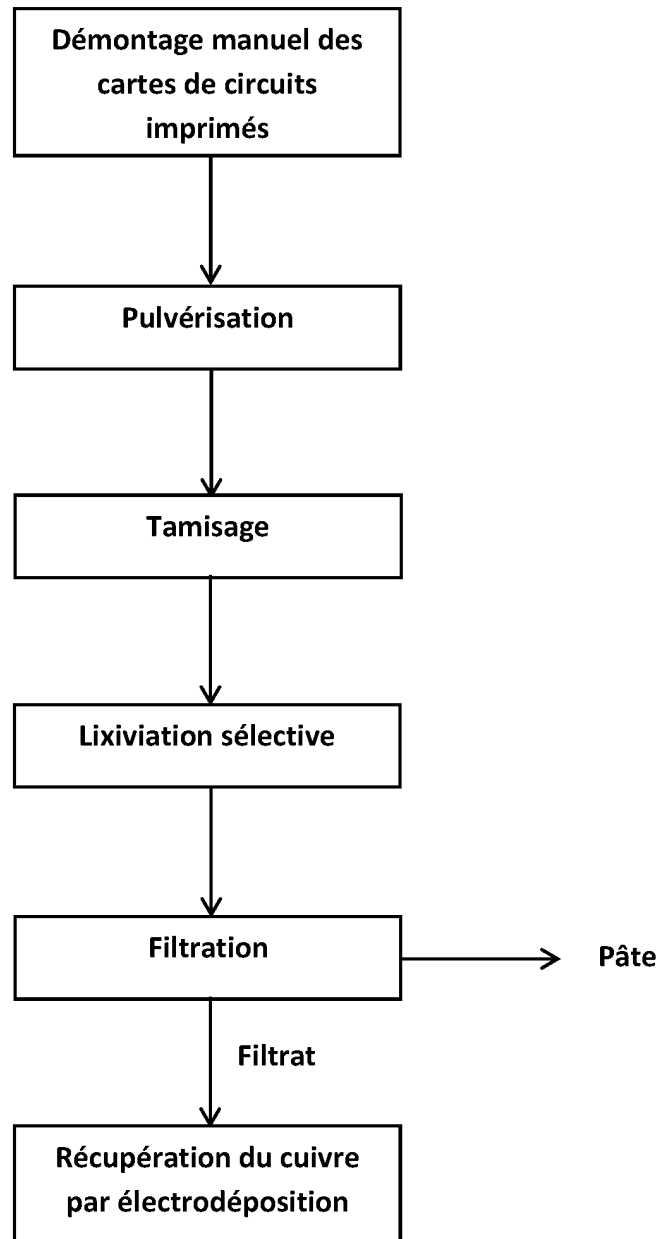
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé à ce que la granulométrie de la poudre obtenue est inférieure à 500 μm .

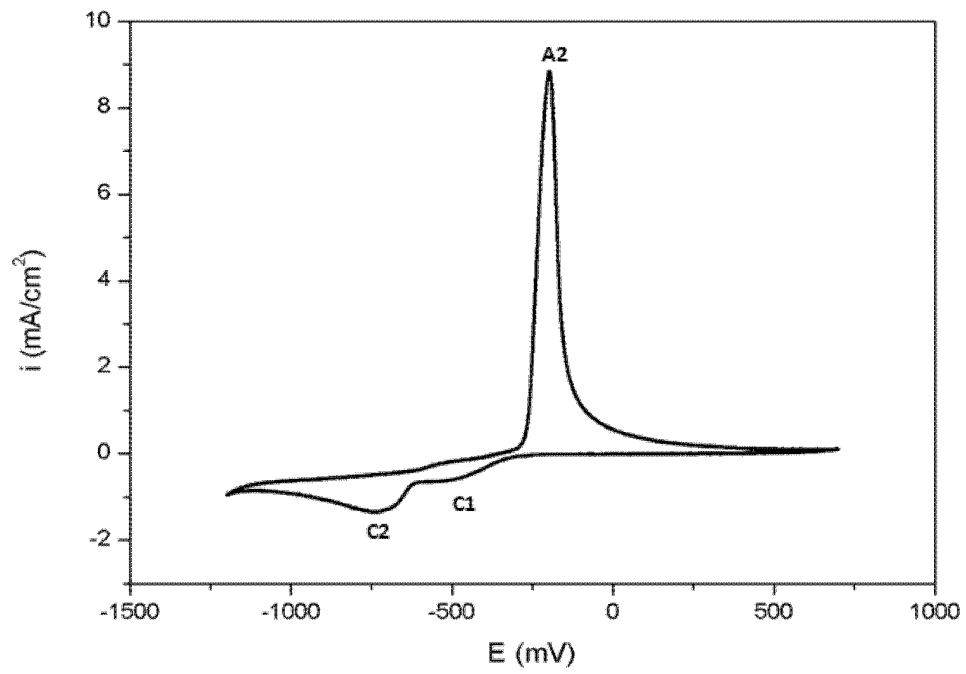
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé à ce que la lixiviation se fait en milieu glycine 1M, carbonate de sodium 1M.

4. Procédé selon les revendications 1, 2 et 3, caractérisé à ce que la lixiviation se fait à température ambiante.

PLANCHE DESSIN

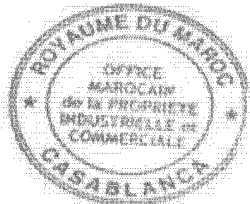
1/2





RAPPORT DE RECHERCHE DEFINITIF AVEC OPINION SUR LA BREVETABILITE

Établi conformément à l'article 43.2 de la loi 17-97 relative à la protection de la propriété industrielle telle que modifiée et complétée par la loi 23-13

Renseignements relatifs à la demande	
N° de la demande : 43484	Date de dépôt : 16/10/2018 ;
Déposant : UNIVERSITE HASSAN II de Casablanca	
Intitulé de l'invention : Procédé de récupération sélective du cuivre à partir des déchets d'équipements électriques et électroniques en solution de glycine	
Classement de l'objet de la demande :	
CIB : G 01N 1/00 CPC :	
Le présent rapport contient des indications relatives aux éléments suivants :	
Partie 1 : Considérations générales	
<input checked="" type="checkbox"/> Cadre 1 : Base du présent rapport <input type="checkbox"/> Cadre 2 : Priorité	
Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité	
<input type="checkbox"/> Cadre 3 : Remarques de clarté <input type="checkbox"/> Cadre 4 : Observations à propos de revendications modifiées qui s'étendent au-delà du contenu de la demande telle qu'initialement déposée <input type="checkbox"/> Cadre 5 : Défaut d'unité d'invention <input type="checkbox"/> Cadre 6 : Observations à propos de certaines revendications exclues de la brevetabilité <input checked="" type="checkbox"/> Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle	
Examineur: Abdelfettah EL KADIRI	Date d'établissement du rapport : 16/10/2020
Téléphone: (+212) 5 22 58 64 14	

Partie 1 : Considérations générales**Cadre 1 : base du présent rapport**

Les pièces suivantes servent de base à l'établissement du présent rapport :

- Demande telle qu'initialement déposée
- Demande modifiée suite à la notification du rapport de recherche préliminaire :
 - Revendications
1-4
- Observations à l'appui des revendications maintenues
- Observations des tiers suite à la publication de la demande
- Réponses du déposant aux observations des tiers
- Nouveaux documents constituant des antériorités :
 - Suite à la recherche complémentaire (Couvrant les documents de l'état de la technique qui n'étaient pas disponibles à la date de la recherche préliminaire)
 - Suite à la recherche additionnelle (couvrant les éléments n'ayant pas fait l'objet de la recherche préliminaire)
- Observations à l'encontre de la décision de rejet

Partie 2 : Opinion sur la brevetabilité

Cadre 7 : Déclaration motivée quant à la Nouveauté, l'Activité Inventive et l'Application Industrielle

Nouveauté	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non
Activité inventive	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non
Application Industrielle	Revendications 1-4 Revendications aucune	Oui Non

Il est fait référence aux documents suivants:

D1 : CN107400777 A

1. Nouveauté

Aucun document de l'état de l'art cité ne divulgue les mêmes caractéristiques techniques contenues dans les revendications 1-4, par conséquent, l'objet des revendications 1-4 est nouveau conformément à l'article 26 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

2. Activité inventive

Le document D1 considéré comme l'état de l'art le plus proche de l'objet de la revendication 1, divulgue une méthode de récupération du cuivre par lixiviation, qui comporte les étapes : (1) réduire en poudre la poudre de minerai de Cu, ajouter de la glycine ou une solution de glycine préparée à l'avance à la pâte de minerai, ajouter de la lessive, ajuster le pH de la pâte, agiter la pâte pour la lixiviation du Cu ou ajouter de la glycine à une concentration élevée une solution alcaline pour préparer une solution de glycinate alcalin, en ajoutant la solution de glycinate alcalin préparée à la pâte de minerai, en ajustant le pH de la pâte et en agitant la pâte pour lixivier le Cu; (2) effectuer une séparation solide-liquide sur la solution mélangée après la lixiviation pour obtenir un liquide contenant du Cu et des résidus de déchets; (3) traiter le liquide contenant du Cu: ajouter du NaS ou du NaHS au liquide contenant du Cu pour générer un précipité de CuS, effectuer une séparation solide-liquide, effectuer une réaction de réduction sur le solide contenant du CuS pour obtenir du Cu ou traiter le Cu contenant du liquide par extraction au solvant-électrodéposition pour obtenir du Cu.

L'objet de la revendication 1 diffère de D1 en ce que le matériau de départ est sous forme de déchets des cartes de circuits imprimés,

Le problème à résoudre par la présente invention peut être considéré comme la fourniture d'un procédé alternatif de récupération de cuivre.

La solution proposée par la présente demande est considérée comme inventive, étant donné que l'homme du métier ne trouve aucune incitation de D1 lui permettant d'appliquer le procédé de D1 en vue de récupérer le cuivre à partir d'un matériau de départ différent de celui de D1 et espérer le même résultat et ce sans l'exercice d'une activité inventive.

Ainsi, l'objet des revendications 1-4 implique une activité inventive conformément à l'article 28 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13.

3. Application industrielle

L'objet de la présente invention est susceptible d'application industrielle au sens de l'article 29 de la loi 17-97 telle que modifiée et complétée par la loi 23-13, parce qu'il présente une utilité déterminée, probante et crédible.