

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Dernière mise à jour : 10/03/2015

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : JEAN-MARC.BRIGNON@INERIS.FR

EXPERTS AYANT PARTICIPÉ A LA REDACTION

A. GOUZY : AURELIEN.GOUZY@INERIS.FR

Veillez citer ce document de la manière suivante :
INERIS, 2014. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France :
cuivre, composés et alliages, DRC-14-136881-02236A, 91 p. (<http://rsde.ineris.fr/> ou
<http://www.ineris.fr/substances/fr/>)

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

SOMMAIRE

RESUME	3
ABSTRACT	4
1 GENERALITES	5
1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES	5
1.2 REGLEMENTATIONS	9
1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE	15
1.4 AUTRES TEXTES.....	16
1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE.....	16
1.6 SOURCES NATURELLES DE CUIVRE	18
1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE CUIVRE.....	18
2 PRODUCTION ET UTILISATIONS	19
2.1 PRINCIPE DE PRODUCTION	19
2.2 PRODUCTION ET VENTE	29
2.3 UTILISATION.....	32
3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT.....	46
3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES	46
3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES	49
3.3 EMISSIONS VERS LE MILIEU AQUATIQUE	54
3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS	56
3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES	58
4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT	59
4.1 COMPORTEMENT DU CUIVRE DANS L'ENVIRONNEMENT	59
4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT.....	60
5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS	69
5.1 REDUCTION DES EMISSIONS INDUSTRIELLES.....	69
5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DU CUIVRE.....	74
6 CONCLUSIONS	85
7 LISTE DES ABREVIATIONS	86
8 REFERENCE	87
8.1 SITES INTERNET CONSULTES.....	87
8.2 BIBLIOGRAPHIE	88

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

RESUME

Le cuivre est un métal, identifié par son numéro CAS 744-50-8. Les principaux composés du cuivre, étudiés dans cette fiche, sont le sulfate de cuivre (CAS 7758-98-7), l'acétate de cuivre (CAS 142-71-2), le chlorure cuivreux (CAS 7758-89-6), le chlorure cuivrique (CAS 7447-39-4), l'hydroxyde de cuivre (CAS 20427-59-2), l'oxyde cuivreux (CAS 1317-39-1) et l'oxyde cuivrique (CAS 1317-38-0).

Le cuivre est un métal ubiquitaire, très répandu dans la croûte terrestre. Les sources de cuivre sont à la fois naturelles et anthropiques. La majorité du cuivre non recyclé provient des minerais.

Le cuivre, ses composés et ses alliages sont utilisés dans de nombreux secteurs économiques : l'électricité et l'électronique, la construction, les transports, les équipements industriels, l'agriculture, la chimie, le textile, ...

En France, les principales sources de cuivre dans l'environnement sont le trafic et l'agriculture.

La production mondiale de cuivre était, en 2012, de 16,7 millions de tonnes.

Les principales émissions ponctuelles déclarées de cuivre vers l'environnement (air, eau, sol) sur le territoire français sont répertoriées : tous milieux confondus, selon l'IREP, les émissions industrielles ponctuelles déclarées étaient d'environ 126 tonnes en 2012. Les émissions diffuses de cuivre dans l'environnement peuvent donc être estimées à 500 tonnes/an.

De nombreux sites industriels sont recensés comme contaminés ou ayant été contaminés au cuivre, dans toutes les régions françaises, d'après la base de données BASOL.

De par ses propriétés physico-chimiques, le cuivre s'adsorbe en milieu aquatique sur les matières en suspension. Les sédiments d'eau douce constituent donc un stock potentiel de cuivre.

Différents substituts du cuivre sont mis en œuvre à l'heure actuelle, dans divers domaines, d'autres sont en cours de développement. De plus, la hausse du prix du cuivre favorise les industriels à le substituer et à le recycler. Le recyclage a déjà en Europe une place importante dans la filière de production du cuivre (41 % en 2007).

Enfin, des techniques de réductions des émissions industrielles existent pour les effluents aqueux et gazeux.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

ABSTRACT

Copper is a metal, its CAS number is 7440-50-8. The main compounds of copper, which are studied in this sheet, are copper sulphate (CAS 7758-98-7), copper acetate (CAS 142-71-2), cuprous chloride (CAS 7758-89-6), cupric chloride (CAS 7447-39-4), copper hydroxide (CAS 20427-59-2), cuprous oxide (CAS 1317-39-1) and cupric oxide (CAS 1317-38-0).

Copper is a ubiquitous metal, very common in the Earth's crust. Copper sources are both natural and anthropogenic. Most of natural copper comes from ores.

Copper, its compounds and its alloys are used in many applications: electricity and electronics, building, transportation, industrial equipments, agriculture, chemistry, textile...

In France, the main sources of copper in environment are traffic and agriculture.

In 2012, the global production of copper was 16.7 million tons.

The main point emissions of copper to environment (air, water, soil) in France are listed: according to IREP, industrial punctual emissions were about 126 tons for all medias for 2012. Diffuse emissions can be evaluated at about 500 tons/year.

According to the database BASOL, many industrial sites are registered as polluted by nickel or having been polluted by copper in all regions.

By its physic-chemical properties, copper is adsorbed on suspended solids in aquatic environment. Freshwater sediments are therefore a potential stock of copper.

Different substitutes of copper are currently used in different domains others are under development. In addition, the rising price of copper promotes industry to replace and recycle. Recycling in Europe has an important role in the production of copper (41% in 2007).

Techniques exist to reduce industrial emissions in aqueous and gaseous effluents.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

1 GENERALITES

1.1 DEFINITION ET CARACTERISTIQUES CHIMIQUES

Le cuivre est un métal de transition¹. C'est un oligo-élément indispensable à la vie en faible quantité, toxique en quantité plus importante (IFEN, 2007).

1.1.1 PRESENTATION DE LA SUBSTANCE

Les Tableau 1 et Tableau 2 synthétisent l'identification et la caractérisation du cuivre et de ses principaux composés.

¹ Les métaux de transition sont définis comme les éléments (au sens de la classification périodique des éléments) qui ont une sous-couche électronique « d » incomplète ou qui peuvent donner un cation ayant une sous-couche « d » incomplète.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 1. Caractéristiques générales du Cuivre et de ses principaux composés d'après l'ECHA².

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
cuivre Cu	7440-50-8	239-151-6	copper kupfer cobre	Solide orangé, cuivré métallique
sulfate de cuivre CuSO ₄	7758-98-7	231-847-6	copper sulfate copper (II) sulfate cupric sulfate cupric sulphate	Solide cristallisé blanc hygroscopique. (anhydre, solide bleu de forme variable)
acétate de cuivre Cu(CH ₃ COO) ₂	142-71-2	205-553-3	di-acétate de cuivre acetic acid copper(2+) salt acetic acid cupric salt	Solide cristallisé vert à bleu-vert
chlorure cuivreux CuCl	7758-89-6	231-842-9	monochlorure de cuivre cuprous chloride	Solide cristallisé blanc
chlorure cuivrique CuCl ₂	7447-39-4	231-210-2	dichlorure de cuivre copper chloride copper bichloride copper dichloride cupric chloride	Solide cristallisé jaune à vert
hydroxyde de cuivre Cu(OH) ₂	20427-59-2	243-815-9	dihydroxyde de cuivre hydrate de cuivre copper hydroxide	Gel ou solide cristallisé bleu
oxyde cuivreux Cu ₂ O	1317-39-1	215-270-7	oxyde rouge de cuivre protoxyde de cuivre copper hemioxide copper (1+) oxide dicopper oxide cuprous oxide	Poudre cristalline rouge, jaune ou brune
oxyde cuivrique CuO	1317-38-0	215-269-1	bioxyde de cuivre oxyde noir de cuivre copper monoxide copper oxide copper (2+) oxide cupric oxide	Poudre ou grains amorphes noir

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

² European Chemicals Agency : <http://echa.europa.eu/fr/information-on-chemicals/registered-substances> (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 2. Autres composés du cuivre, d'après l'ECHA.

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32 copper $C_{32}H_{16}CuN_8$	147-14-8	205-685-1	
copper sulphide CuS	1317-40-4	215-271-2	poudre
polychloro copper phthalocyanine	1328-53-6	215-524-7	
dicopper chloride trihydroxide $ClCu_2H_3O_3$	1332-65-6	215-572-9	poudre
copper dinitrate $Cu.2HNO_3$	3251-23-8	221-838-5	poudre
copper iodine CuI	7681-65-4	231-674-6	poudre
copper(II) carbonate-copper(II) hydroxide (1:1) $CH_2CU_2O_5$	12069-69-1	235-113-6	poudre
ferrate(4-), hexakis(cyano-C-), methylated 4-[(4-aminophenyl)(4-imino-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl]benzenamine copper(2+) salts	12237-62-6	235-468-7	solide
ferrate(4-), hexakis(cyano-C-), Et 2-[6-(ethylamino)-3-(ethylimino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl]benzoate copper(2+) salts	12237-63-7	235-469-2	poudre
copper chlorophthalocyanine $C_{32}H_{15}ClCuN_8$	12239-87-7	235-476-0	
bis(dibutyldithiocarbamato-S,S')copper $C_{18}H_{36}CuN_2S_4$	13927-71-4	237-695-7	poudre
disodium [[N,N'-ethylenebis[N-(carboxymethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']cuprate(2-) $C_{10}H_{12}CuN_2O_8.2Na$	14025-15-1	237-864-5	poudre
[1,3,8,16,18,24-hexabromo-2,4,9,10,11,15,17,22,23,25-decachloro-29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]copper $C_{32}Br_6Cl_{10}CuN_8$	14302-13-7	238-238-4	
dicopper sulphide Cu_2S	22205-45-4	244-842-9	poudre
[tetrachloro-29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]copper $C_{32}H_{12}Cl_4CuN_8$	27614-71-7	248-573-8	

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Forme physique (*)
[N,N,N',N',N'',N''-hexaethyl-29H,31H-phthalocyaninetrimethylamino(2-)-N29,N30,N31,N32]copper	28654-73-1	249-125-4	solide
slags (scories), copper smelting	67711-92-6	266-968-3	solide
diammonium [[N,N'-ethylenebis[N-(carboxymethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']cuprate(2-) C ₁₀ H ₁₂ CuN ₂ O ₈ .2NH ₄	67989-88-2	368-018-3	poudre
copper chromite black spinel	68186-91-4	269-053-7	solide
copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, [[3-(dimethylamino)propyl]amino]sulfonyl derivs.	68411-04-1	270-096-9	solide
copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, brominated chlorinated	68512-13-0	270-958-4	
copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, chlorinated	68987-63-3	273-501-7	
[N,N,N',N',N'',N''-hexaethyl-29H,31H-phthalocyaninetrimethylamino(2-)-N29,N30,N31,N32]copper tris(dodecylbenzenesulphonate) C ₄₇ H ₄₉ CuN ₁₁ .3C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S	75247-18-6	278-150-3	poudre
copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, [[3-(1-methylethoxy)propyl]amino]sulfonyl derivs.	81457-65-0	279-767-0	poudre
a mixture, with or without stabilising agents, of calcium hydroxide and copper(II) sulphate	8011-63-0	910-853-9	poudre

1.1.2 TOXICITE

De nombreuses informations complémentaires sur la toxicité du cuivre et de ses dérivés sont disponibles, notamment sur le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS³ qui donne accès à la fiche des données toxicologiques et environnementales de l'INERIS (2005).

³ Le site « Portail des substances chimiques » de l'INERIS permet d'obtenir des informations sur la toxicité du cuivre à partir du nom ou du numéro CAS : <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

1.2 REGLEMENTATIONS

1.2.1 TEXTES GENERAUX

Le règlement 1907/2006 concernant l'enregistrement, l'évaluation et l'autorisation des substances chimiques (REACH) oblige les producteurs et les importateurs de substances en quantité supérieure à une tonne à soumettre une demande d'enregistrement. Ces substances sont ensuite pour certaines évaluées, et éventuellement leur usage est ensuite soumis à autorisation. Le cuivre et nombre de ses composés sont concernés par le règlement REACH.

Le cuivre et ses composés ne sont pas cités dans la liste de l'annexe I du règlement (CE) 689/2008 relatif à l'export et à l'import de substances dangereuses. Ils ne sont donc pas soumis aux notifications d'exportations.

1.2.2 DIRECTIVE-CADRE SUR L'EAU

Le cuivre et ses composés ne sont pas cités dans la directive 2013/39/CE du 12 août 2013 en ce qui concerne les substances prioritaires dans le domaine de l'eau (liste actualisée des substances prioritaires de la Directive-Cadre sur l'Eau).

1.2.3 NQE

L'arrêté du 25 janvier 2010 modifié par l'arrêté du 28 juillet 2011 fixe, pour le cuivre dissous, une NQE⁴ moyenne annuelle de 1,4 µg/L. Il est précisé dans cet arrêté que cette NQE a un caractère provisoire car elle ne correspond pas pleinement à la définition d'une NQE. Cette valeur n'est protectrice que pour les organismes de la colonne d'eau et ne prend pas en compte l'intoxication secondaire.

1.2.4 SEUILS DE REJETS POUR LES INSTALLATIONS CLASSEES

L'arrêté du 2 février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation indique que :

Pollution de l'air

Rejets d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse, nickel, vanadium et zinc, et de leurs composés : si le flux horaire total d'antimoine, chrome, cobalt, cuivre, étain, manganèse⁵, nickel, vanadium, zinc⁵ et de leurs composés (gazeux et particulaires) dépasse 25 g/h, la valeur limite de concentration est de 5 mg/m³ (exprimée en Sb+Cr+Co+Cu+Sn+Mn+Ni+V+Zn).

⁴ NQE : norme de qualité environnementale.

⁵ En cas de fabrication de monoxyde de zinc (ZnO) et de bioxyde de manganèse (MnO₂), la valeur limite de concentration pour respectivement le zinc et le manganèse est de 10 mg/m³.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Pollution des eaux superficielles

Les rejets respectent les valeurs limites de concentrations suivantes : cuivre et ses composés (en Cu) 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j. Dans le cas de la fabrication ou de la transformation de cuivre, la valeur limite de concentration est 1 mg/L.

Epandage des boues

L'annexe I de l'arrêté précise les seuils à respecter en éléments-traces pour l'épandage des boues issues du traitement des eaux usées. Ces seuils sont présentés dans le Tableau 3 .

En outre, le Tableau 3 précise les valeurs limites en éléments-traces dans les sols et le flux maximum en éléments-traces apporté par les déchets ou effluents pour les pâturages ou sols de pH inférieurs à 6.

Tableau 3. Seuils de l'élément cuivre applicables aux épandages de boues issues du traitement des eaux usées sur les sols agricoles.

Composés	Valeur limite (mg/kg MS)	Flux maximum cumulé, apporté par les boues en 10 ans (g/m ²)
<u>Teneurs limites en éléments-traces dans les boues</u>		
cuivre	1 000	1,5
chrome + cuivre + nickel + zinc	4 000	6
<u>Valeurs limites de concentration en éléments-traces dans les sols</u>		
Cuivre	100	
<u>Flux cumulé maximum en éléments-traces métalliques apporté par les déchets ou effluents pour les pâturages ou les sols de pH inférieurs à 6 :</u>		
cuivre		1,2
chrome + cuivre + nickel + zinc		4
Sans objet		

L'arrêté du 31 janvier 2008 concerne le registre et la déclaration annuelle des émissions polluantes et des déchets. L'exploitant de l'installation doit déclarer ces rejets dès lors que les seuils d'émissions décrits dans l'annexe II de cet arrêté sont dépassés. Les seuils de rejets du cuivre (7440-50-8) et composés (exprimés en tant que Cu) sont :

- dans l'air : 100 kg/an (à l'exception des installations d'incinération de déchets non dangereux et des installations d'incinération de déchets dangereux, pour lesquelles ce seuil est fixé à 0 kg/an) ;
- dans l'eau : 50 kg/an ou 200g/jour ;
- dans le sol : 50 kg/an.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

1.2.5 UTILISATION ET SURVEILLANCE EN AGRICULTURE

La Directive 2009/37/CE du 23 avril 2009 de la Commission européenne modifie la directive 91/414/CEE du Conseil pour y inclure les **composés de cuivre** comme substances actives. Cette directive est entrée en vigueur le 1^{er} décembre 2009. Elle a été transposée en droit français par l'arrêté du 28 avril 2010. Les autorisations de mise sur le marché de produits phytopharmaceutiques contenant, entre autres, des composés de cuivre en tant que substances actives, ont été retirées au plus tard le 31 mai 2010, seules les utilisations en tant que bactéricide et fongicide peuvent être autorisées.

Selon ce texte, les États Membres doivent instaurer des programmes de surveillance dans les zones vulnérables. Si il y a lieu, des limites sont fixées, telles que des taux d'application maximaux. Les composés du cuivre concernés sont :

- hydroxyde de cuivre : hydroxyde de cuivre (II) (20427-59-2) de pureté ≥ 573 g Cu/kg ;
- oxychlorure de cuivre : trihydroxychlorure de dicuivre (1332-65-6 ou 1332-40-7) de pureté ≥ 550 g Cu/kg ;
- oxyde de cuivre (1317-39-1) de pureté ≥ 820 g Cu/kg ;
- bouillie bordelaise⁶ (8011-63-0) de pureté ≥ 245 g Cu/kg ;
- sulfate de cuivre tribasique (12527-76-3) de pureté ≥ 490 g Cu/kg.

Pour les engrais organiques, divers seuils en métaux lourds sont fixés par les législations européennes et nationales. Les seuils pour le cuivre sont repris dans le Tableau 4⁷.

⁶ La bouillie bordelaise contient du sulfate de cuivre avec de l'hydroxyde de calcium.

⁷ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/annexes_16jan2012_en.pdf (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 4. Seuils de cuivre pour les engrais organiques.

Seuils en mg/kg de matière sèche	Cu
Législation européenne	
Label écologique amendements pour sols et milieux de culture (2007/64/CE et 2006/799/CE)	100
Règlement CE 834/2007 (valeurs pour les déchets ménagers compostés ou fermentés)	70
Propositions européennes	
Valeurs limites ECN ⁸ pour le compost (QAS)	200
Valeurs limites JRC ⁹ pour le compost (EoW)	100
Exemples de législations nationales	
Pays-Bas	90
Slovénie	100
France	300
Grèce	500

Pour les engrais minéraux, il n'existe pas de réglementation européenne, néanmoins l'évaluation du règlement CE 2003/2003 relatif aux engrais¹⁰ préconise d'inclure dans le règlement des dispositions concernant les teneurs maximales en métaux lourds.

1.2.5.1 CAS DE L'AGRICULTURE BIOLOGIQUE

Le règlement CE/473/2002 de la Commission du 15 mars 2002 modifie les annexes du règlement CE/2092/91 limitant l'usage du cuivre en agriculture biologique. Ainsi, depuis le 31 mars 2005, les apports de cuivre sont limités à 6 000 g/ha/an de cuivre métal. Notons que cette valeur doit-être considérée comme une moyenne sur 5 ans.

Le règlement européen CE/2092/91 du 24 juin 1991 quant à l'utilisation du cuivre en agriculture biologique est modifié par le règlement CE/834/2007 du 28 juin 2007. Le règlement CE/889/2008 du 5 septembre 2008 réitère l'autorisation de l'utilisation du cuivre¹¹) en agriculture biologique en tant que fongicide et dans la limite des 6 000 g/ha/an (moyenne sur 5 ans).

⁸ European Compost Network.

⁹ Joint Research Center.

¹⁰ http://ec.europa.eu/enterprise/sectors/chemicals/files/fertilizers/final_report_2010_en.pdf (consulté en février 2014).

¹¹ Cuivre sous forme d'hydroxyde de cuivre, d'oxychlorure de cuivre, de sulfate de cuivre (tribasique), d'oxyde cuivreux, d'octanoate de cuivre.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

1.2.5.2 CAS DE L'ALIMENTATION ANIMALE AU SEIN DES ELEVAGES

Le règlement CE/1334/2003 du 25 juillet 2003 modifie les conditions d'autorisation de plusieurs additifs (dont le cuivre) appartenant au groupe des oligoéléments dans l'alimentation animale.

Désormais, la teneur maximale de l'élément cuivre en mg/kg d'aliment complet est présentée dans le Tableau 5 ci-après en fonction de l'animal.

Tableau 5. Conditions d'autorisation du cuivre en tant qu'additif dans l'alimentation animale, d'après le règlement CE/1334/2003.

Animaux		Type d'alimentation	Teneur maximale de l'élément cuivre en mg/kg d'aliment complet (total)
Porcs	- porcelets jusqu'à 12 semaines		170
	- autres porcs		25
Bovins	- bovins avant le début de la rumination	- autres aliments complets	15
		- aliments d'allaitement	15
	- autres bovins		35
Ovins			15
Poissons			25
Crustacés			50
Autres espèces			25
	Information non spécifiée		

1.2.6 BIOCIDES

La Directive 98/8/CE concernant la mise sur le marché de produits biocides autorise les composés du cuivre suivants :

- l'hydroxyde de cuivre (20427-59-2) à une pureté minimale de 965 g Cu/kg ;
- l'oxyde cuivrique (1317-38-0) à une pureté minimale de 976 g Cu/kg ;
- le carbonate basique de cuivre (12069-69-1) à une pureté minimale de 957 g Cu/kg.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

1.2.7 DECHETS

Le décret n°2002-540 du 18 avril 2002 relatif à la classification des déchets consolidé par le décret n°2007-1467 du 12 octobre 2007 liste les déchets pouvant contenir du cuivre et leurs nomenclatures. Les différents types de déchets figurant sur la liste sont définis de manière complète par un code à six chiffres. Les deux premiers chiffres correspondent au chapitre, les deux suivants à la section et les deux derniers à la rubrique. Les déchets classés comme dangereux sont indiqués par un astérisque.

- des déchets provenant de procédés thermiques (10), plus particulièrement sous la nomenclature des déchets provenant de la pyroméallurgie du cuivre (10 06) en tant que :
 - 10 06 01- scories provenant de la production primaire et secondaire ;
 - 10 06 02- crasses et écumes provenant de la production primaire et secondaire ;
 - 10 06 03*- poussières de filtration des fumées ;
 - 10 06 04- autres fines et poussières ;
 - 10 06 06*- déchets solides provenant de l'épuration des fumées ;
 - 10 06 07*- boues et gâteaux de filtration provenant de l'épuration des fumées ;
 - 10 06 09*- déchets provenant de l'épuration des eaux de refroidissement contenant des hydrocarbures ;
 - 10 06 10- déchets provenant de l'épuration des eaux de refroidissement autres que ceux visés à la rubrique 10 06 09 ;
 - 10 06 99- déchets non spécifiés ailleurs.
- des déchets provenant du traitement chimique de surface et du revêtement des métaux et autres matériaux, et de l'hydroméallurgie des métaux non ferreux (11). Et plus particulièrement des déchets provenant du traitement chimique de surface et du revêtement des métaux et autres matériaux (par exemple, procédés de galvanisation, de revêtement de zinc, de décapage, de gravure, de phosphatation, de dégraissage alcalin et d'anodisation) (11 01) et des déchets provenant des procédés hydroméallurgiques des métaux non ferreux (11 02) :
 - 11 02 05*- déchets provenant des procédés hydroméallurgiques du cuivre contenant des substances dangereuses ;
 - 11 02 06- déchets provenant des procédés hydroméallurgiques du cuivre autres que ceux visés à la rubrique 11 02 05 ;
- des déchets de construction et de démolition (y compris les déblais provenant de sites contaminés) (17), dont les béton, briques, tuiles et céramiques (17 01) et les métaux (y compris leurs alliages) (17 04) :
 - 17 04 01- cuivre, bronze, laiton.

1.2.8 DECLARATIONS ET CONTROLES

L'arrêté du 22 novembre 2010 définit la liste des substances **prioritaires** ainsi que la liste des substances définies à l'article R. 213-48-13 du code de l'environnement relatif à la redevance

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

pour pollutions diffuses qui est entrée en vigueur au 1^{er} janvier 2011. Les redevances sont décrites dans l'Article L213-10-8 du code de l'environnement. La liste définit :

- les substances classées en raison de leur toxicité aiguë ou de leur toxicité spécifique pour certains organes cibles : le cuivre et ses composés (définis comme cuivre du sulfate de cuivre ; cuivre de l'oxyde cuivreux, cuivre du sulfate tribasique, cuivre de l'oxychlorure de cuivre ; cuivre du sulfate tétracuvrique et tricalcique), le cuivre du carbonate de cuivre et le cuivre du tellurate de cuivre.
- les substances classées en raison de leur danger pour l'environnement : le cuivre et ses composés (définis comme cuivre du sulfate de cuivre ; cuivre de l'oxyde cuivreux, cuivre du sulfate tribasique, cuivre de l'oxychlorure de cuivre ; cuivre du sulfate tétracuvrique et tricalcique).

1.2.9 NANOPARTICULES

Le décret n°2012-232 du 17 février 2012 relatif à la déclaration annuelle des substances à l'état nanoparticulaire précise que le seuil de la déclaration est fixé à 100 g/an pour la fabrication, l'importation ou la mise sur le marché de nanomatériaux.

Les utilisations du cuivre à l'état nanoparticulaire identifiées lors de cette étude sont présentées au paragraphe 2.3.3.

1.3 VALEURS ET NORMES APPLIQUEES EN FRANCE

1.3.1 VALEURS UTILISEES EN MILIEU DE TRAVAIL

D'après l'INRS (2012), la valeur limite d'exposition professionnelle est :

- V.L.E¹² (France) (Poussières, en cuivre) : 2 mg/m³.

D'après cette même source, les valeurs moyennes d'exposition professionnelle sont :

- V.M E¹³ (France) (Fumées) : 0,2 mg/m³ ;
- V.M E (France) (Poussières, en cuivre) : 1 mg/m³.

1.3.2 VALEURS UTILISEES POUR LA POPULATION GENERALE

Valeurs de références dans la population générale :

Les valeurs de référence dans la population générale définies par l'INRS (2009) sont :

- Cuivre sanguin = 0,7-1,6 mg/L (0,8 à 1,2 mg/L selon l'OMS (1996)) ;
- Cuivre plasmatique = 0,9-1,1 mg/L ;

¹² VLE : Valeur Limite d'Exposition.

¹³ VME : Valeur Moyenne d'Exposition.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

- Cuivre urinaire < 20 µg/L (30-60 µg/L selon Harris,(1991)).

Les concentrations sont exprimées en somme des composés suivant : le cuivre, le sulfate de cuivre, l'oxyde de cuivre (II) et l'oxyde de cuivre (I).

Qualité des eaux de consommation :

Le décret 2001-1220 du 20 décembre 2001 impose une limite de qualité aux eaux destinées à la consommation humaine. Les eaux doivent respecter une valeur de concentration en cuivre inférieure ou égale à 2,0 mg/L.

1.4 AUTRES TEXTES

1.4.1 ACTION DE RECHERCHE RSDE

Le cuivre et ses composés sont cités dans l'annexe 1 de la circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2^{ème} phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation. Cette annexe regroupe les listes par secteurs d'activité industrielle des substances dangereuses potentiellement présentes dans les rejets aqueux des établissements exerçant cette activité industrielle. Le cuivre est cité pour tous les secteurs d'activité, soit seul, soit avec ses composés.

Le cuivre appartient aussi à la liste des micropolluants à mesurer dans les stations de traitement des eaux usées traitant une charge brute de pollution supérieure ou égale à 600 kg DBO5¹⁴/jour (Circulaire du 29 septembre 2010 relative à la surveillance de la présence de micropolluants dans les eaux rejetées au milieu naturel par les stations de traitement des eaux usées).

1.4.2 AUTRES TEXTES

Le cuivre ne fait pas partie des substances potentiellement préoccupantes définies par OSPAR¹⁵.

1.5 CLASSIFICATION ET ETIQUETAGE

Le règlement (CE) 790/2009 de la Commission européenne du 10 août 2009 modifiant le règlement dit CLP¹⁶ (CE) 1272/2008 du Parlement européen et du Conseil indique la réglementation relative à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage.

¹⁴ Demande Biochimique en Oxygène.

¹⁵ Convention OSPAR : Convention pour la protection du milieu marin de l'Atlantique du nord-est. http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30200304000000_000000_000000 (consulté en janvier 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

1.5.1 SULFATE DE CUIVRE



Classification : H302, H315, H319, H400, H410¹⁷

Etiquetage : H302, H315, H319, H410

1.5.2 CHLORURE CUIVREUX



Classification : H302, H400, H410

Etiquetage : H302, H400, H410

1.5.3 OXYDE CUIVREUX



Classification : H302, H400, H410

Etiquetage : H302, H410

La signification des codes de dangers rencontrés est présentée dans le Tableau 6 ci-après.

¹⁶ Le règlement dit « CLP » définit les nouvelles règles de classification, d'emballage et d'étiquetage des produits chimiques en Europe. Ce nouveau système, mettant en œuvre les recommandations internationales du SGH (ou Système général harmonisé), va progressivement remplacer le système européen préexistant. Il s'appliquera de façon obligatoire aux substances dès fin 2010 et aux mélanges en juin 2015.

¹⁷ La signification des codes de danger est donnée en fin de paragraphe.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 6. Signification des codes de danger, d'après l'ECHA.

Code de danger	
H302	Nocif en cas d'ingestion
H315	Provoque une irritation cutanée
H319	Provoque une sévère irritation des yeux
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme

1.6 SOURCES NATURELLES DE CUIVRE

Le cuivre est présent naturellement dans la croûte terrestre et dans les océans, les lacs, les rivières sous différentes formes et concentrations. C'est un des métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais (ECI, 2010). La teneur moyenne en cuivre de l'écorce terrestre est de 55 ppm¹⁸. La concentration moyenne en cuivre varie entre 13 et 24 mg/kg dans les sols.

Le FOREGS¹⁹ construit des cartes (voir paragraphe 4.2) montrant les concentrations en cuivre dans 26 pays européens et dans différents milieux (sol couche profonde et de surface, humus, sédiments de cours d'eau et de plaines alluviales et cours d'eau).

1.7 SOURCES NON-INTENTIONNELLES DE CUIVRE

Sans objet

¹⁸ <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm> (consulté en janvier 2014).

¹⁹ Forum of the European Geological Surveys : Atlas Géochimique de l'Europe : <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/> (consulté en décembre 2013).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

2 PRODUCTION ET UTILISATIONS

2.1 PRINCIPE DE PRODUCTION

La Figure 1, ci-après, présente la filière de production du cuivre²⁰. La production primaire de ce métal est réalisée à partir des gisements. La production secondaire désigne le recyclage du cuivre à partir de produits en fin de vie ou de chutes. La partie commune à la production primaire et secondaire est schématisée en vert.

²⁰ Les termes techniques employés dans ce schéma sont expliqués dans les paragraphes suivants.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

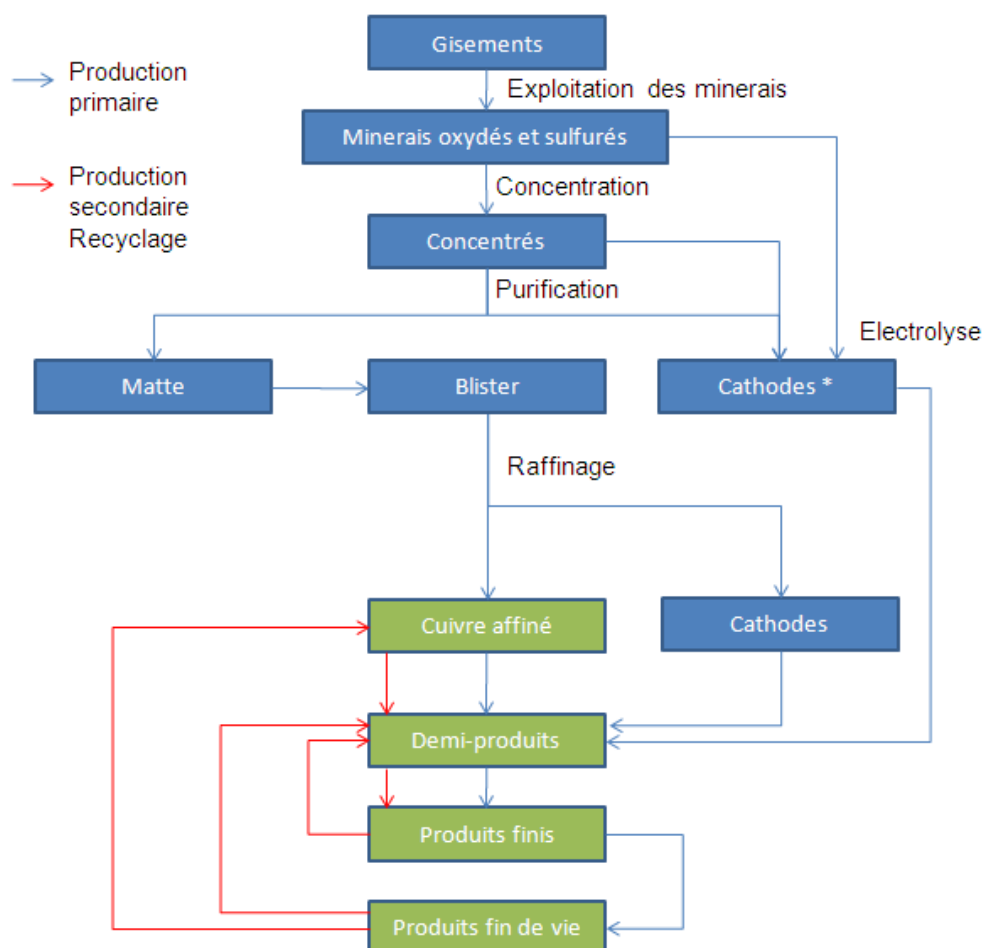


Figure 1. Schéma de principe de la production primaire et secondaire du cuivre , d'après Techniques de l'ingénieur (2002a) et ICSG (2013) modifiés.

**Cette étape permet la valorisation du cuivre contenu dans les scories issues de la production des mattes.*

2.1.1 PROCEDES DE PRODUCTION

Rappelons que le cuivre métal est obtenu à partir de minerai de cuivre (c'est la production dite primaire). La production de cuivre secondaire est réalisée à partir de produits recyclés. Les principaux composés du cuivre sont préparés par des techniques diverses à partir de poudre de cuivre, de solution de cuivre ou à partir d'autres composés cuivrés.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

2.1.1 PRODUCTION PRIMAIRE DU CUIVRE

Le cuivre se trouve à des concentrations massiques de l'ordre de 0,5 à 1 % dans le minerai. Quelques cas particuliers tels que certains minerais du Chili présentent des teneurs en cuivre supérieures, de 2 à 5 % (ICSG, 2013).

La première étape pour la fabrication de cuivre primaire est l'enrichissement du minerai. Selon sa composition, l'élaboration des concentrés se fait par voie physique et physico-chimique (dite minéralurgie) ou par voie chimique (dite hydrométallurgie). La minéralurgie concerne 83 % du cuivre primaire produit en 2011. Elle consiste en une flottation, puis un traitement par fusion des concentrés dit pyrométallurgie. L'hydrométallurgie s'applique uniquement aux minerais oxydés qui représentent 17 % du cuivre primaire produit en 2011.

La deuxième étape est la mise en œuvre du cuivre pour un usage industriel : la fabrication des profilés et des laminés. En effet, le cuivre ainsi concentré ne convient pas pour la majorité des usages. Il doit être mis en forme pour les opérations de traitements ultérieurs (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

Ces deux étapes sont présentées plus en détails dans les paragraphes suivants.

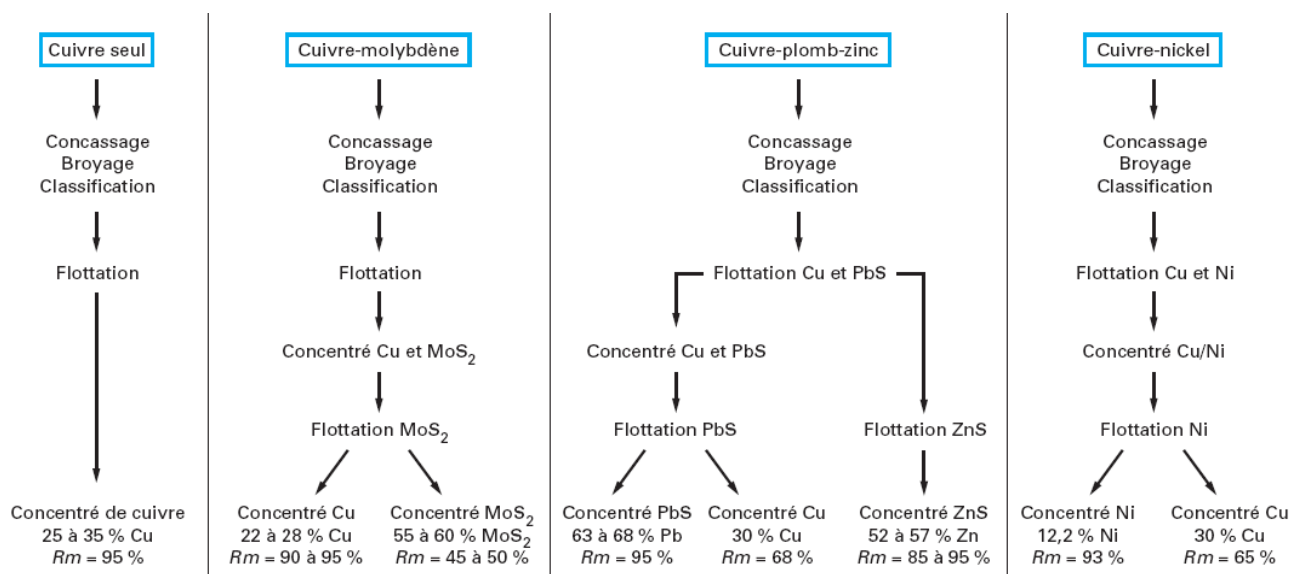
2.1.1.1 L'ENRICHISSEMENT DU MINERAI : 1^{ER} ETAPE

A. Elaboration des concentrés

Le procédé utilisé pour l'élaboration des concentrés diffère en fonction de la composition des minerais.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Les différents procédés d'enrichissement des minerais de cuivre non oxydés sont présentés par la Figure 2 ci-après en fonction de la composition des minerais de cuivre.



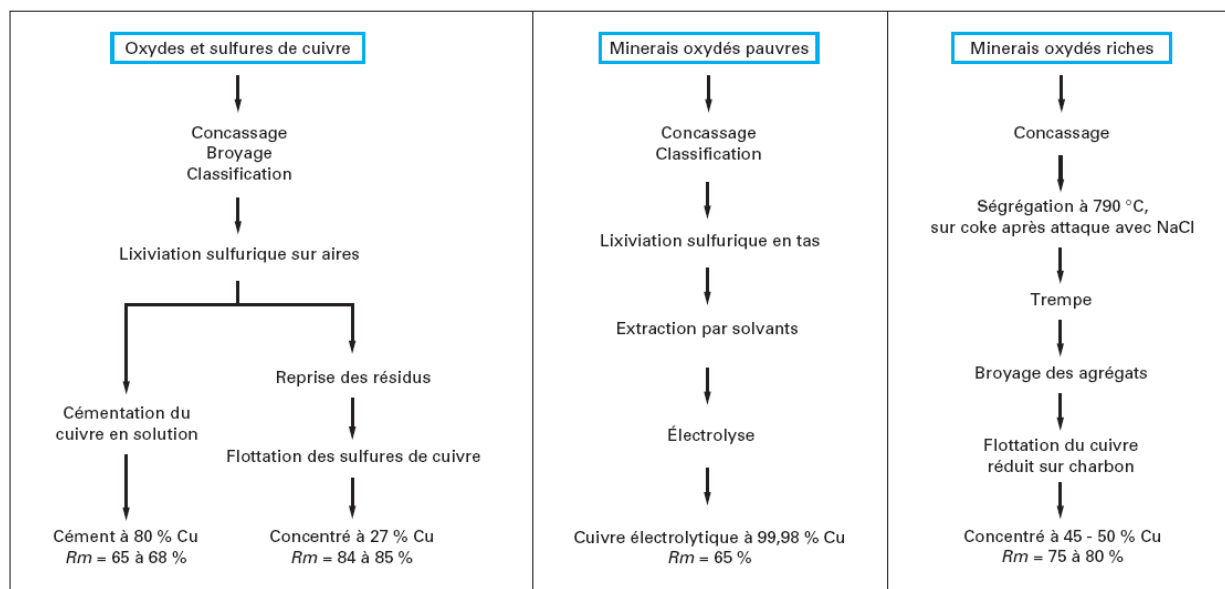
Rm : Récupération en métal ou en minéral pour MoS₂²¹

Figure 2. Elaboration des concentrés de cuivre par flottation à partir de minerais de cuivre non oxydés, d'après les Techniques de l'ingénieur (2002a).

Les différents procédés d'enrichissement des minerais de cuivre oxydés sont présentés par la Figure 3 ci-après en fonction de la composition des minerais de cuivre oxydés.

²¹ MoS₂ : Sulfure de molybdène.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES



Rm : Récupération en métal

Figure 3. Elaboration des concentrés de cuivre par flottation à partir de minerais de cuivre oxydés, d’après les Techniques de l’ingénieur (2002a).

Selon cette même source, lors du traitement des minerais de cuivre oxydés et sulfurés, la séparation du sulfure de cuivre permet alors le traitement par flottation.

Traitement des minerais

Une étape préliminaire de concassage et/ou de broyage est réalisée en amont du traitement par flottation. En effet, la flottation nécessite une fragmentation poussée afin que les particules cuprifères soient libérées de leur gangue minérale. Le diamètre des particules résultant de cette étape préliminaire est inférieur à 150 µm.

Flottation

La flottation est une technique d’enrichissement des minerais de cuivre qui s’applique pour des minerais de composition complexe dont la teneur en cuivre est faible.

Dans un second temps, cette technique permet également l’appauvrissement des scories de fusion par la réalisation d’un concentré de cuivre réutilisable dans le four de fusion (Techniques de l’ingénieur, 2002a).

La flottation est réalisée dans des matrices différentes selon la composition du minerai. Le Tableau 7 ci-après illustre les différents procédés de purification et leurs rendements.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 7. Caractéristiques des traitements des minerais par flottation d'après les Techniques de l'ingénieur (2002a).

Composés du minerai	Agent de flottation	Concentration de l'agent	Taux de récupération	Concentration des concentrés
Sulfure de cuivre	Xanthate	25 à 300 g/t	Cu : 90 à 95 %	Cu : 20 à 25 % Cu
	Dithiophosphate	100 à 150 g/t		
	Mercapto-2-benzothiazole	25 à 50 g/t		
Cuivre et sulfure de plomb et de zinc	Xanthate	Puis séparation sélective pour chaque sulfure	Cu : 65 à 85 %	Cu : 30 % Cu
- Sulfure de cuivre	Ion cyanure	n.d.		
- Sulfure de plomb et de zinc	SO ₂	n.d.	PbS : 95 %	PbS : 63 à 68 % Pb
	Bichromate	n.d.	ZnS : 85 à 95 %	ZnS : 52 à 57 % Zn
Sulfure de cuivre molybdénite	Na ₂ S	0,2 g/L minimum	Cu : 85 à 95 %	Cu : 22 à 28 % Cu
- sulfure de cuivre	Pentasulfure de phosphore et de soude	n.d.		
	Hypochlorite et ferrocyanure de sodium	n.d.		
- molybdénite	Flottabilité naturelle, utilisation d'un simple agent moussant	n.d.	MoS ₂ : 27 à 60 %	MoS ₂ : 55 à 60 % MoS ₂
	Dextrine, amidon ou pigments	n.d.		
Chacopyrite (CuFeS ₂) et pentlandite ((Fe,Ni) ₉ S ₈)	Xanthate	50 à 90 g/L	Cu : 65 %	Cu : 30 % Cu
- pentlandite	Chaux et dextrine	n.d.	Ni : 93 %	Ni : 12 % Ni
Minéraux oxydés	Acide carboxylique	0,8 à 1,2 kg/t	Cu : 84 à 85 %	Cu : 27 % Cu
	Xanthate après sulfuration au NaHS	100 g/t 1 kg/t		

n.d. données non définies

B. Purification par pyrométallurgie (voie sèche) et hydrométallurgie (voie humide)

Les principales voies de la métallurgie extractive du cuivre sont présentées dans la Figure 4 ci-après.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

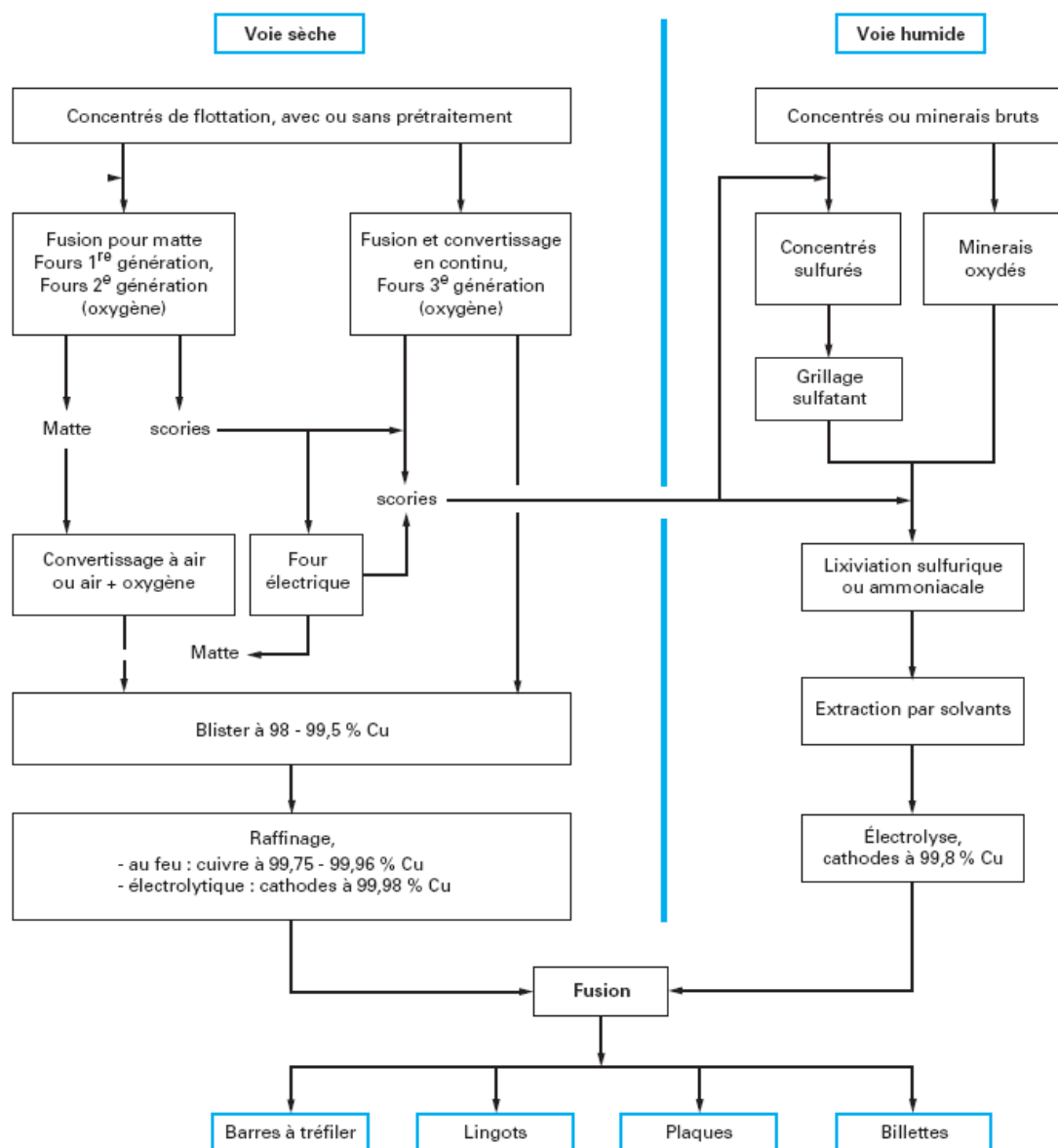


Figure 4. Principales voies de la métallurgie extractive du cuivre, d'après les Techniques de l'ingénieur (2002a).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Pyrométallurgie

Elle est destinée aux minerais sulfurés et concerne, en 2011, 83 % de la production. Elle est approvisionnée par des concentrés (représentant 85 % du cuivre traité), et du recyclage de déchets, d'après Vignes (2013).

Les concentrés de cuivre sont traités à haute température. Par gravité et par grillage les composés plus légers sont séparés des sels de cuivre plus lourds. On obtient ainsi des mattes fortement chargées en soufre, contenant 40 à 60 % de cuivre (CICLA, 2010a).

Le cuivre et les autres constituants de la matte sont séparés dans un four rotatif aboutissant à la formation de blisters contenant 98 à 99,5 % de cuivre (CICLA, 2010a).

Parce que leur pureté est insuffisante, les blisters ne sont pas encore utilisables dans l'industrie. Ils doivent subir une étape d'affinage.

Affinage ou raffinage²²

L'affinage s'effectue majoritairement par électrolyse dans un bain d'acide sulfurique avec une cathode. Au cours de l'électrolyse, le cuivre migre vers la cathode. Les cathodes ainsi obtenues sont de grande pureté (OECD, 1995).

Hydrométallurgie

Elle est destinée aux minerais oxydés ou sulfurés pauvres. En 2011, 17 % de la production est traité par hydrométallurgie et ne nécessite pas de raffinage ultérieur. Elle doit cependant être réalisée dans des installations proches de l'extraction minière.

L'hydrométallurgie comporte trois opérations (le procédé est dénommé SX/EW : extraction par solvant/électro-extraction) : une dissolution, une extraction par solvant et une électrolyse, d'après Vignes (2013).

2.1.1.2 FABRICATION DES LAMINES ET DES PROFILES : 2^{EME} ETAPE

Les produits issus de l'électroextraction et du raffinage électrolytique sont des cathodes de haute pureté. Les cathodes issues de l'extraction classique sont moins pures et présentent parfois du sulfate. Ces cathodes ne conviennent pas pour la majorité des utilisations industrielles. Elles sont alors transformées en produits marchands tels que les fils, les tôles, les tubes et profilés.

Les techniques employées pour la fabrication des laminés et des profilés sont la fusion des cathodes, la coulée des produits parfois suivie d'une transformation des produits, le tréfilage²³ et le laminage (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

²² Les termes affinage et raffinage sont souvent utilisés comme synonymes. Cependant, *stricto sensu* il existe une différence entre le raffinage qui est la purification du cuivre dans la filière de production primaire (à partir du minerai) et l'affinage qui est la purification du cuivre dans la filière de production secondaire (à partir de produits collectés).

²³ Le tréfilage est la réduction de la section d'un fil en métal par traction mécanique.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Les fils et barres conducteurs de courants électriques requièrent un cuivre électrolytique de qualité TPHC (Tough Pitch High Conductivity) qui a une concentration en oxygène de 0,015 à 0,035 %. Le cuivre pour les tubes à souder est produit par élimination d'oxygène par un ajout de cuprophosphore (90 % Cu et 10 % P). L'oxygène se retrouve alors sous la forme de P₂O₅ volatil. Les composants électroniques (nécessitant d'être soudables et conductibles) requièrent un cuivre de qualité OFHC (Oxygen Free High Conductivity) (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

2.1.2 PRODUCTION SECONDAIRE DU CUIVRE

Les résidus de production primaire et les déchets sont les sources de cuivre valorisables par recyclage. Les produits récupérés en vue du recyclage sont :

- les scraps nouveaux

Ce sont des chutes provenant d'industries fabriquant des semi-produits (tôles, barres, tubes, fils) et des produits finis. Des scraps sont générés au niveau des raffineries de cuivre et de l'élaboration des produits (Techniques de l'ingénieur, 2002b) ;

- les scraps anciens

Ils désignent des matériaux obsolètes : machines hors d'usage, débris de manufactures, vieux bateaux, avions, véhicules, câbles, munitions, déchets de démolition (réfrigérateurs, matériel informatique, standards téléphoniques, téléviseurs, moteurs électriques, etc.) (Techniques de l'ingénieur, 2002b) ;

- les cendres et les résidus de l'industrie métallurgique (les scories, les écumes, les crasses, les boues anodiques, les alliages, les déchets de fonderie)

Ce sont des produits résiduaux provenant de procédés métallurgiques et de raffinage. Ces produits sont usuellement recyclés à l'usine ou vendus pour un traitement ultérieur ou « inertés²⁴ » quand ils ne peuvent être valorisés.

Le recyclage du cuivre s'effectue par la fusion avec grillage des résidus et par l'agglomération des particules de cuivre en vue de produire un métal de qualité suffisante pour l'affinage.

La fusion consiste à fondre la matière pour obtenir une matière à 95 % environ de cuivre. Le cuivre est ensuite mélangé avec les débris de cuivre de bonne qualité issus de l'affinage. Le métal est ensuite coulé en forme d'anodes pour l'affinage. Le mélange est alors à une concentration de 99 % en cuivre (OECD, 1995).

Chaque four du procédé de fusion est équipé de filtration pour récupérer les vapeurs émises. Ces émissions sont fortement concentrées en plomb, étain, zinc sous forme d'oxydes et de

²⁴ Produits inertés ou produits ne présentant pas d'interactions chimiques ou biochimiques avec l'environnement.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

sulfates. Ces métaux, les oxydes et les alliages étain/plomb peuvent être récupérés par traitement (OECD, 1995).

Les scories qui sont les résidus de métal issus des fours de fusion du métal sont recyclées sur place, sinon commercialisées ou considérées comme des déchets (OECD, 1995). Les scories recyclées sont tout d'abord refroidies très lentement pour favoriser la génération des cristaux. Ces cristaux sont concassés puis envoyés vers la cellule de flottation. Le concentré ainsi récupéré a une concentration de 35 % en cuivre (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

Le recyclage représentait 41,5 % du cuivre utilisé en Europe en 2008. En 2008, au niveau mondial, pour une consommation de 24 millions de tonnes, 6 millions de tonnes provenaient de cuivre recyclé après simple fusion et 2,7 millions de tonnes de déchets de cuivre ayant subi un raffinage. La part de cuivre recyclé dans la consommation mondiale était de 36,2 % en 2008, d'après Vignes (2013).

2.1.3 PRODUCTION DES PRINCIPAUX COMPOSES DU CUIVRE

Les oxydes de cuivre sont préparés par oxydation de poudre de cuivre dans l'air. L'oxyde cuivrique est également obtenu par décomposition du carbonate ou de l'hydroxyde de cuivre à 300°C ou par hydrolyse d'une solution de sel de cuivre avec un alcalin (hydroxyde de sodium NaOH). L'oxyde cuivreux est obtenu par chauffage à 750°C d'un mélange d'oxyde cuivrique avec du carbone. L'atmosphère inerte sans oxygène influence la teneur en oxyde.

L'hydroxyde de cuivre s'obtient à partir d'une solution de sel de cuivre et d'un alcalin (par exemple l'hydroxyde de sodium NaOH).

L'acétate de cuivre est produit par la réaction de l'acide acétique sur de l'oxyde de cuivre CuO ou sur le carbonate CuCO₃.

Les chlorures de cuivre sont produits par réaction du cuivre métal chauffé avec du chlore. La production de chlorure cuivrique se fait à des températures de l'ordre de 400 à 500°C, alors que la production de chlorure cuivreux se fait à des températures plus élevées entre 450 et 800°C, selon les méthodes. Le chlorure cuivrique s'obtient également par déshydratation du dihydrate de chlorure de cuivre à 120°C ou par réaction de l'oxyde de cuivre (II), du carbonate de cuivre (II) ou de l'hydroxyde de cuivre avec de l'acide chlorhydrique.

Le sulfate de cuivre est préparé par lessivage du minerai de cuivre avec de l'acide sulfurique. Il est aussi obtenu par réaction entre du cuivre (grenaille) ou de l'oxyde de cuivre avec de l'acide sulfurique (INERIS, 2005 ; ECI, 2008a).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

2.2 PRODUCTION ET VENTE

2.2.1 MINERAIS

Les minerais de cuivre sont principalement constitués de sulfures, de sulfosels²⁵, d'oxydes, de carbonates, de silicates et de sulfates de cuivre (CICLA, 2010a ; CRPG, 2010) :

- les sulfures de cuivre sont la chalcoppyrite (ou chalcopyrite) : CuFeS_2 ou $(\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3)$, la bornite Cu_5FeS_4 ou $(5\text{Cu}_2\text{S}, \text{Fe}_2\text{S}_3)$, la digenite (Cu_9S_5) , la covelline CuS et la chalcosine (ou chalcocite) Cu_2S .
- les sulfosels de cuivre sont l'enargite : Cu_3AsS_4 ou $(3\text{Cu}_2\text{S}, \text{As}_2\text{S}_5)$ et le tétraédrite $(\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_3)$,
- les oxydes de cuivre sont la cuprite Cu_2O à l'état Cu(I) et la tenorite CuO ou à l'état Cu(II) ,
- les carbonates de cuivres sont l'azurite $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ou $(2\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2)$ et la malachite $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ou $(\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2)$,
- le silicate de cuivre est la chrysocolle : $(\text{Cu}, \text{Al})_2\text{H}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4, n(\text{H}_2\text{O})$,
- les sulfates et chlorures de cuivre sont la brochantite $\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$ et l'atacamite $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$.

2.2.2 PRODUCTION MINIERE

D'après Vignes (2013), la production annuelle mondiale de cuivre atteint $16\,740 \cdot 10^3$ tonnes en 2012, dont $823 \cdot 10^3$ tonnes pour l'Union européenne des 27. La répartition de la production mondiale de cuivre en 2011 est présentée dans la Figure 5 ci-après, d'après LME²⁶.

²⁵ Les sulfosels se différencient des sulfures (de structure A_mS_p où A est un métal) du fait de leur structure $\text{A}_m\text{B}_n\text{S}_p$ où B est un métalloïde qui coexiste avec le soufre.

²⁶ London Metal Exchange : <http://www.lme.com/metals/non-ferrous/copper/production-and-consumption/> (consulté en janvier 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

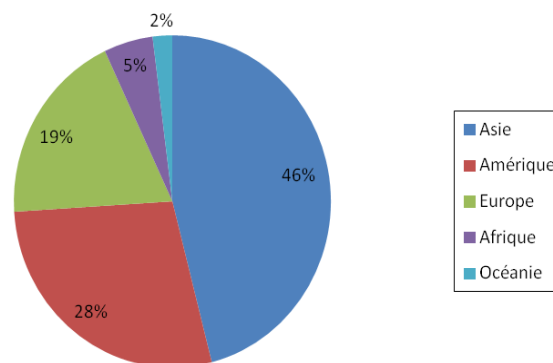


Figure 5. Répartition géographique de la production mondiale du cuivre en 2011, d’après LME.

En 2011, l’Asie est le producteur majoritaire (46 %) devant l’Amérique (28 %) et l’Europe (19 %), d’après LME.

Selon Vignes (2013), les réserves mondiales sont estimées à 680 millions de tonnes de cuivre contenu. Pour les principaux pays producteurs, la répartition de ces réserves en 2012 est la suivante (exprimées en millions de tonnes de cuivre contenu) : Chili : 190, Australie : 86, Pérou : 76, Etats-Unis : 39, Mexique : 38, Chine : 30, Russie : 30, Indonésie : 28, Pologne : 26 et Zambie : 20.

2.2.3 PRODUCTION PRIMAIRE : DE L’EXTRACTION MINIERE A LA REALISATION DE DEMI-PRODUITS

Une augmentation de la production minière mondiale est observée depuis 1980 du fait de la demande croissante en cuivre (innovations multipliant les utilisations du cuivre : énergie renouvelable, efficacité énergétique, bâtiment durable, transport). En effet la production primaire de cuivre est passée de 9,6 millions de tonnes en 1980 à 16,7 millions de tonnes en 2012, d’après ICSG (2013). Les sulfures de cuivre sont les minerais les plus répandus et représentent 80 % de la production mondiale, d’après le CICLA²⁷.

A l’échelle du continent européen, en 2012, la Pologne (424 tonnes extraites et 564 tonnes raffinées) et la Fédération de Russie (720 tonnes extraites et 882 tonnes raffinées) occupent une place importante dans la production et l’export de cuivre sur le marché mondial, d’après Vignes (2013).

²⁷ Centre d’Information du Cuivre, Laitons et Alliages : <http://www.cuivre.org/index-3210.htm> (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Les raffineries transforment les concentrés et les anodes²⁸ principalement en cathodes puis en formats pour l'industrie des produits semi-ouvrés.

2.2.4 PRODUCTION SECONDAIRE : RECYCLAGE

En 2011, d'après le site internet d'ICSG, plus de 30 % de la consommation mondiale du cuivre proviendrait de cuivre recyclé. En Europe, en 2011, le taux de recyclage du cuivre²⁹ était de 41 %.

La production mondiale de métal secondaire est en augmentation depuis les années 1960. Depuis cette date, elle est passée de 5 à 20 millions de tonnes en 2011, d'après ECI³⁰.

En 2002, la filière de recyclage du cuivre est déjà importante : le taux de récupération des déchets de matériels électriques est de 50 à 60 % alors qu'il n'est que de 45 % pour les alliages de cuivre (Techniques de l'ingénieur, 2002b).

La Chine est le plus gros producteur de cuivre secondaire (1 million de tonnes en 2006) suivi de l'Allemagne (350 000 tonnes). La Chine est également le premier pays recycleur des chutes directement sur sites avec 1,14 millions de tonnes refondues en 2006 (ECI, 2008b).

D'après ECI (2009), une hausse de la production d'environ 30 % est attendue d'ici 2012 par rapport à la production de l'année 2007 (incluant la production minière et la filière de recyclage).

En France, la production en 2007 de demi-produits³¹, de barres et fils alliés, de laminés cuivre et alliages et autres est estimée à 428 000 tonnes (FEDEM, 2010a).

2.2.5 PRIX DU CUIVRE

De 1998 à 2003, le prix d'achat au comptant du cuivre de grade A³² est resté relativement stable entre 1 000 et 2 000 US\$/tonne. Depuis le début de l'année 2004, ce prix a considérablement augmenté et a subi d'importantes variations. En mars 2006 il a atteint 9 000 US\$/tonne. La Figure 6 présentée ci-après illustre ces variations. Au cours de l'année 2008, la cotation du cuivre s'effondre (en lien avec la crise financière et économique) et en janvier 2009, le cuivre se vendait à un prix inférieur à 3 000 US\$/tonne. Depuis la cotation est

²⁸ Lors de l'affinage, les anodes coulées pendant la fusion sont placées dans un bain électrolytique avec une cathode. Lors de l'électrolyse, le cuivre migre de l'anode vers la cathode. Les cathodes ainsi obtenues sont très concentrées en cuivre.

²⁹ Le taux de recyclage définit la proportion de métal et de produits métalliques qui sont produits à partir de produits finis et des résidus de qualité faible. Ce taux dit « Recycling Input rate » (RIR) est plus une mesure statistique de la disponibilité de matière première qu'un indicateur de l'efficacité de recyclage des produits ou des procédés.

³⁰ European Copper Institute : <http://www.copperalliance.eu/about-copper/recycling> (consulté en février 2014).

³¹ Un demi-produit ou un « produit semi-fini » est un produit industriel qui n'est pas encore complètement élaboré.

³² Le cuivre de grade A est un cuivre pur à 99,9935 %, le cuivre standard pur est à 99,9 %.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

remontée, en février 2014 le cuivre de grade A se vendait à environ 7 000 US\$/tonne, d'après le site internet du LME.

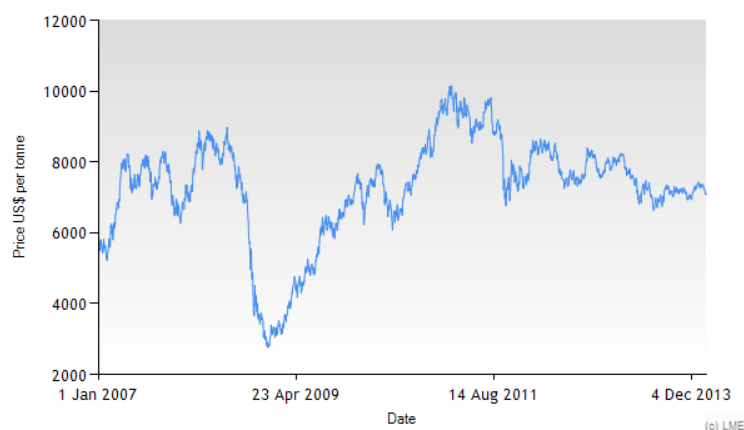


Figure 6. Evolution du prix du cuivre de grade A (US\$/tonne) - prix au comptant de janvier 2007 à février 2014, d'après LME.

Nous n'avons pas d'information significative quant aux prix des composés du cuivre et de ses alliages, néanmoins, rappelons que leurs compositions et leurs puretés influent sur les prix.

2.3 UTILISATION

2.3.1 VARIETES D'UTILISATION

D'après la FEDEM (2010b), les produits à base de cuivre sont : les bandes et tôles, les barres et profilés, les billettes, les câbles et fils à usage électrique, les cathodes de Cu à 99,999 %, les coussinets et bagues, les échangeurs thermiques, les fils, les fils pour soudo-brasure, les flans monétaires, les grenailles, les lingots pour moulage, les plateaux, les poudres et pigments, les toiles métalliques et les tubes.

Ces demi-produits peuvent également être fabriqués à partir de cuivre recyclé.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

A l'échelle mondiale :

En 2012, d'après Vignes (2013)³³, la consommation mondiale de cuivre atteignait les 20,5 millions de tonnes.

La demande en cuivre est croissante (en raison des innovations multipliant les utilisations du cuivre : énergie renouvelable, efficacité énergétique, bâtiment durable, transport) ce qui a induit une augmentation de la production minière (ECI, 2009).

Ainsi la consommation mondiale de cuivre raffiné ne cesse d'augmenter (ICSG, 2013) tel que l'illustre la Figure 7 ci-après.

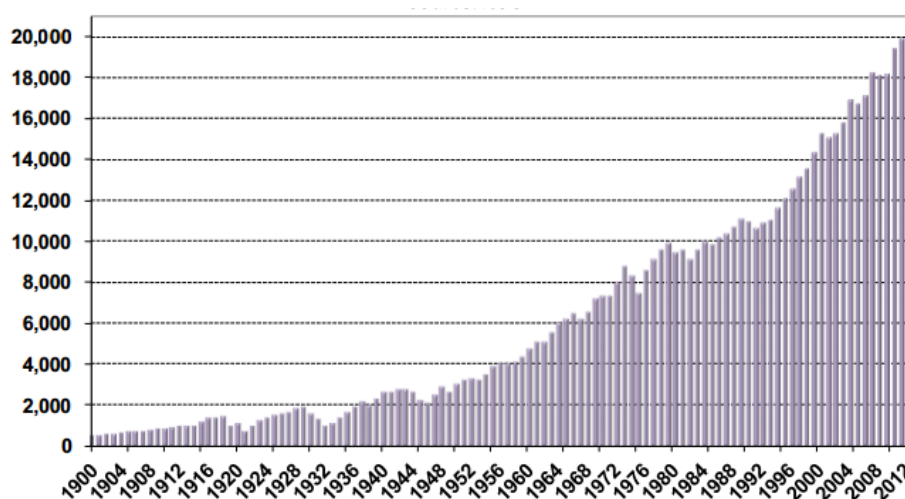


Figure 7. Utilisation mondiale du cuivre raffiné de 1900 à 2012 en milliers de tonnes, d'après ICSG (2013).

La répartition de la consommation industrielle de cuivre selon les secteurs industriels est présentée dans la Figure 8 ci-après.

³³ <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm> (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

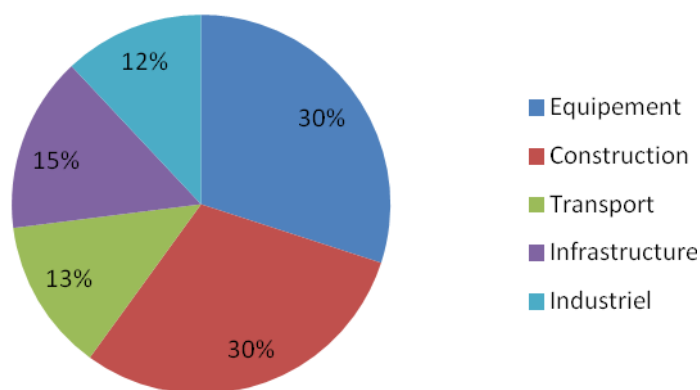


Figure 8. Secteurs d'utilisation en 2012, d'après ICSG (2013).

Au niveau mondial, en 2012, le cuivre a été utilisé par le secteur de la construction (30 %), le secteur des équipements (30 %), le secteur des infrastructures (15 %), les transports (13 %) et le secteur industriel (12 %).

La Chine est le plus gros consommateur de cuivre, elle a utilisé 8,8 millions de tonnes de cuivre en 2012, d'après Vignes (2013). D'après l'ICSG³⁴, en 2012, le continent asiatique utilise 60 %, l'Amérique 14 %, l'Europe 20 % et le reste du monde 6 % du cuivre produit et recyclé.

A l'échelle européenne :

En Europe, en 2012, la consommation de cuivre était d'environ 20 % de la demande mondiale. La demande en cuivre raffiné en UE 28 (pays de l'Union européenne avec la Croatie), en 2012, était estimée à 3 millions de tonnes de cuivre, d'après l'ICSG³⁵.

A l'échelle française :

En France, en 2007, la consommation en demi-produit est estimée à 466 000 tonnes, d'après Vignes (2013). En 2008, 410 000 tonnes de cuivre raffiné étaient utilisées (ICSG, 2013).

L'utilisation de matières recyclables est estimée en France, en 2007 à 110 000 tonnes, d'après Vignes (2013).

Le cuivre est principalement employé dans le secteur électrique et électronique, celui des technologies de la communication et celui de la construction. Les fils électriques, les laminés

³⁴ International Copper Study Group :

<http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/170/1188> (consulté en février 2014).

³⁵ International Copper Study Group :
<http://www.icsg.org/index.php/component/jdownloads/finish/165/872> (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

et les tubes comptent pour plus de 70 % de l'utilisation de cuivre pur (Techniques de l'ingénieur, 2002a).

Les différents secteurs d'utilisation du cuivre sont précisés pour le métal, les composés et les alliages dans les paragraphes qui suivent.

2.3.2 VUE D'ENSEMBLE DES COMPOSES CHIMIQUES DU CUIVRE ET LEURS UTILISATIONS

Les composés du cuivre ayant été enregistrés dans REACH (selon la base publique de l'ECHA consultée en Février 2014), pour des usages autres que des intermédiaires de synthèse, et à des tonnages supérieurs à 100 t/an, sont présentés dans le Tableau 8 ci-après en tonnage décroissant.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 8. Composés du cuivre enregistré dans REACH.

N° CAS	Nom	tonnage annuel
7440-50-8	copper	1 000 000 - 10 000 000
67711-92-6	slags, copper smelting	1 000 000 - 10 000 000
147-14-8	29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32 copper	10 000 - 100 000
1317-38-0	copper oxide	10 000 - 100 000
7758-98-7	copper sulphate	10 000 - 100 000
1317-39-1	dicopper oxide	1 000 - 10 000
1328-53-6	polychloro copper phthalocyanine	1 000 - 10 000
3251-23-8	copper dinitrate	1 000 - 10 000
7758-89-6	cooper chloride	1 000 - 10 000
12069-69-1	copper(II) carbonate-copper(II) hydroxide (1:1)	1 000 - 10 000
12239-87-7	copper chlorophthalocyanine	1 000 - 10 000
14025-15-1	disodium [[N,N'-ethylenebis[N-(carboxymethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']cuprate(2-)	1 000 - 10 000
68987-63-3	copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, chlorinated	1 000 - 10 000
68186-91-4	copper chromite black spinel	1 000 +
142-71-2	copper di(acetate)	100 - 1 000
1317-40-4	copper sulphide	100 - 1 000
1332-65-6	dicopper chloride trihydroxide	100 - 1 000
7447-39-4	copper dichloride	100 - 1 000
7681-65-4	copper iodine	100 - 1 000
12237-62-6	ferrate(4-), hexakis(cyano-C)-, methylated 4-[(4-aminophenyl)(4-imino-2,5-cyclohexadien-1-ylidene)methyl]benzenamine copper(2+) salts	100 - 1 000
12237-63-7	ferrate(4-), hexakis(cyano-C)-, Et 2-[6-(ethylamino)-3-(ethylimino)-2,7-dimethyl-3H-xanthen-9-yl]benzoate copper(2+) salts	100 - 1 000
13927-71-4	bis(dibutyl)dithiocarbamate-S,S')copper	100 - 1 000
14302-13-7	[1,3,8,16,18,24-hexabromo-2,4,9,10,11,15,17,22,23,25-decachloro-29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]copper	100 - 1 000
20427-59-2	copper dihydroxide	100 - 1 000

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

N° CAS	Nom	tonnage annuel
22205-45-4	dicopper sulphide	100 - 1 000
27614-71-7	[tetrachloro-29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]copper	100 - 1 000
28654-73-1	[N,N,N',N',N'',N''-hexaethyl-29H,31H-phthalocyaninetrimethylaminato(2-)-N29,N30,N31,N32]copper	100 - 1 000
67989-88-2	diammonium [[N,N'-ethylenebis[N-(carboxymethyl)glycinato]](4-)-N,N',O,O',ON,ON']cuprate(2-)	100 - 1 000
68411-04-1	copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, [[3-(dimethylamino)propyl]amino]sulfonyl derivs.	100 - 1 000
68512-13-0	copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, brominated chlorinated	100 - 1 000
68611-70-1	zinc sulfide (ZnS), copper chloride-doped	100 - 1 000
75247-18-6	[N,N,N',N',N'',N''-hexaethyl-29H,31H-phthalocyaninetrimethylaminato(2-)-N29,N30,N31,N32]copper tris(dodecylbenzenesulphonate)	100 - 1 000
81457-65-0	copper,[29H,31H-phthalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]-, [[3-(1-methylethoxy)propyl]amino]sulfonyl derivs.	100 - 1 000
8011-63-0	a mixture, with or without stabilising agents, of calcium hydroxide and copper(II) sulphate	100 - 1 000
12158-75-7	BCN (Basic Copper Nitrate)	100 +

Plus en détail, l'**oxyde cuivrique** (CuO, 1317-38-0) est utilisé dans les pigments pour verres, céramiques et émaux, les vernis en photographie et les compositions pyrotechniques, les peintures pour bateaux (agent anti-fouling), les insecticides, molluscicides destinés aux filets de pêche et coques de bateaux, bactéricides, herbicides et fongicides (anti-mildiou) et les conservateurs pour le bois. Il est aussi utilisé en galvanoplastie (dans les électrodes de galvanisation, dans les cellules photoélectriques et dans les pâtes pour brasure) et comme catalyseurs dans les réactions chimiques (synthèse organique).

L'**oxyde cuivreux** (Cu₂O, 1317-39-1) est utilisé dans les pigments pour verres, céramiques et émaux, les peintures pour bateaux (agent anti-fouling), les insecticides, molluscicides destinés aux filets de pêche et coques de bateaux, bactéricides, herbicides et fongicides (anti-mildiou), ainsi qu'en galvanoplastie (dans les électrodes de galvanisation, dans les cellules photoélectriques et dans les pâtes pour brasure), comme catalyseurs dans les réactions chimiques (synthèse organique) et comme agents de polissage pour les verres optiques.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Le **sulfate de cuivre** (CuSO_4 , 7758-98-7) est utilisé dans les pigments pour verres, céramiques et émaux, les vernis en photographie, les compositions pyrotechniques, les insecticides, molluscicides destinés aux filets de pêche et coques de bateaux, bactéricides, herbicides et fongicides (anti-mildiou), la bouillie bordelaise (avec de l'hydroxyde de calcium), la bouillie bourguignonne (avec du carbonate de sodium) et les conservateurs pour le bois. Il est également utilisé en galvanoplastie (dans les électrodes de galvanisation, dans les cellules photoélectriques et dans les pâtes pour brasure), comme mordant pour la teinture et l'impression des textiles et comme agent de flottation dans le raffinage du pétrole.

Le **chlorure cuivrique** (CuCl_2 , 7447-39-4) est utilisé dans les pigments pour verres, céramiques et émaux, les vernis en photographie et les compositions pyrotechniques, les conservateurs pour le bois et les mordants pour la teinture et l'impression des textiles. Il est aussi employé pour le raffinage des métaux cuivre, argent et or, en galvanoplastie (dans les électrodes de galvanisation, dans les cellules photoélectriques et dans les pâtes pour brasure), comme catalyseur dans les réactions chimiques (synthèse organique) et comme agent désodorisants, de désulfuration et de purification dans l'industrie pétrolière.

Le **chlorure cuivreux** (CuCl , 7758-89-6) est utilisé comme catalyseur dans les réactions chimiques (synthèse organique) et comme agent désodorisant, de désulfuration et de purification dans l'industrie pétrolière.

L'**acétate de cuivre** ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 142-71-2) est utilisé dans les pigments pour verres, céramiques et émaux, les insecticides, molluscicides destinés aux filets de pêche et coques de bateaux, bactéricides, herbicides, fongicides (anti-mildiou) et comme catalyseur dans les réactions chimiques (production de caoutchouc) (INERIS, 2004, 2005 ; Commission Européenne 2006a).

2.3.3 LES NANOPARTICULES

D'après l'ANSES³⁶ (2013), des composés du cuivre nanoparticulaires ont été enregistrés dans le cadre de la réglementation sur les nanoparticules. Cette procédure d'enregistrement comporte également des informations sur les usages de ces nanoparticules : ces données sont synthétisées dans le Tableau 9 ci-après.

³⁶ Bilan 2013 de déclarations des substances importées, fabriquées ou distribuées en France en 2012. http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Rapport_public_format_final_20131125.pdf (consulté en mars 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 9. Composés nanoparticulaires du cuivre, d'après l'ANSES (2013).

Nom du composé	Tonnage	Usage
phtalocyanine contenant du cuivre, polychloro	10 - 100 t	Machines, appareils mécaniques, articles électriques/électroniques ; Revêtement et peintures, solvants, diluants ; Utilisation en tant que réactif de laboratoire ; Utilisation dans des processus par lots et d'autres processus (synthèse) pouvant présenter des possibilités d'exposition ; Pulvérisation dans des installations industrielles ; Transfert de substance ou de préparation (chargement/déchargement) à partir de récipients ou de grands conteneurs, ou vers ces derniers, dans des installations spécialisées ; Agriculture, sylviculture, pêche ; Formulation de préparation et/ou reconditionnement ; Fabrication de produits en caoutchouc ; Fabrication de produits en matières plastiques, y compris formulation et conversion ; Bâtiment et travaux de construction.
[29H,31H-phtalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]cuivre	10 - 100 t	Machines, appareils mécaniques, articles électriques/électroniques ; Encres et toners ; Revêtement et peintures, solvants, diluants ; Utilisation dans des processus par lots et d'autres processus (synthèse) pouvant présenter des possibilités d'exposition ; Pulvérisation dans des installations industriels ; Agriculture, sylviculture, pêche ; Formulation de préparation et/ou reconditionnement ; Fabrication de produits en caoutchouc ; Fabrication de produits en matières plastiques, y compris formulation et conversion ; Fabrication d'autres produits minéraux non métalliques, par exemple plâtre, ciment.
[1-[[[2-hydroxyphényl]imino]méthyl]-2-naphtolato(2-)-N,O,O']cuivre	10 - 100 t	Formulation de préparation et/ou reconditionnement.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Nom du composé	Tonnage	Usage
acide nitrique, sel de baryul, produits de réaction avec l'ammoniac, le sel biammonique de l'acide chromique (H ₂ CrO ₄) et le dinatrate de cuivre (2+), calcinés	1 - 10 t	Utilisation en tant que réactif de laboratoire ; Manipulation à faible énergie de substances intégrées dans des matériaux et/ou articles ; Utilisation dans des processus fermés par lots (synthèse ou formulation) ; Utilisation dans des processus par lots et d'autres processus (synthèse) pouvant présenter des possibilités d'exposition ; Tranfert de substance ou de préparation (chargement/déchargement) à partir de récipients ou de grands conteneurs, ou vers ces derniers, dans des installations spécialisées ; Fabrication générale, par exemple machines, équipements, véhicules, autres matériels de transport.
ferrate (4-), hexakis (cyano-C)-, sels d'[(amino-4 phényl)(imino-4 cyclohexadiène-2,5 ylidène-1)méthyl]-4 benzenamine méthylée et de cuivre (2+)	0,1 - 1 t	Formulation de préparation et/ou reconditionnement.
chlorophtalocyanine de cuivre	0,1 - 1 t	Formulation de préparation et/ou reconditionnement.
oxyde de cuivre	0,0001 - 0,001 t	Formulation de préparation et/ou reconditionnement ; Recherche scientifique et développement ; Fabrication de substances chimiques fines.
[1,3,8,16,18,24-hexabromo-2,4,9,10,11,15,17,22,23,25-decachloro-29H,31H-phtalocyaninato(2-)-N29,N30,N31,N32]cuivre	Non Disponible	Machines, appareils mécaniques, articles électriques/électroniques ; Revêtement et peintures, solvants, diluants ; Utilisation dans des processus par lots et d'autres processus (synthèse) pouvant présenter des possibilités d'exposition ; Formulation de préparation et/ou reconditionnement.

Un exemple d'utilisation potentielle des nanoparticules de cuivre est le secteur de la santé : Pour lutter contre les infections contractées en milieu hospitalier elles pourraient être utilisées pour fabriquer des textiles antibactériens pour les hôpitaux.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

C'est l'objectif du projet SONO, («A pilot line of antibacterial and antifungal medical textiles based on a sonochemical process») qui a été financé par la Commission Européenne au début des années 2010. Il se base sur un processus de laboratoire récemment breveté et éprouvé, en une étape, pour imprégner des textiles par des nanoparticules d'oxydes de zinc et de cuivre³⁷.

En termes de volume, l'emploi des nanoparticules reste toutefois négligeable par rapport aux quantités totales de cuivre : il est utilisé en Europe plus d'un million de tonnes de cuivre et de ses composés. Les composés nanoparticulaires employés représentent une quantité de l'ordre de la centaine de tonnes en France.

2.3.4 LE SECTEUR ELECTRIQUE

Le secteur électrique est le secteur industriel où l'on identifie la principale utilisation du cuivre pur. Les produits considérés sont les câbles, les fils et les équipements électriques (bobines, dynamos, transformateurs, connecteurs) (LME, 2010).

Le recours intensif au cuivre s'explique par le fait que ce métal est un excellent conducteur d'électricité et qu'il est résistant à la corrosion (Techniques de l'ingénieur, 2002a). En France, en 2007, il a été consommé 268 000 tonnes de cuivre pour fabriquer des fils et des câbles. On estime, en Europe, que 8 millions de km de câbles de cuivre assurent le transport du courant électrique, d'après Vignes (2013).

2.3.5 LE SECTEUR ELECTRONIQUE ET COMMUNICATION

Le cuivre joue un rôle important dans les technologies de communication. Il est utilisé dans la transmission de données pour le service internet et les communications téléphoniques.

Il est également utilisé, ainsi que ses alliages, dans les lignes d'abonnés et les réseaux locaux et étendus, dans les ordinateurs et les téléphones portables. Dans le secteur des semi-conducteurs, le cuivre pourrait être, à terme, fortement utilisé dans les transistors (ICGS, 2013).

2.3.6 LE SECTEUR DE LA CONSTRUCTION

Le cuivre et l'un de ses alliages, le laiton³⁸, sont très utilisés dans le domaine de la construction. Les produits le mettant en œuvre sont les canalisations de plomberie, de chauffage, mais aussi les fils électriques, les tôles de cuivre pour la couverture (toit et façade) et les tubes pour les gouttières (LME, 2010). L'usage du cuivre pour la couverture et l'évacuation des eaux pluviales dans le bâtiment, est assez peu répandu en France, et concerne environ 5 000 t/an. Cet usage est plus important en Allemagne (70 000 t/an) et en Italie (60 000 t/an), d'après Vignes (2013).

³⁷ http://cordis.europa.eu/result/brief/rcn/11169_fr.html (consulté en juin 2014).

³⁸ Le laiton est composé majoritairement de cuivre, auquel est ajouté jusqu'à 30 % de zinc.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Les tubes de cuivre sont également employés dans les systèmes de protection incendie. En effet, à la différence des tubes en plastique, les tubes en cuivre ne brûlent pas, ni ne fondent, ils ne relâchent pas non plus de fumées nocives ou toxiques.

Le cuivre est également utilisé pour ses propriétés antibactériennes. Les poignées de porte en cuivre permettent de limiter la prolifération des virus et microbes, d'après l'ICSG (2013). Ce matériau peut donc être rencontré dans les hôpitaux et dans le milieu médical en serrurerie et robinetterie afin de lutter contre les infections nosocomiales (éventuellement sous forme nanoparticulaire).

2.3.7 LE SECTEUR DU TRANSPORT

Les alliages de cuivre et de nickel sont utilisés dans la coque des bateaux pour réduire l'encrassement de la coque par les algues et ainsi réduire la trainée et donc la consommation énergétique, d'après l'ICSG (2013).

Dans le secteur automobile, les moteurs, radiateurs, connecteurs, freins peuvent comporter du cuivre. Une automobile comporte environ 22,5 kg de cuivre en moyenne. Les véhicules hybrides, électriques contiendraient plus du double de cuivre (45 kg contre 20 kg) par comparaison avec une voiture classique, d'après Vignes (2013) et l'ICSG (2013).

Les trains et avions de nouvelle génération contiennent également du cuivre. Les trains à grande vitesse peuvent contenir entre 2 et 4 tonnes de cuivre, alors que les trains électriques plus classiques en contiennent entre 1 et 2 tonnes (ICSG, 2013).

2.3.8 LES EQUIPEMENTS INDUSTRIELS

Le cuivre, par sa durabilité et de sa malléabilité, est très utilisé dans les équipements industriels pour fabriquer des pales de turbines, des engrenages et des roulements.

Le cuivre a la propriété de transférer la chaleur, et à cause de cette caractéristique, il est utilisé dans les équipements tels que les échangeurs thermiques, les cuves et les équipements sous pression.

Le cuivre et les alliages du cuivre tel que le laiton, le bronze et le cuivre-nickel sont résistants à la corrosion. Ils sont utilisés dans les équipements marins (plate-forme, canalisation, etc.).

2.3.9 LES PRODUITS GENERAUX DE CONSOMMATION

Le cuivre est utilisé en chaudronnerie (casseroles et marmites), dans les textiles (catalyseur et agent de coloration³⁹) et en tannerie (fixateur et agent de coloration) et en tant qu'algicide (sulfate de cuivre utilisé dans les piscines) (INERIS, 2005 ; Commission européenne, 2003a ; 2003b).

³⁹ Le sulfate de cuivre peut former avec certains colorants azoïques des complexes métalliques résistant à la lumière.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Le cuivre est également utilisé dans l'industrie photographique et dans l'industrie de traitement de surface (OECD, 1995). Dans ce dernier secteur, le cuivre peut, entre autres, être utilisé⁴⁰ pour le cuivrage acide (dans lequel l'électrolyte est un mélange de sulfate de cuivre (50 à 60 g/L) et d'acide sulfurique (60 à 90 g/L)) et pour la réalisation de cartes de circuit imprimé (préparation de la plaque de cuivre support par décapage avec du chlorure de cuivre pulvérisé).

De nombreux objets de décoration peuvent aussi être composés de cuivre et ses alliages : boutons, fermetures éclair, bijoux, etc. (Commission européenne, 2006a).

Enfin, les pièces de monnaies, telles que les pièces de centimes d'euro, contiennent du cuivre, d'après le site internet de la BCE⁴¹.

2.3.10 LE SECTEUR DE L'AGRICULTURE

Dans les élevages de bovins, porcins et volailles, le cuivre est utilisé en tant que complément alimentaire (ICSG, 2013). Selon cette même source, le cuivre favorise la croissance et la prévention de certaines maladies.

Depuis plus d'une centaine d'années, le cuivre est utilisé principalement en tant que fongicide (ACTA, 2014) en viticulture majoritairement (83 %) mais aussi pour la culture fruitière (14 %), pour la culture légumière (2 %) et la culture de la pomme de terre (1 %). Il est utilisé pour le traitement des parties aériennes des cultures. Le sulfate de cuivre est utilisé dans les produits phytosanitaires pour traiter les vignobles contre plusieurs espèces de champignons (majoritairement le mildiou, mais aussi l'oïdium) (ADEME-SOGREAH, 2007). Le sulfate de cuivre est le composant actif de la bouillie bourguignonne (CuSO_4 avec du CO_3Na_2) et de la bouillie bordelaise (CuSO_4 avec $\text{Ca}(\text{OH})_2$) (ADEME-SOGREAH, 2007 ; INERIS, 2004).

Il existe de nombreuses bouillies bordelaises prêtes à l'emploi. Certains traitements anticryptogamiques peuvent être effectués par poudrage au moyen de poudres cupriques renfermant 2,5 % minimum de cuivre métal sous forme de composés insolubles. Parmi les produits cupriques utilisables en pulvérisation, il faut citer l'hydroxyde de cuivre, l'oxyde cuivreux en émulsion huileuse et l'oxychlorure tétracuprique. Ce dernier est un sel insoluble (poudres mouillables à 50 % de cuivre métal) que l'on associe souvent aux fongicides organiques de synthèse (ACTA, 2014).

Le traitement au cuivre se pratique sur les vignes et sur les arbres fruitiers avec des doses moyennes respectivement de 1 000 à 2 500 g Cu/ha/an et de 3 750 à 5 000 g Cu/ha/an (ADEME-SOGREAH, 2007).

2.3.11 LES SECTEURS INNOVANTS

⁴⁰ Le cuivre peut aussi être utilisé pour le revêtement en laiton (l'électrolyte est composé de cyanure de cuivre (8 à 15 g/L) et de cyanure de zinc (30 g/L)).

⁴¹ Banque Centrale Européenne : <http://www.ecb.europa.eu/euro/html/index.fr.html> (consulté en mars 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Des utilisations novatrices du cuivre se développent dans les différents secteurs. Ces nouvelles utilisations induisent une augmentation de la demande en cuivre ; les principales sont :

- les cellules photovoltaïques des panneaux solaires (CDA, 2006),
- les puces en cuivre développées par l'industrie des semi-conducteurs, application décrite ci-dessus dans le secteur électronique et communication (ICSG, 2013).

2.3.12 AUTRES SECTEURS

D'autres secteurs pour lesquels nous disposons de moins d'informations pourraient également employer du cuivre :

- La préservation du bois (sel de cuivre),

Certains tours de refroidissement peuvent utiliser du bois pour leur structure de soutien. Dans ce cas, les bois sont traités pour assurer leur longévité. D'après la Commission Européenne (2001), le traitement est basé sur le CCA (sulfate de cuivre, dichromate de potassium et pentaoxyde d'arsenic) grâce à sa capacité à rester sur le bois. Étant donné que le CCA contient du cuivre et de l'arsenic, il semble peu probable que ce produit continue à être utilisé à l'avenir.

De manière plus générale, les composés du cuivre utilisés pour la conservation du bois sont le sulfate de cuivre et l'oxyde et le chlorure cuivrique (INERIS, 2005). De même, bien que le fait soit peu documenté, les produits suivant à base de cuivre, semblent employés dans le domaine de la préservation du bois : ACQ (composé quaternaire de cuivre aminé) et le CBA (composé de type azole de cuivre et de bore).

- Les peintures antisalissures marines,

Selon un expert interrogé en 2010, depuis l'interdiction de l'usage des TBT (tributylétain), 90 à 95 % des peintures antifouling contiennent du cuivre comme biocide.

- La chimie (catalyseurs, additifs),

Le cuivre est employé en tant que catalyseur dans de nombreuses réactions chimiques. Selon l'INERIS (2005) les formes du cuivre les plus employées pour cet usage sont l'oxyde cuivreux et cuivrique, le chlorure cuivrique et cuivreux (destiné à la synthèse organique) et l'acétate de cuivre (destiné à la production du caoutchouc).

Un exemple quant à l'usage du cuivre en tant que catalyseur est lié à l'oxydation des gaz contenant des composés chlorés et des COV. Pour cet usage l'utilisation d'oxydes de cuivre est rapportée par le BREF « traitement des eaux usées du secteur de la chimie » de 2003.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

- L'industrie textile

Les composés du cuivre sont utilisés en tant que mordants⁴² pour la teinture et l'impression des textiles. Il s'agit du chlorure cuivrique et du sulfate de cuivre (INERIS, 2005).

- L'industrie du papier

Cette industrie semble utiliser du cuivre à travers certaines encres. En revanche, selon nos informations, le cuivre n'est pas directement utilisé lors de la production de papier. Néanmoins cet élément peut être rejeté par les sites industriels réalisant cette production du fait de l'utilisation de papiers recyclés au cours du procédé (PRID, 2001).

Notons qu'il est fort probable que d'autres secteurs industriels non identifiés au cours de ce travail emploient et/ou rejettent du cuivre.

⁴² Le mordantage (utilisation d'un mordant lors de l'impression des textiles) consiste à imprégner le tissu d'un produit qui retiendra ensuite les pigments ou les tanins afin de fixer la couleur durablement et obtenir des couleurs vives.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

3 REJETS DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 EMISSIONS ANTHROPIQUES TOTALES

Le suivi du cuivre dans l'environnement est régi par la réglementation française et européenne. Les principales émissions de cette substance dans l'environnement sont donc recensées au niveau français (à travers les bases de données BASOL⁴³, IREP⁴⁴, ...) et au niveau européen (notamment à travers la base de données E-PRTR⁴⁵).

Les apports de cuivre anthropique ont principalement pour origine (IFEN, 2007) :

- les activités industrielles qui émettent majoritairement dans les eaux et les sols ;
- les activités urbaines et le trafic routier qui émettent principalement dans l'air ;
- les activités agricoles (les épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles ; les traitements phytosanitaires des cultures des vignes et des arbres; l'utilisation d'engrais minéraux ; l'épandage de composts et des boues issues des STEP) qui émettent principalement vers les sols (ADEME-SOGREAH, 2007).

A titre d'illustration et même si la données est un peu ancienne, les émissions de cuivre dans les différents compartiments en fonction des différentes sources (trafic, agriculture, traitement des déchets, résidentiel et industrie) sont données pour l'UE 15 dans la Figure 9, d'après ECI (2008a).

⁴³ Base de données *Basol* sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/recherche.php> (consulté en février 2014).

⁴⁴ Registre français des émissions polluantes <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php> (consulté en mars 2014).

⁴⁵ European Pollutant Release and Transfer Register : <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx> (consulté en mars 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES



Figure 9. Distribution des émissions de cuivre par compartiment environnemental et par source dans l'Union Européenne en 2008 (EU15), d'après ECI (2008a).

Les principaux émetteurs de cuivre vers l'eau sont le traitement des déchets, le secteur des transports et l'industrie. Le secteur des transports représente près de 90 % des émissions de cuivre vers l'atmosphère. Le principal émetteur de cuivre vers le sol est l'agriculture (plus de 70 %). De façon agrégée pour tous les compartiments de l'environnement, les principaux émetteurs de cuivre sont l'agriculture et secteur des transports, donc des sources principalement diffuses.

L'évolution des émissions du cuivre et ses composés déclarées dans le cadre de l'arrêté du 31 janvier 2008 par les industriels, entre 2008 et 2012, est présentée dans le Tableau 10 ci-après. Les données affichées sont issues du registre français des émissions polluantes IREP⁴⁶. A titre de comparaison, ce tableau comprend également les valeurs de la base de données E-PRTR⁴⁷ pour les émissions de l'UE 27.

Rappelons que le registre français des émissions polluantes IREP différencie les émissions directes dans l'eau de celles qui sont indirectes. Un rejet direct est défini comme un rejet isolé, après station d'épuration interne au site industriel ou directement dans le milieu naturel, un rejet indirect est défini comme un rejet raccordé à une station d'épuration extérieure à l'installation industrielle émettrice.

⁴⁶ <http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php> (consulté en mars 2014).

⁴⁷ European Pollutant Release and Transfer Register : <http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx> (consulté en mars 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

De plus, pour IREP comme pour E-PRTR, seuls les rejets supérieurs à un seuil donné sont soumis à déclaration (seuil défini substance par substance) ; de façon globale, les seuils appliqués par E-PRTR sont plus élevés que ceux appliqués dans IREP. Les informations issues de ces deux bases de données ne peuvent donc pas être considérées comme exhaustives, ni directement comparées.

Tableau 10. Emissions de cuivre et ses composés dans l'environnement, d'après IREP et E-PRTR.

Base de données	IREP					E-PRTR	
	France					France	UE 27
Emissions de cuivre et ses composés	2008	2009	2010	2011	2012	2011	2011
Air (kg/an)	14 849	14 821	11 263	14 128	8 303	14 100	118 000
Eau total (kg/an)	44 543	61 067	64 839	36 865	35 956	31 800	297 000
dont eau direct (kg/an)	37 179	53 565	59 179	31 824	32 821	n.d.	n.d.
dont eau indirect (kg/an)	7 364	7 502	5 660	5 041	3 135	n.d.	n.d.
Sol (kg/an)	96 614	75 968	75 438	56 303	82 032	28 100	31 400

n. d. : non défini

Selon IREP, en 2012, en France, les émissions vers le sol (environ 82 tonnes soit 65 % des émissions totales dans l'environnement) et vers les eaux (environ 36 tonnes soit 28 % du total) sont plus importantes que celles vers l'air (environ 8 tonnes soit 7 % du total).

La France occupe une place importante dans les émissions de cuivre à l'échelle de l'Union Européenne. En 2011, les émissions vers le sol, l'eau et l'air représentent respectivement 90 %, 11 % et 12 % du total des émissions déclarées dans l'UE (27). Toutefois, au niveau européen, il semblerait que la France est sur-représentée quant aux déclarations des émissions vers les sols : ces données doivent donc être utilisées prudemment.

D'autre part, de façon générale, pour l'année 2011, les données de IREP (2014) sont cohérentes avec les émissions industrielles déclarées dans le registre européen des rejets et des transferts de polluants E-PRTR, à l'exception des émissions vers les sols. Néanmoins, les différences observables entre ces deux sources de données sont liées aux faits que :

- la base de données IREP peut contenir des informations volontairement fournies par les industriels sur les rejets non soumis à déclaration (rejets inférieurs aux seuils de

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

déclaration) alors que, par construction, la base de données E-PRTR exclut la prise en compte de ces données ;

- la base de données IREP prend en compte les rejets d'un plus grand nombre de secteurs d'activité industrielle par rapport à ceux considérés dans E-PRTR.

Les évolutions des émissions sont disparates selon les milieux. Les émissions vers l'air varient sur ces 5 années d'environ 8 000 à 15 000 kg/an avec pour écart type 2 853 kg/an, celles vers l'eau d'environ 36 000 à 65 000 kg/an avec un écart type de 13 538 kg/an, celle vers les sols d'environ 56 000 à 97 000 kg/an avec un écart type de 14 505 kg/an.

3.2 EMISSIONS ATMOSPHERIQUES

3.2.1 EMISSIONS FRANÇAISES

En France, selon l'INS⁴⁸, les émissions atmosphériques de cuivre en 2007 étaient réparties sur le territoire comme le montre la figure ci-après.

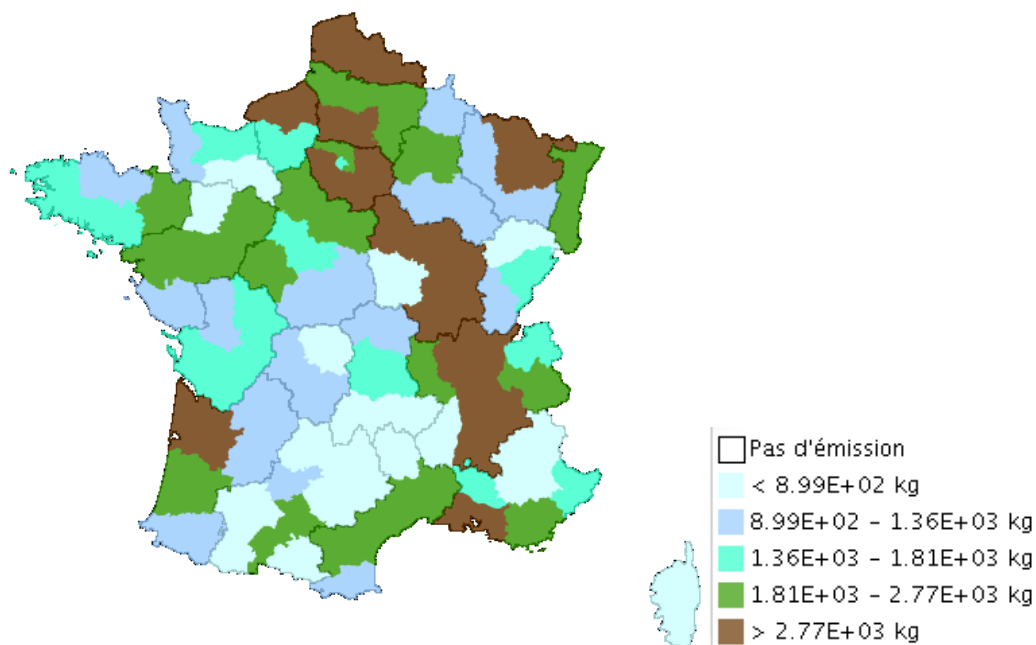


Figure 10. Répartition des émissions atmosphériques de cuivre en France en 2007, d'après l'INS.

⁴⁸ Inventaire National Spatialisé : <http://90.83.82.201/ins-webapp/> (consulté en avril 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Les départements ayant émis le plus de cuivre en 2007 étaient le Nord, le Pas-de-Calais, la Moselle, l'Oise, la Seine-Maritime, la Seine-et-Marne, l'Essonne, les Yvelines, l'Yonne, la Côte-d'Or, la Saône-et-Loire, le Rhône, l'Ain, l'Isère, la Drôme, les Bouches-du-Rhône et la Gironde.

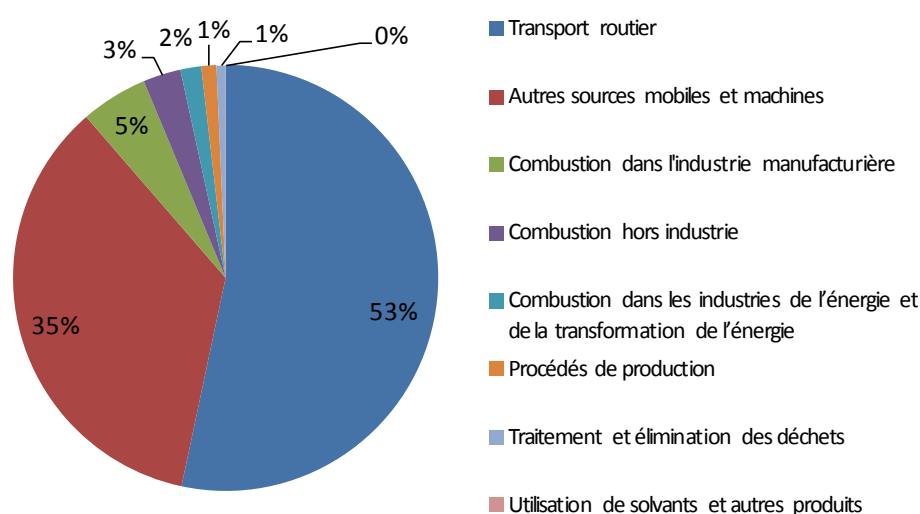


Figure 11. Secteurs émettant du cuivre dans l'atmosphère en France en 2007, d'après l'INS.

Les deux secteurs émettant le plus de cuivre en France en 2007 étaient le transport routier (53 %) et les autres sources mobiles et machines (35 %).

Selon le CITEPA⁴⁹, le cuivre et ses composés sont principalement rejetés dans l'air par les sous-secteurs suivants (sous-secteurs prépondérants en 2011 pour la France métropolitaine) :

- | | |
|--|------|
| 1- Voitures particulières diesel catalysées : | 26 % |
| 2- Transport ferroviaire : | 24 % |
| 3- Poids lourds diesel : | 14 % |
| 4- Véhicules utilitaires diesel catalysés : | 12 % |
| 5- Voitures particulières essence catalysées : | 11 % |

Ces mêmes données peuvent être présentées sous forme graphique (Figure 12).

⁴⁹ Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique <http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/metaux-lourds/cuivre> (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Selon ces chiffres, deux secteurs prédominent dans les émissions de cuivre : le transport routier (usure des plaquettes de freins) et les autres transports (notamment le transport ferroviaire avec l'usure des caténaires).

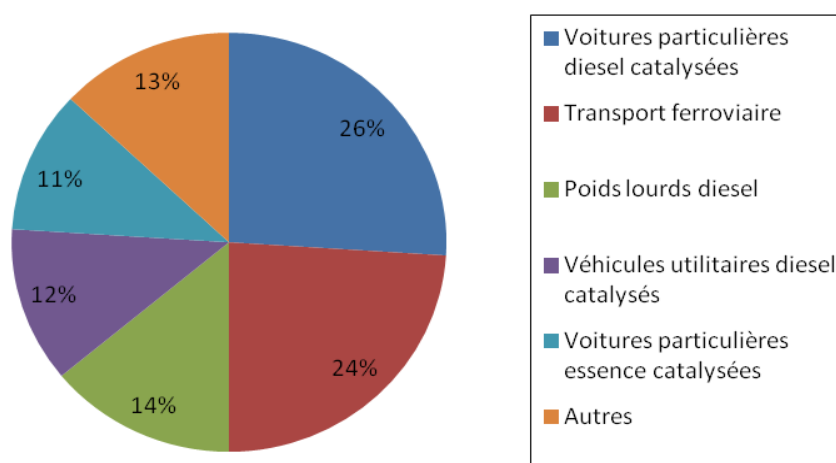
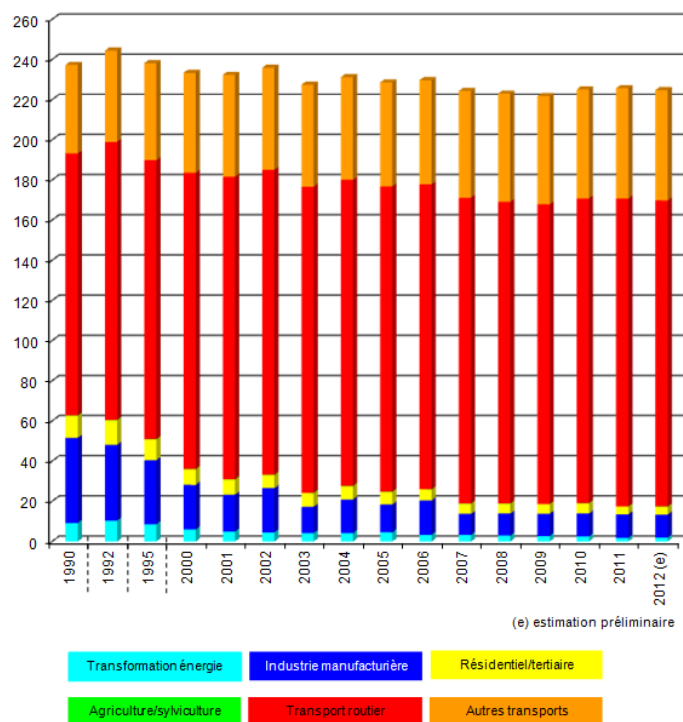


Figure 12. Secteurs responsables des rejets atmosphériques de cuivre et de ses composés, d'après les données du CITEPA.

Les rejets atmosphériques ont représenté 226 tonnes en 2011. Ce chiffre représente une augmentation de 1,8 % par rapport à 2009 (rejets les plus bas enregistrés depuis 1990). La diminution observée de 1990 à 2011 équivaut à -4,9 % (cf. Figure 13 ci-après).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES



Source CITEPA / Format SECTEN – Avril 2013

Figure 13. Emissions de cuivre dans l'air en France métropolitaines en tonnes, d'après le CITEPA.

3.2.2 LE SECTEUR DES TRANSPORTS ROUTIERS ET FERROVIAIRES

La pollution atmosphérique en cuivre et ses composés vient principalement du secteur des transports. Comme illustré par la figure précédente, le secteur du transport routier représente 68 % des émissions atmosphériques totales de cuivre en France en 2011 et le secteur des transports ferroviaires 24 %.

Le Tableau 11 ci-après présente l'évolution des données des émissions de cuivre vers l'atmosphère et la part relative aux transports et plus particulièrement aux transports routiers, d'après le CITEPA.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 11. Emissions atmosphériques de cuivre dans le domaine des transports, d'après le CITEPA.

Date	Emissions de cuivre en France en tonnes	% des émissions dues aux transports par rapport au total des émissions	% des émissions dues aux transports routiers par rapport au total des émissions	Emissions dues aux transports en France en tonnes	Emissions dues aux transports routiers en France en tonnes
1990	237	74	55,3	175	131
2000	233	85	63,5	198	148
2006	230	89	66,1	204	152
2011	226	92	67,7	208	153

Malgré le fait que les émissions totales de cuivre sont en diminution depuis 1990, les émissions de cuivre dues aux transports ont augmenté. En effet, ces émissions représentaient 131 tonnes en 1990 et 153 tonnes en 2011.

En 2011, la part des transports en tant que contributeur aux émissions de cuivre est importante : 92 % des émissions totales de cuivre sont dues aux transports et 74 % des émissions de cuivre dues aux transports correspondent aux transports routiers (soit 66,1 % des émissions totales de cuivres). De 1990 à 2007, en France, les émissions de cuivre (non réglementées) dues aux transports ont augmenté de 31 % pour les transports routiers et de 20 % pour les transports ferroviaires.

3.2.3 LES EMISSIONS INDUSTRIELLES

En Europe, en 2011, les principaux émetteurs industriels de cuivre vers l'atmosphère sont la Pologne, l'Allemagne, la France et l'Espagne. Ils représentent respectivement 25 % (29 tonnes), 15 % (17 tonnes)⁵⁰ et 12 % (14 tonnes) et 10 % (19 tonnes) des émissions industrielles européennes⁵⁰ vers l'air. Les secteurs les plus significatifs sont la production de métaux non ferreux à partir de minerais, de concentrés et de matériaux secondaires (27,2 %), la production du fer et de l'acier brut incluant le moulage continu (24,1 %) et les centrales thermoélectriques et autres installations de combustion (16,1 %), d'après l'E-PRTR.

En France, d'après les données E-PRTR de l'année 2011, les secteurs les plus importants quant à leurs émissions de cuivre et de ses composés dans l'atmosphère sont :

- la production de métaux non ferreux à partir de minerais, de concentrés et de matériaux secondaire (36,7 %) ;

⁵⁰ Les données européennes considérées ci-dessus sont les données issues des 27 membres actuels de l'Union Européenne.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

- la production à l'échelle industrielle de produits chimiques organiques (26,6 %) ;
- le grillage ou le frittage des minerais métalliques (y compris de minerais sulfurés) (9,7 %) ;
- les fonderies de métaux ferreux (8,4 %).

Le secteur de la production de métaux non ferreux à partir de minerais, de concentrés et de matériaux secondaires émet plus de 5,181 tonnes de cuivre et de ses composés, en 2011.

D'après IREP, les émissions industrielles atmosphériques de l'année 2011 se répartissent sur les régions françaises suivantes :

- Lorraine (41 % répartis sur 6 sites) ;
- Provence Alpes Côtes d'Azur (24 % répartis sur 2 sites) ;
- Nord Pas de Calais (15 % répartis sur 5 sites) ;
- Champagne Ardenne (7 % répartis sur 4 sites) ;
- Aquitaine (5 % répartis sur 1 site) ;
- Midi-Pyrénées (4 % répartis sur 1 site) ;
- Rhône-Alpes (3 % répartis sur 2 sites) ;
- Haute Normandie (1 % réparti sur 1 site) ;

3.3 EMISSIONS VERS LE MILIEU AQUATIQUE

Selon l'Agence de l'eau Seine Normandie (2009) et, à titre d'exemple, l'origine du cuivre dans la Seine à Poses (estuaire) en 2006 est :

- urbaine (60 %) ;
- naturelle (15 %) ;
- autre dont industrielle (25 %).

3.3.1 LES EMISSIONS INDUSTRIELLES VERS LES EAUX

Dans l'Union européenne, en 2011, les principaux émetteurs sont le Royaume-Uni, la Roumanie, l'Allemagne, l'Italie et la France. Ils représentent respectivement 18 % (52 tonnes), 12 % (36 tonnes), 12 % (34 tonnes), 11 % (32 tonnes) et 11 % (32 tonnes) des émissions industrielles européennes⁵¹ vers l'eau, d'après E-PRTR.

D'après cette même source, en 2011, à l'échelle de l'UE 27 et de la France, un des secteurs les plus significatifs correspond aux installations de traitement des eaux résiduaires urbaines. Ce secteur représente 50,4 % (16 tonnes) du total des émissions françaises de cuivre et de ses

⁵¹ Les données européennes considérées ci-dessus sont les données des 27 membres actuels de l'Union Européenne.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

composés vers les eaux. En France, un autre secteur important est la production de métaux non ferreux à partir de minerais, de concentrés et de matériaux secondaires (6 tonnes soit 19,8 % du total des émissions françaises de cuivre et de ses composés vers les eaux pour l'année 2011).

Par ordre d'importance décroissante, les bassins versants français les plus émetteurs (émissions industrielles) de cuivre et de ses composés vers les eaux pour l'année 2011 sont (E-PRTR, 2014) :

- le bassin RMC Rhône Méditerranée Corse (49 %) ;
- le bassin Seine Normandie (21 %) ;
- le bassin du Rhin (9 %) ;
- le bassin Ardour Garonne (8 %) ;
- le bassin Loire Bretagne (6 %) ;
- le bassin Artois Picardie (6 %) ;
- le bassin de la Meuse (1 %).

D'après les données RSDE⁵², les principaux flux de cuivre proviennent des centrales thermiques de production d'électricité (72 %) et de l'industrie agro-alimentaire (pour la catégorie « produit d'origine animale » de ces industries) (22 %).

3.3.2 LES EMISSIONS NON INDUSTRIELLES

Selon les résultats du projet de recherche AMPERES (2009), le cuivre fait partie des composés toujours détectés (à plus de 90 % des cas) en entrée des STEP et en sortie de STEP (traitements secondaires). Dans une STEP possédant un traitement tertiaire, le cuivre ne fait pas partie des composés toujours détectés en sortie.

Selon cette même source, le cuivre fait partie des composés les plus concentrés en entrée de STEP, en effet, la concentration est en général supérieure à 10 µg/L. Le cuivre est généralement retrouvé en sortie de STEP à une concentration comprise entre 1 et 10 µg/L.

Les métaux représentent 82 % en masse du flux total des polluants étudiés dans le cadre de cette étude, et le cuivre représente 2,1 % du flux total en entrée par équivalent habitant⁵³. En sortie de STEP, les métaux représentent 97,4 % en masse du flux total et le cuivre représente 1 % du flux total par équivalent habitant. De manière générale, le cuivre est donc peu représenté parmi les métaux dans les rejets aqueux non industriels.

Nous n'avons pas de précision sur le type de traitements utilisés dans les STEP étudiées.

⁵² Rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (consulté le 13 juin 2014).

⁵³ Equivalent habitant : unité de mesure utilisée pour les stations d'épuration.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

3.4 EMISSIONS VERS LES SOLS

Les apports de cuivre et de ses composés dans les sols ont différentes origines : les activités industrielles, les activités agricoles, les activités urbaines et les activités liées aux transports.

3.4.1 LES EMISSIONS INDUSTRIELLES

En Europe, en 2011, les émissions industrielles vers les sols recensées dans E-PRTR se situent en France, Allemagne, Pologne et Espagne avec respectivement 90 % (28 tonnes), 9 % (3 tonnes), 1 % (0,2 tonne) et 0,1 tonne. Ces émissions représentent les seules émissions industrielles européennes⁵⁴ déclarées vers les sols. Les activités les plus significatives sont la production de pulpe à partir de bois et autres matériaux fibreux similaires (52,5 %), la mise en décharge de déchets non dangereux (20,1 %).

En France, d'après les données de 2011, les secteurs les plus importants quand à leurs émissions de cuivre et de ses composés vers les sols sont :

- la production de pulpe de papier à partir des arbres ou d'autres matériaux fibreux similaires (58,6 %, 16,5 tonnes) ;
- la mise en décharge de déchets non dangereux (22,4 %, 6,3 tonnes) ;
- la production de papier, de carton et autres produits primaires du bois (12,8 %, 3,6 tonnes) ;
- les traitements et les mises en œuvres de matières animales et végétales pour la production de boissons et de nourritures (5,1 %, 1,4 tonnes) ;
- les abattoirs (0,9 %, 0,3 tonnes).

3.4.2 LES EMISSIONS SUR LES SOLS AGRICOLES

Les apports annuels en France de cuivre et de ses composés sur les sols agricoles sont estimés à environ 4 869 tonnes/an, d'après l'ADEME (2007)⁵⁵.

⁵⁴ Les données européennes considérées ci-dessus sont les données des 27 membres actuels de l'Union Européenne.

⁵⁵ <http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15725> (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Les principales sources identifiées sont (ADEME) :

- les déjections animales (53 %) ;
- les traitements phytosanitaires (34 %) ;
- les boues et composts (5 %) ;
- les retombées atmosphériques (5 %) ;
- les engrais minéraux (2 %) ;
- les amendements calciques et magnésiens (1 %).

3.4.3 LES EMISSIONS LIEES A DES EPANDAGES DE BOUES ET DE DECHETS

3.4.3.1 BOUES ET DECHETS D'ORIGINE URBAINE

D'après l'Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse⁵⁶, le traitement des eaux usées urbaines produit, sur les bassins Rhône Méditerranée et Corse (d'une superficie de 130 000 km²), 280 000 tonnes de matière sèche de boues par an. L'apport des éléments traces métalliques aux sols a lieu par l'épandage et par le compostage des boues.

Sur le territoire de l'Agence de l'eau Rhône-Méditerranée et Corse, en 2009, 4 % des stations d'épuration produisaient des boues non conformes vis-à-vis des éléments traces métalliques (pour rappel, la valeur seuil réglementaire pour le cuivre est de 1 000 mg/kg). 60 % de ces dépassements sont dus au cuivre (Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse). La concentration moyenne en cuivre des boues urbaines des bassins Rhône Méditerranée Corse est d'environ 350 mg/kg en 2010.

3.4.3.2 BOUES ET DECHETS D'ORIGINE AGRICOLE

Les déjections animales représentent un apport important dans les sols (53 % du cuivre entrant dans les sols agricoles). Cela s'explique par le fait que l'alimentation des élevages bovins, porcins et de volailles est complétée en cuivre. Ces animaux sont sensibles au cuivre qui favorise leur croissance et prévient l'apparition des maladies. Cependant, le cuivre est peu assimilable, il est donc ajouté en quantité importante dans l'alimentation et se retrouve ensuite dans les déjections. Les épandages des déjections animales sont importants sur les sols agricoles (environ 300 000 millions de tonnes de matières brutes (données de l'année 2000) (ADEME-SOGREAH, 2007).

⁵⁶ http://www.eaurmc.fr/fileadmin/documentation/brochures_d_information/qualite_eaux_boues/qualite_boues_rapport_2011.pdf (consulté en février 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

3.4.4 EMISSIONS LIEES A LA FERTILISATION DES SOLS ET A LA PROTECTION DES CULTURES

34% du cuivre entrant dans les sols agricoles sont issus des traitements phytosanitaires. Le cuivre provient de différentes sources⁵⁷ :

- traitement à la « bouillie bordelaise » dans les zones de vignes ou d'arboriculture ;
- produits phytosanitaires dans des parcelles exploitées pour certaines cultures intensives ;
- épandage de lisiers de porcs.

D'autre part, les engrais minéraux et les amendements calciques et magnésiens ont un rôle (bien que faible) quant aux apports de cuivre sur les sols agricoles (moins de 5 %) (ADEME-SOGREAH, 2007).

3.4.5 EMISSIONS DIFFUSES D'ORIGINE ATMOSPHERIQUE

Les retombées atmosphériques jouent un faible rôle quant aux apports de cuivre sur les sols agricoles (moins de 5 %) (ADEME-SOGREAH, 2007).

3.5 POLLUTIONS HISTORIQUES

BASOL⁵⁸ est une base de données française sur les sites et sols pollués ou potentiellement pollués appelant une action des pouvoirs publics, à titre préventif ou curatif. Le site internet de cette base de données permet d'effectuer des recherches par substance : la recherche des sites ou sols pollués (ou potentiellement pollués) par du cuivre aboutit à un résultat de 1 127 localisations en France, dont :

- 61 sites traités et libres de toute restriction,
- 593 sites traités avec surveillance et/ou restriction d'usage,
- 187 sites en cours de travaux,
- 255 sites en cours d'évaluation,
- 31 sites mis en sécurité et devant faire l'objet d'un diagnostic,
- 643 sites ayant abouti à un impact dans les eaux souterraines (teneurs anormales),
- 5 sites ayant abouti à l'arrêt d'un captage AEP⁵⁹.

⁵⁷ <http://etm.oreans.inra.fr/webetmqu.htm> (consulté en février 2014).

⁵⁸ <http://basol.developpement-durable.gouv.fr/recherche.php> (consulté en février 2014).

⁵⁹ Captage AEP : captage destiné à l'alimentation en eau potable.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

4 DEVENIR ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1 COMPORTEMENT DU CUIVRE DANS L'ENVIRONNEMENT

4.1.1 COMPORTEMENT DANS LES MILIEUX AQUATIQUE

Dans les milieux aquatiques, le comportement du cuivre est influencé par de nombreux processus tel que la complexation avec des ligands organiques (surtout sur les groupes NH_2 et SH , et dans une moindre mesure sur le groupe OH) ou minéraux. Des phénomènes d'adsorption peuvent également avoir lieu sur des oxydes métalliques, des argiles ou des matières organiques particulaires, par bioaccumulation, par présence de cations de compétition (Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , etc.), par présence de sels (OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ...) et par échange entre les sédiments et l'eau (INERIS, 2005).

La majorité du cuivre rejeté dans l'eau est sous forme particulaire et tend à se déposer, à précipiter ou à s'adsorber à la matière organique, au fer hydraté, aux oxydes de manganèse ou aux argiles. Dans une eau dure, une majorité du cuivre est précipitée sous forme de composés insolubles (carbonate à hauteur de 0,1 à 1 mg/L) (DRIRE Basse Normandie, 2007). Plus particulièrement l'oxyde cuivreux Cu_2O est insoluble dans l'eau alors que les formes CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et CuCl_2 ne le sont pas (INERIS, 2005).

L'ion Cu^+ est instable dans l'eau sauf en présence d'un ligand stabilisateur comme les sulfures, les cyanures ou les fluorures. L'ion Cu^{2+} forme de nombreux complexes stables avec des ligands minéraux, tels les chlorures ou l'ammonium, ou avec des ligands organiques (INERIS, 2005).

Dans l'eau, le cuivre particulaire représenterait de 40 à 90 % du cuivre. Après introduction du cuivre dans le milieu aquatique, l'équilibre chimique est généralement atteint en 24 heures (INERIS, 2005). Dans les milieux naturels, généralement, bien au-delà de 90 % du cuivre est complexé : Tipping (1994) a montré que 99,8 % de cuivre est lié aux acides humiques dans les milieux aquatiques.

La distribution du cuivre dans le milieu aquatique et le sol est exprimée par le coefficient de partage de cuivre (K_d).

Un examen approfondi des données existantes sur la répartition du cuivre dans les particules en suspension et les sédiments (Heijerick et al, 2005) et des sols a révélé que les coefficients de partage sont tributaires de la physico-chimie de l'environnement (pH, matière organique, oxydes de fer), d'après l'ECI⁶⁰ (2008a).

4.1.2 COMPORTEMENT DANS LES SOLS

⁶⁰ <http://echa.europa.eu/fr/copper-voluntary-risk-assessment-reports/-/substance/464/search/+/term> (consulté en mars 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Dans la nature, le cuivre se trouve aux états d'oxydation I ou II, sous forme de sulfures, sulfates, carbonates, oxydes et sous forme native minérale. Le comportement du cuivre dans le sol dépend de nombreux facteurs : le pH du sol, son potentiel redox, sa capacité d'échange cationique, le type et la distribution de matières organiques, la présence d'oxydes, la vitesse de décomposition de la matière organique, les proportions d'argiles, de limons et de sables, le climat et le type de végétation présente (INERIS, 2005).

L'adsorption du cuivre dans le sol, les sédiments, les colloïdes et les particules en suspension jouent un rôle important pour le comportement du cuivre dans l'environnement. Les particules inorganiques telles que les minéraux d'argile et de fer, de manganèse et oxydes d'aluminium, ainsi que des matières organiques, constituent les principaux adsorbants pour le cuivre dans l'eau, les sédiments et le sol (Landner et Lindeström 1999). Le pH et la matière organique sont les facteurs abiotiques les plus importants affectant l'adsorption du cuivre. La matière organique limite le mouvement et la disponibilité des métaux lourds, même dans des conditions très acides (Tyler et McBride, 1982, cité par l'ECI⁶⁰, 2008a).

L'adsorption du cuivre dans le sol dépend donc fortement du pH. En effet, une diminution du pH entraîne une réduction de la quantité de métal fixé et donc une libération du métal (HLAVACKOVA, 2005).

Dans les sols, le cuivre se fixe préférentiellement sur la matière organique (cela concerne de 25 à 50 % du cuivre), les oxydes de fer et de manganèse, les carbonates et les argiles. Cette caractéristique fait que la majorité du cuivre reste fortement adsorbée dans les quelques centimètres supérieurs du sol, spécialement sur les matières organiques présentes. Le cuivre migre donc peu en profondeur, sauf dans des conditions particulières de drainage ou en milieu très acide (INERIS, 2005).

4.1.3 COMPORTEMENT DANS L'ATMOSPHERE

Le cuivre métal, au contact de l'air s'oxyde lentement en Cu_2O qui recouvre alors le métal d'une couche protectrice (contre la corrosion) ce phénomène est nommé passivation du métal (Bérut, 2008).

Le cuivre est rejeté dans l'atmosphère sous forme particulaire d'oxyde, de sulfate ou de carbonate ou adsorbé à de la matière particulaire (INERIS, 2005).

4.2 PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

Le cuivre a été analysé dans différents compartiments environnementaux. Les résultats sont présentés dans le Tableau 12 ci-après.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 12. Concentrations en cuivre total dans les différents milieux environnementaux à l'échelle de l'Europe, d'après le FOREGS⁶¹.

Milieu	Unité	Nombre d'échantillons	Minimum	Médiane	Moyenne	Maximum
Sol couche de surface	mg/kg	783	0,86	13,9	17,2	125
Sol couche profonde	mg/kg	840	0,81	13	17,3	256
Humus	mg/kg	367	<0,3	7,9	11,6	296
Sédiments des cours d'eau	mg/kg	852	1	17	22,1	877
Sédiments de la plaine alluviale	mg/kg	747	2	17	25,4	495
Eau	µg/L	808	0,08	0,88	1,23	14,6

Le nombre d'échantillons pour chacun des milieux est important. Les concentrations en cuivre des milieux à l'échelle de l'Europe sont bien représentées numériquement.

Par comparaison des moyennes, les milieux solides les plus pollués sont les sédiments de plaine alluviale avec 25,4 mg/kg, les sédiments des cours d'eau avec 22,1 mg/kg, puis les sols des couches profondes avec 17,3 mg/kg et ceux des couches de surface avec 17,2 mg/kg.

La concentration maximale mesurée est de 877 mg/kg (plus de 40 fois supérieure à la valeur moyenne) et se trouve dans des sédiments des cours d'eau.

Les 808 échantillons d'eau analysés ont une moyenne de 1,23 µg/L. La valeur maximale mesurée est de 14,6 µg/L, elle correspond à un peu plus de 10 fois la valeur moyenne.

4.2.1 MILIEUX AQUATIQUES

D'après le FOREGS, les teneurs en cuivre total dans les cours d'eau, présentées dans la Figure 14 ci-après, peuvent atteindre 3 µg/L dans la plupart des pays européens.

⁶¹ Forum of European Surveys Geological : <http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php> (consulté en mars 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

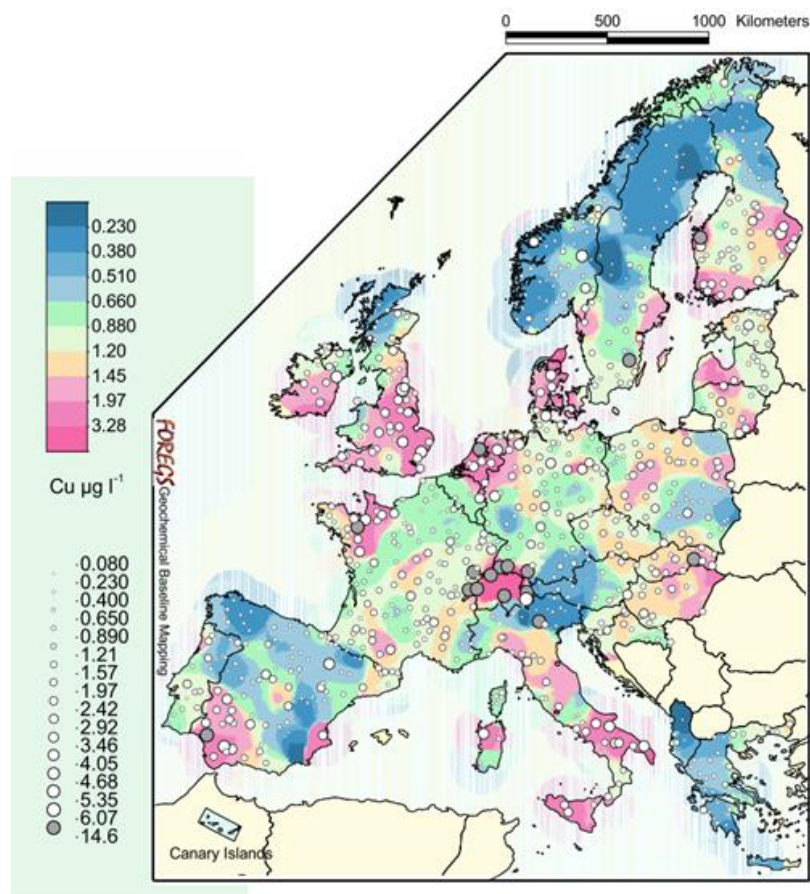


Figure 14. Distribution géographique du cuivre dans les cours d'eau, d'après FOREGS.

D'après FOREGS (2010), en France, la majorité du territoire est concernée par des concentrations dans les eaux inférieure à $1,4 \mu\text{g/L}$ (valeur de la NQE, cf. § 1.2.3).

Le cuivre est présent dans les eaux douces du bassin Seine Normandie à des concentrations de 3 à $4 \mu\text{g/L}$ (analyses de 1995 à 2005). Dans les eaux marines le cuivre se retrouve à des concentrations variant de 0,1 à $4 \mu\text{g/L}$ (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

Les matières en suspension des cours d'eau sont fortement chargées en cuivre. Les analyses réalisées dans le bassin de la Seine montrent que le cuivre est présent à des concentrations de 7 à 130 mg/kg . Dans le Rhône, la concentration en cuivre peut atteindre 320 mg/kg (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

4.2.2 SEDIMENTS

Les sédiments du bassin de la Seine ont une concentration en cuivre inférieure à 50 mg/kg ps⁶², ceux du canal de la Deûle (62) sont à 380 mg/kg ps et ceux de la Seine en Ile de France varient de 150 à 350 mg/kg ps (analyse de 2001 à 2003) (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

Les sédiments des ports français présentent une concentration moyenne en cuivre importante avec 24 mg/kg ps. Au niveau de la Manche-Mer du Nord, les concentrations en cuivre dans les sédiments varient de 18 à 35 mg/kg ps, dans l'Atlantique de 10 à 53 mg/kg ps et dans la Méditerranée 107 à 745 mg/kg ps (Agence de l'eau Seine-Normandie, 2009).

Les Figure 15 et Figure 16 ci-après présentent les teneurs en cuivre dans les sédiments à l'échelle de l'Europe.

⁶² ps : Poids sec.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

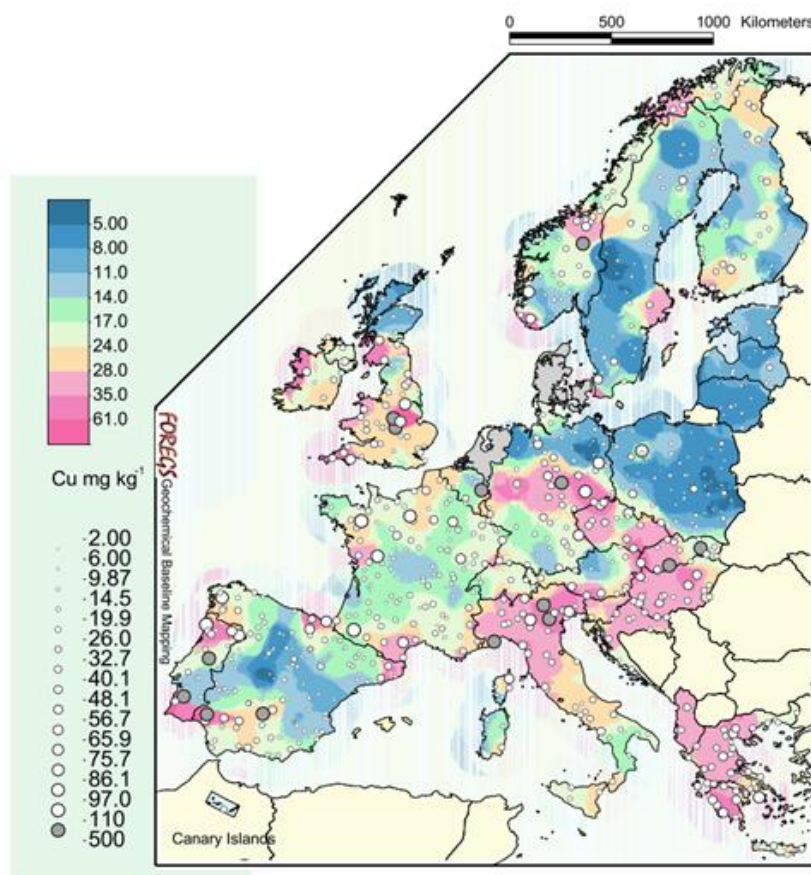


Figure 15. Distribution géographique du cuivre dans les sédiments des plaines alluviales en Europe, d'après FOREGS.

D'après le FOREGS, en France, la majorité du territoire est concernée par des concentrations dans les sédiments des plaines alluviales supérieures à 14 mg/kg.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

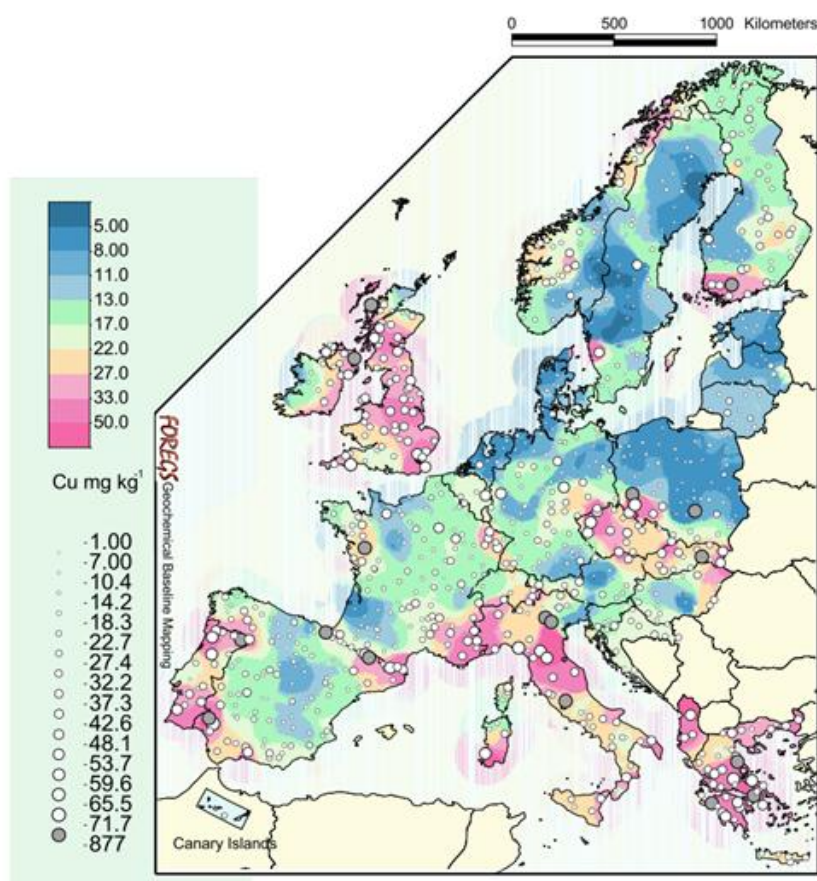


Figure 16. Distribution géographique du cuivre dans les sédiments des cours d'eau, d'après FOREGS.

D'après le FOREGS, le Sud-est de la France présente des teneurs en cuivre supérieures à 50 mg/kg dans les sédiments des cours d'eau. Au contraire deux zones pauvres en cuivre s'identifient clairement :

- zone nord de l'intersection des bassins versants de la Seine et la Loire ;
- zone entre les bassins versant de la Garonne-Dordogne et de l'Adour.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

4.2.3 SOLS

Les teneurs naturelles moyennes en cuivre (à l'état de trace) dans la croûte terrestre varient de 40 à 70 mg/kg. Les valeurs extrêmes relevées dans les roches varient de 80 à 150 mg/kg (IFEN, 2007).

La représentation des teneurs en cuivre dans les sols des couches de surfaces et des couches profondes en Europe est proposée par le FOREGS et présentée dans les Figure 18 et Figure 17 ci-après.

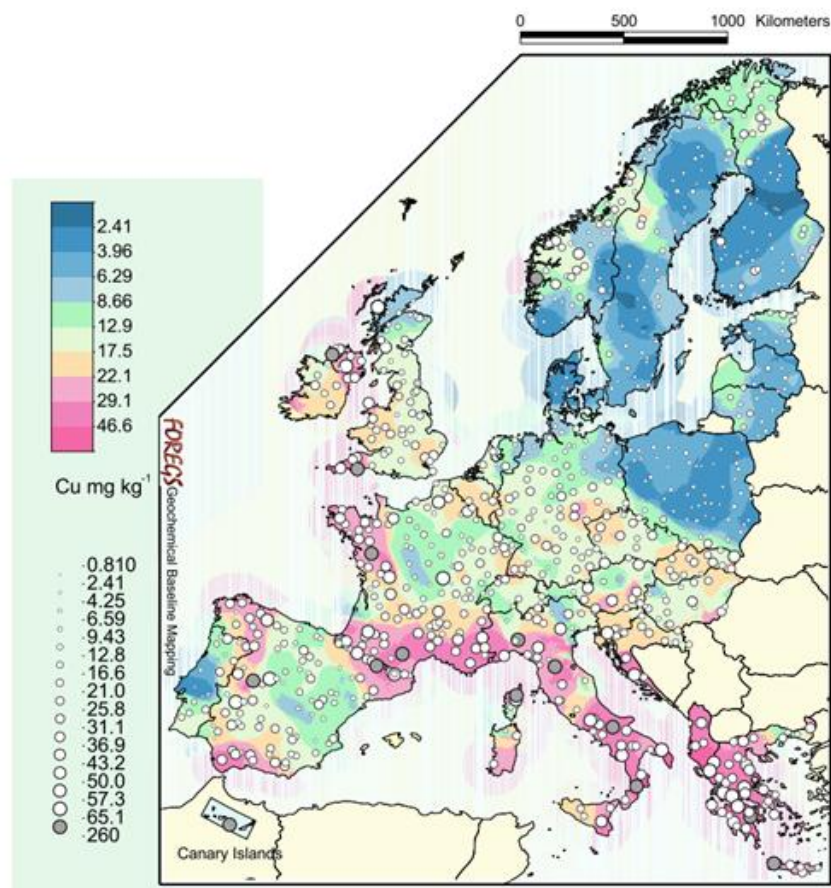


Figure 17. Distribution géographique du cuivre dans les couches superficielles des sols, d'après FOREGS.

D'après FOREGS (2014), en France, les concentrations en cuivre dans les couches superficielles des sols peuvent atteindre 46 mg/kg.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

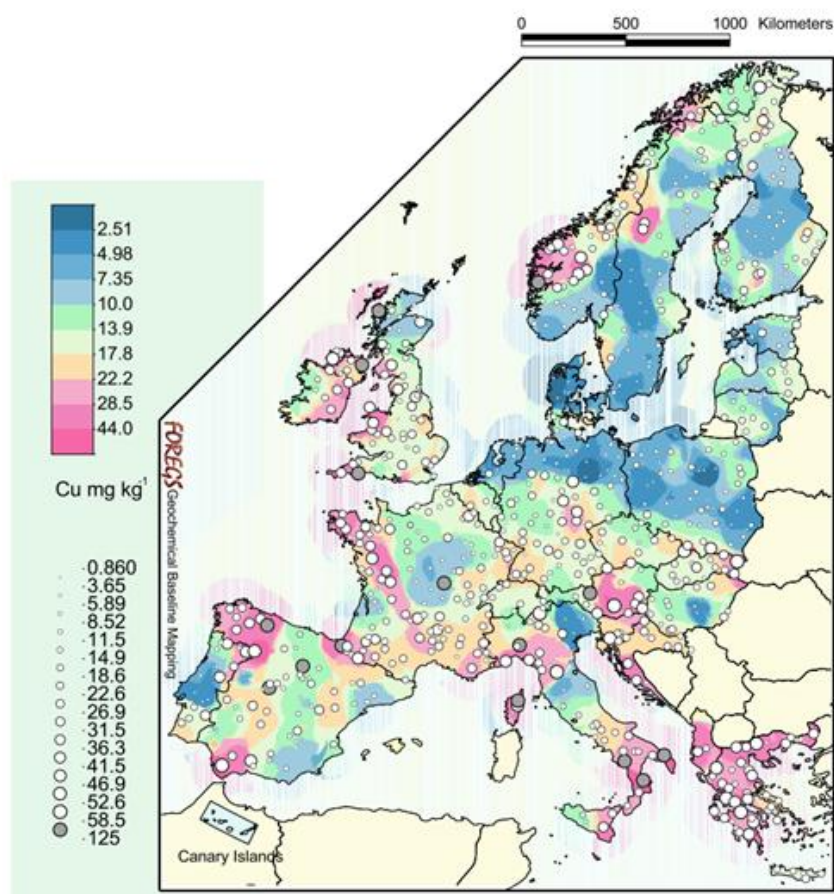


Figure 18. Distribution géographique du cuivre dans les couches profondes du sol, d'après FOREGS.

D'après FOREGS (2014), en France, les concentrations en cuivre dans les couches profondes du sol peuvent atteindre 44 mg/kg.

Les teneurs en cuivre dans les sols (couches profondes et de surface confondues) les plus importantes se retrouvent principalement dans le Sud de la France et l'Ouest de la Bretagne.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

4.2.4 QUALITE DE L'AIR

Nous n'avons pas identifié de données quantitatives sur la présence de cuivre dans l'air en France. La difficulté est que les mesures réglementaires de particules n'isolent généralement pas la contribution en cuivre et que le cuivre ne fait pas partie de la liste des métaux lourds à surveiller dans l'air ambiant en accord avec la Directive 2004/107/EC (l'arsenic, le cadmium, le nickel et le mercure sont visés).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

5 PERSPECTIVES DE RÉDUCTION DES EMISSIONS

Les techniques alternatives et les substituts au cuivre et à ses composés sont présentés pour chacun des secteurs émetteurs : agricole, industriel et autres.

5.1 REDUCTION DES EMISSIONS INDUSTRIELLES

5.1.1 ACROISSEMENT DU RECYCLAGE DU CUIVRE

De façon générale, le recyclage du cuivre permet de réduire les émissions de cuivre dans l'environnement et de diminuer l'énergie utilisée pour la production de cuivre. De plus en plus utilisé, son recyclage est très rentable. Cependant quelques difficultés persistent. Le recyclage est passé de 5 à 20 millions entre les années 1960 et 2011.

5.1.1.1 INTERET DU RECYCLAGE

La demande en cuivre augmente et le coût de la production de cuivre primaire est devenu suffisamment important pour que la filière de recyclage soit financièrement avantageuse. En effet, le cuivre peut être recyclé sans perte de qualité ni de performance. D'après ICSG (2013), il n'existe pas de différence de qualité entre le métal recyclé et le métal issu de l'extraction minière.

5.1.1.2 LES DIFFICULTES DU RECYCLAGE

Les déchets sont toujours très variables, en composition, en taille et en forme, ce qui complique l'application des procédés métallurgiques et limite le taux de récupération (Techniques de l'ingénieur, 2002b).

La possibilité de recycler le cuivre dépend de la nature parfois complexe des produits en fin de vie. Ces produits peuvent contenir des métaux variés qui rendent très difficile, voire impossible la valorisation du cuivre qu'ils contiennent. Le tri et la collecte sont également importants notamment dans le cas des câbles pour lesquels il faut retirer le fil de cuivre de la gaine constituée éventuellement de tissu, de fils d'acier ou de plomb et/ou d'isolants tel que du caoutchouc ou des matières plastiques.

Une classification européenne pour les débris métalliques non ferreux a été établie en collaboration avec les consommateurs de débris de métaux non ferreux en Europe et d'autres associations nationales et internationales dont l'association américaine des industries secondaires. Cette classification a pour objectif que la catégorisation de ces déchets métalliques soit identique en terme de qualité d'un pays à l'autre (OECD, 1995).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

5.1.2 REDUCTION DES EMISSIONS VERS LES MILIEUX AQUATIQUES

5.1.2.1 RECUPERATION DU CUIVRE DANS LES EFFLUENTS INDUSTRIELS

Différentes techniques permettent le traitement ou la récupération du cuivre présent dans les rejets industriels. Elles sont particulièrement utilisées dans le secteur du traitement de surface des métaux et des matières plastiques.

Selon la teneur de cuivre en solution, il convient de concentrer le cuivre avant de procéder à sa récupération. L'osmose inverse est une technique qui peut concentrer le cuivre en solution. Par la suite, des techniques de récupération du cuivre que sont la précipitation, la cristallisation à froid, l'échange ionique sur résine, l'échange ionique liquide-liquide et l'électrolyse, sont nécessaires.

L'osmose inverse

L'osmose inverse⁶³ permet la récupération de cuivre issu des bains de cuivrage acide et cyanuré. Cette technique permet la réalisation de solutions concentrées en impuretés métalliques pour une élimination ultérieure. La technique fonctionne sous des pressions élevées entraînant une demande énergétique importante (Commission européenne, 2006a).

La précipitation par augmentation du pH

Plusieurs procédés utilisent cette technique de précipitation :

- Le chlorure de cuivre peut être précipité sous la forme d'hydroxyde de cuivre dans une solution alcaline, puis séparé mécaniquement (par filtration ou centrifugation) et évacué en tant que déchet. Cette technique est notamment appliquée dans le secteur des traitements de surface (Commission européenne, 2006a).
- La précipitation du cuivre par ajout d'eau de chaux Ca(OH)_2 est suivi d'une floculation et d'une filtration sur sable. Les résidus solides sont ensuite envoyés dans un four à 400°C pour former l'oxyde de cuivre CuO . Cette technique applicable pour le traitement des effluents industriels a été utilisée par exemple par le groupe KME (filiale française de Tréfinmétaux qui fabrique des bandes et des rouleaux en cuivre) (Bérut, 2008).

La précipitation par ajout de dithionite de sodium

Dans le cas de cuivre présent sous la forme d'un complexe, parfois utilisé dans les traitements de surface, le cuivre peut être précipité par réduction au moyen d'une solution de dithionite de sodium.

Dans le cas de la présence simultanée de cuivre libre et de cuivre sous la forme de complexe, il est préférable de retirer le cuivre libre préalablement pour précipiter efficacement le

⁶³ L'osmose inverse est la filtration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable sous une pression élevée.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

cuivre complexé. Le cuivre libre peut être retiré par le procédé électrolytique (Commission européenne, 2006a).

L'électrolyse :

Le chlorure et le sulfate de cuivre peuvent être recyclés par électrolyse. Le cuivre en solution migre vers la cathode. Le cuivre métal est ainsi récupéré. Ce procédé peut être rentable pour les métaux de transition tels que le cuivre. L'électrolyse engendre des coûts d'investissement et en personnel ainsi que des dépenses d'énergie étant donné le faible rendement du procédé. Cet inconvénient peut être compensé par la revente ou la réutilisation du cuivre (Commission européenne, 2006a).

Le procédé de cellule à lit fluidisé peut être utilisé pour la plupart des métaux. Son coût peut limiter son application. Les unités de traitement peuvent récupérer de 1 à 150 kg/semaine de métal pur. Les solutions traitées de la sorte peuvent être très diluées et contiennent généralement de 100 à 500 ppm de cuivre.

Les coûts habituellement rencontrés pour cette technique sont présentés dans le Tableau 13, ci-après.

Tableau 13. Coûts d'investissement et de fonctionnement habituels pour une cellule électrolytique à lit fluidisé, d'après Commission européenne (2006a).

Capacité nominale	Coût d'investissement en 2006 (euro)	Coût habituel de fonctionnement/an en 2006 (euro)
< 1,5 kg de métal pur d'une solution /semaine	7 400	< 11
< 5 kg de métal pur d'une solution /semaine	16 000	131
< 30 kg de métal pur d'une solution /semaine	27 400	342
< 150 kg de métal pur d'une solution /semaine	77 500	912

Au niveau européen, cette technique est appliquée pour la récupération de cuivre notamment par un fabricant de circuit imprimé (Commission européenne, 2006a).

La cristallisation à froid

Les solutions cuivrées d'acide sulfurique-peroxyde peuvent être cristallisées par refroidissement. En effet, l'abaissement de la température de la solution diminue la solubilité des sels métalliques (Commission européenne, 2006a).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Echange ionique sur résine

La technique d'échange ionique sur résine concentre le métal dans la résine. Le métal est ensuite récupéré par libération du métal sous forme dissoute ou par incinération de la résine (le cuivre est alors contenu dans les cendres résiduelles). Cette technique permet de réaliser des solutions concentrées en cuivre avec un rendement de plus de 95 %.

Cette technique est particulièrement rentable pour les métaux à forte valeur ajoutée dont les coûts de traitement sont élevés (Commission européenne, 2006a).

Echange ionique liquide-liquide

La technique d'échange ionique liquide-liquide est mise en place en circuit fermé pour le recyclage des agents d'attaque alcalins (ammoniac) utilisés dans le traitement d'attaque du cuivre métallique des cartes de circuits imprimés avec récupération du cuivre (Commission européenne, 2006a).

Le procédé est le suivant : l'attaque des cartes de circuits imprimés génère une solution de chlorure cuivrique $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Afin de récupérer le cuivre, il est d'abord complexé avec une molécule organique puis extrait par de l'acide sulfurique sous forme de sulfate de cuivre. Le cuivre présent dans la solution électrolytique (dans ce cas : le sulfate de cuivre c'est à dire l'électrolyte) est déposé sur la cathode dans la cellule d'électro-extraction. Ce procédé permet également de régénérer la solution d'attaque chimique d'ammoniac alcalin (Commission européenne, 2006a).

L'investissement pour la réalisation de ce procédé est de 100 000 à 150 000 euros (basé sur l'année 2003). D'après les informations publiées par la Commission européenne (2006a), ce procédé est rentable dès 3 ans d'exploitation grâce à la revente de cuivre de haute qualité, à la diminution du traitement des effluents et du coût de réapprovisionnement de la solution d'attaque chimique.

Ce procédé a d'autres avantages : il permet l'amélioration des conditions de production des cartes de circuits imprimés, notamment par la diminution des transports et de la manipulation des produits chimiques dangereux.

Ce procédé breveté est applicable aux solutions de cuivre alcalin (Commission européenne, 2006a).

Ces différentes techniques qui permettent la récupération industrielle du cuivre en milieux aqueux sont disponibles sur le marché.

5.1.2.2 TRAITEMENT DU CUIVRE DANS LES EAUX USEES

L'élimination du cuivre dans les stations d'épuration varie en fonction des filières. Les techniques disponibles sont la coagulation-floculation-décantation, la filtration sur sable et sur charbon actif en grain (CAG), la pré-chloration et la décarbonatation. Les techniques de

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

filtration, notamment sont adaptées aux stations industrielles, mais ne sont pas employées sur les eaux d'origine urbaine pour des raisons techniques et économiques.

La coagulation-floculation-décantation

La coagulation par les sels d'aluminium et de fer peut éliminer le cuivre. L'utilisation du charbon actif en poudre (correspondant à 20 g/m³) a couramment peu d'influence sur le cuivre comme pour les autres métaux lourds et n'améliore pas significativement l'efficacité du traitement (Degrémont-Suez, 2005).

La filtration sur sable

La filtration sur sable n'élimine pas les métaux lourds, elle permet juste de récupérer les floccs encore présents après le passage dans le décanteur (Degrémont-Suez, 2005).

Filtration sur charbon actif en grain (CAG)

La filtration sur CAG permet une réduction du cuivre ionique (Degrémont-Suez, 2005).

La pré-chloration

La chloration combinée à la coagulation-décantation, à la filtration sur sable et à la filtration sur CAG améliore nettement la réduction des métaux lourds (Degrémont-Suez, 2005).

La décarbonatation

La décarbonatation à la chaux réduit notablement les métaux lourds dont le cuivre (Degrémont-Suez, 2005).

Généralement, le rendement d'épuration des métaux est élevé (80 % pour 15 pays européens : European Commission, 2003 and ICON, 2001). En effet, la majorité du cuivre étant sous forme particulaire, les procédés de filtration sont efficaces. Cette filtration peut être précédée d'étapes de chloration et de décarbonatation qui interviennent sur la précipitation du cuivre en $\text{Cu}(\text{Cl})_2$ ou $\text{Cu}(\text{OH})_2$, ces étapes permettent également un bon rendement d'élimination du cuivre dissous.

Dans le cadre du projet AMPERES⁶⁴, le rendement de STEP urbaines a été estimé.

⁶⁴ Analyse de micropolluants prioritaires et émergents dans les rejets et les eaux superficielles.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Deux rendements sont disponibles :

- le rendement de la filière eau traduit la diminution de la concentration entre l'entrée et la sortie de la STEP : il est en moyenne de 83 % pour le cuivre ;
- le rendement d'élimination global prend en compte le flux de micropolluants transférés vers la filière boues et le flux de micropolluants réintroduits dans la filière eau par le retour en tête. Ce rendement permet d'évaluer si la substance est transformée ou simplement stockée dans les boues : il est inférieur à 30 % pour le cuivre (Choubert, 2011).

5.1.3 REDUCTION DES EMISSIONS VERS L'ATMOSPHERE

D'après Commission Européenne (2006b), la filtration est une méthode qui permet de réduire les concentrations d'émissions fugitives de métaux, dont le cuivre. Les inconvénients sont le nettoyage des filtres et l'énergie utilisée par le procédé.

Les électrofiltres et les filtres à manches sont utilisés pour extraire les particules des fumées. Les métaux se trouvent généralement dans les particules de petite taille, qui sont plus efficacement éliminées par les filtres à manches que par les électrofiltres (Commission européenne, 2006c).

L'usine Arkema de la zone industrielle de Carling-L'Hôpital (57) utilise un combustible autoproduit sur son site « Lourds Acryliques » pour produire de l'électricité et de la vapeur. Pour réduire les émissions de cuivre à l'atmosphère, des filtres à manches ont été installés pour abattre les poussières (cuivre particulaire notamment) avant les rejets à l'atmosphère. Les mesures effectuées dans l'air ambiant ont permis de constater des émissions de cuivre près dix fois inférieures à l'état antérieur (Lacour-Teitgen et Jantzen, 2013⁶⁵ ; Lacour-Teitgen, 2014).

Dans l'atmosphère, le cuivre est essentiellement sous forme particulaire. D'après un fabricant d'installations de traitement des fumées, l'épuration des poussières dans les fumées est d'environ 40 %.

5.2 ALTERNATIVES AUX USAGES DU CUIVRE

5.2.1 DANS L'AGRICULTURE

Depuis une vingtaine d'années, des efforts ont été effectués en termes de réduction des émissions de cuivre à la source par l'amélioration de la qualité de certains produits et/ou la réduction des quantités émises. Cela concerne notamment l'ajustement de la fertilisation

⁶⁵ Présentation que Françoise Lacour-Teitgen nous a adressée suite à notre prise de contact.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

phosphatée, la diminution des apports en cuivre dans l'alimentation porcine, l'amélioration de la qualité des boues résiduaires urbaines, la réduction des émissions atmosphériques des sources fixes (ADEME-SOGREAH, 2007).

Dans la viticulture, afin de réduire l'impact des traitements, des études de « lessivabilité » des produits cupriques ont été menées. En effet, SUMI AGRO développe depuis plusieurs années une gamme de produits cupriques, destinée à la lutte contre le mildiou qui offre une grande résistance au lessivage par les pluies. Selon le fabricant, le cuivre est sous forme hydroxyde, plus performant que les sels classiques, ce qui permet de réduire la dose de cuivre apportée à l'hectare.

Le programme Européen REPCO (2004-2007) a étudié le remplacement des fongicides au cuivre dans la production des grappes de raisin et des pommes en Europe. En France le GRAB, Groupe de Recherche en Agriculture Biologique a étudié plusieurs pistes pour réduire les quantités de cuivre métal. D'après ce groupe, les pistes existantes sont : la réduction des doses de cuivre, les produits faiblement dosés, l'association de produits alternatifs avec des faibles doses de cuivre et l'amélioration du positionnement des traitements cupriques.

Les produits alternatifs sont : les éliciteurs⁶⁶, les antagonistes⁶⁷, les biostimulants⁶⁸, les fongicides biologiques. Le Tableau 14 ci-après reprend les résultats des études de recherche d'alternative.

⁶⁶ Les éliciteurs : molécules appliquées sur les végétaux qui, une fois reconnue vont déclencher (par mimétisme avec des agents pathogènes) un ensemble d'événements qui sont responsables des phénomènes de résistance des ces végétaux.

⁶⁷ Les antagonistes sont des bactéries ou des champignons entomopathogènes, dit antagonistes des champignons pathogènes.

⁶⁸ Un biostimulant n'est ni un fertilisant ni un pesticide, c'est une substance qui améliore la santé et la croissance de la plante.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 14. Produits alternatifs aux fongicides classiques, d'après GRAB (2007).

Fonction	Nom de l'alternative	Résultats
Fongicides biologiques	Extrait de Yucca	En France, l'efficacité s'est montrée faible.
Antagonistes	Trichodex	Efficacité faible (30 %) contre l'attaque des feuilles. En général en France les résultats montrent une efficacité intermédiaire.
Biostimulants	Mycosin	Efficacité contre l'attaque des feuilles de 45 %, contre l'attaque des grappes de 26 %. L'action anti-mildiou est à confirmer.
Eliciteurs	Chitoplant	Efficacité intermédiaire, rémanence plus faible que les produits au cuivre
	Timorex	Efficacité insuffisante
	Phosphonate de potassium	Pas efficace sur les tests réalisés en France

La substance active du Trichodex (ou Trianum) est connue sous le nom de Trichoderma hazernium, cette substance est autorisée et vendue en France notamment par Kopper Fr.

Le Mycosin est non homologué en France mais autorisé dans certains pays européens (comme la Suisse) comme intrant destiné à l'agriculture biologique.

Le phosphate de potassium est autorisé en France dans trois produits : Etonan, LBG-01F34 et Pertinan (ACTA, 2014).

D'après GRAB (2007), les produits comme le Trichodex et le Mycosin semblent présenter une efficacité satisfaisante. Cependant, d'un point de vue économique et dans une situation de forte pression de mildiou, le Trichodex montre une efficacité jugée insuffisamment satisfaisante.

Les éliciteurs semblent être une piste intéressante. Leur efficacité semble satisfaisante quand la pression du champignon n'est pas trop forte. En situation normale, l'association d'un éliciteur avec une faible dose de cuivre permet un résultat satisfaisant. Le Chitoplant semble par exemple stimuler les défenses naturelles de la plantes, cependant il s'est avéré phytotoxique.

Des recherches de formulations originales sont à l'étude pour permettre l'utilisation de ce produit.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

5.2.2 DANS L'INDUSTRIE

D'après le document de référence recensant les « meilleures techniques disponibles sur les systèmes de refroidissement industriels » rédigé par la Commission Européenne (2001), dans les systèmes de refroidissement, les échangeurs de chaleur, les conduites, les pompes, ... sont, entre autres, réalisés en cuivre ou dans un des alliages à base de cuivre.

Ces produits sont utilisés notamment dans les centrales thermiques qui utilisent parfois des eaux fluviales ou marines comme sources de refroidissement. Pour ces usages, l'utilisation de produits et/ou de canalisations en cuivre permet de réduire la prolifération des algues et de certaines bactéries dans le système de refroidissement.

De plus, afin de réduire les émissions de cuivre dues à la corrosion de ces produits, l'utilisation de ce métal peut être remplacée par celle d'une gamme de matériaux, qui, par ordre croissant de résistance, sont :

- l'acier au carbone ;
- l'acier galvanisé ;
- l'alliage d'aluminium ;
- le laiton ;
- l'acier inoxydable ;
- le titane.

Le choix des matériaux alternatifs portera sur les critères suivants : la résistance à la corrosion, la résistance à l'érosion mécanique et à la pollution biologique.

Outre l'acier inoxydable, parmi les matériaux ayant une résistance égale ou supérieure à celle de l'alliage de cuivre, il existe :

L'alliage d'aluminium :

Des échangeurs thermiques constitués d'alliages d'aluminium, sont proposés à l'échelle industrielle, par exemple les unités de dessalement de l'eau de mer (Techniques de l'ingénieur, 1995). En effet, dans un environnement corrosif (tel que l'eau de mer), le cuivre se corrompt facilement.

Dans un environnement moins réducteur, l'inconvénient des installations constituées d'alliages d'aluminium est que la stérilité biologique n'est plus assurée, contrairement à celles constituées de cuivre.

Le titane :

Outre sa forte résistance à la corrosion, même dans de l'eau extrêmement polluée, ce matériau présente plusieurs avantages :

- il est possible d'utiliser des tuyaux extrêmement minces ;

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

- la conductivité de la chaleur est excellente ;
- le matériau est bien adapté à la réutilisation ;
- la durée de vie probable du matériau est longue.

Cependant, la prolifération biologique est plus importante qu'avec des matériaux contenant du cuivre. Il nécessite donc une utilisation supplémentaire de biocides. Un autre inconvénient est que le titane peut difficilement être utilisé dans un environnement réducteur car aucune couche protectrice d'oxyde ne se forme.

Quoiqu'il en soit, la substitution du cuivre par le titane est limitée par le coût de ce matériau alternatif. La Figure 19 ci-après montre les variations du coût du titane entre 1992 et 2014.

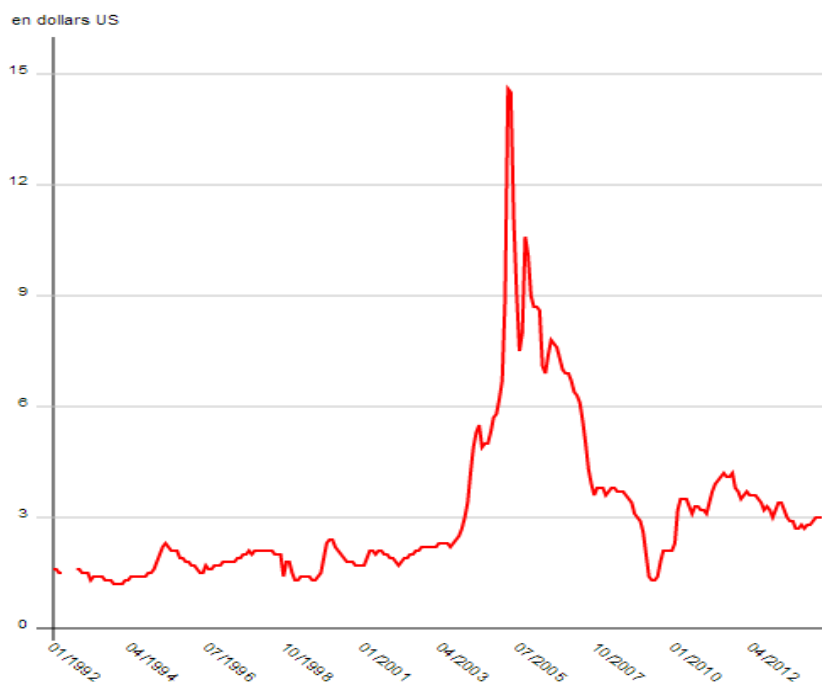


Figure 19. Coût du titane en dollars US par livre US, d'après l'INSEE⁶⁹.

Après avoir fortement augmenté entre 2003 et 2005, le titane est redescendu entre 3 et 4 dollars US la livre US.

⁶⁹ Institut National des Statistiques et des Etudes Economiques : <http://www.bdm.insee.fr/bdm2/affichageSeries.action?periodeDebut=1&anneeDebut=1992&periodeFin=7&anneeFin=2014&page=graphique&recherche=idbank&codeGroupe=298&idbank=000852060> (consulter en juin 2014).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

5.2.3 ALTERNATIVE AU CUIVRE DANS LE SECTEUR DES TRANSPORTS

Le cuivre est de plus en plus utilisé dans le secteur des transports en raison de sa bonne conductivité électrique (ECI, 2007) : dans les voitures (dans les systèmes de freinage et dans les dispositifs électroniques embarqués) et dans les trains à grande vitesse (dans les moteurs et dans les caténaires). Les performances qu'il permet de réaliser ne favorisent pas sa substitution.

Néanmoins, les alternatives proposées sont détaillées ci-après pour les voitures et pour les trains.

5.2.3.1 DANS LES VOITURES

Les plaquettes de freins

Le décret 2002-258 (transcription en droit français de la directive amiante et véhicules automobiles), précise l'interdiction de vente de véhicules équipés de plaquettes de frein en amiante (Chambre Régionale de Métiers de Basse-Normandie, 2003). Suite à cette interdiction, les fibres artificielles métalliques de cuivre ont été utilisées (embrayages, isolateurs électriques, joints) (INRS, 2003).

Les plaquettes de freins actuelles sont composées de deux éléments : le socle en tôle d'acier et le matériau de friction. Le cuivre est contenu dans la garniture de friction⁷⁰ : il a une fonction technique (Techniques de l'ingénieur, 1990).

Les fibres de substitution au cuivre validées techniquement sont les fibres minérales (fibres de verre, de carbone, de céramique, de bore et de silice), les fibres organiques (fibres aramides), les fibres naturelles (le sisal et le coton), les fibres synthétiques (polyamides) et les fibres métalliques (fils d'acier) (Techniques de l'ingénieur, 1990).

5.2.3.2 DANS LES TRAINS

Les moteurs

Pour concevoir des trains modernes, les moteurs en cuivre sont de plus en plus employés. Le train à très grande vitesse espagnol « Velaro » (Siemens) comporte par exemple entre 3 et 4 tonnes de cuivre notamment en raison d'un nombre important de moteurs assurant la traction du train (16 moteurs), alors qu'un train classique en compte 1 à 2 tonnes de ce métal (ECI, 2007).

Les caténaires

⁷⁰ Les garnitures de friction sont composées de liants, de fibres de renforcement (anciennement l'amiante et plus récemment des fibres synthétiques, des fibres métalliques (dont le cuivre) et les fibres de verres) et les charges diverses (Techniques de l'ingénieur (1990). Technologie du freinage. b5571: 11.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Une caténaire est constituée d'un ensemble de câbles porteurs et d'un ensemble de câbles conducteurs destinés à l'alimentation des trains électriques par captage du courant. Les câbles porteurs sont en bronze ou en aluminium/acier et les câbles conducteurs sont en cuivre-cadmium. Cet alliage de cuivre est utilisé principalement comme conducteur électrique dans les lignes électriques, les caténaires, les fils de contact pour traction électrique du fait de sa résistance mécanique élevée. En effet, le cuivre-cadmium⁷¹ a une plus grande résistance mécanique que le Cu/Al. Celui-ci est un cuivre à oxydules⁷² ayant subi une ultime purification par électrolyse dans laquelle on retrouve les impuretés H₂O et les oxydules Cu₂O qui se sont formées lors de la fusion des cathodes purifiées et de leur coulées en produits utilisables (plaques, lingots...) (Techniques de l'ingénieur, 1981).

La résistance des câbles inférieurs des caténaires constitués d'un alliage de cuivre et de magnésium permet d'assurer des vitesses de 400 km/h contre 160 km/h pour les trains classiques. L'autre avantage de ces câbles est que leur durée de vie serait 4 fois supérieure à celle des câbles classiques (ECI, 2007).

D'autres recherches (n'ayant pas encore abouties du point de vue opérationnel) confirment l'avenir du cuivre : elles portent sur la possibilité d'élaborer de nouveaux câbles faits d'alliage de cuivre-chrome-zirconium qui assureraient des résistances à la tension et des durées de vie encore plus intéressantes (ECI, 2007).

Le développement de voitures hybrides et de trains à grande vitesse ne favoriserait pas la substitution du cuivre dans le secteur des transports.

5.2.4 ALTERNATIVE AU CUIVRE DANS LE SECTEUR DE L'ELECTRICITE ET DES TECHNOLOGIES DE L'INFORMATION

Le cuivre pour les fils et câbles électriques peut être substitué par les matériaux présentés dans le Tableau 15 ci-après.

⁷¹ Le cuivre au cadmium a une concentration de 0,7 à 1 % de cadmium.

⁷² Les oxydules sont des globules d'oxyde dans le métal. Il existe deux types principaux de cuivre pur l'un avec 0,02 à 0,06 % d'oxygène (sous forme de globules d'oxydes, Cu₂O) et l'autre sans oxygène.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Tableau 15. Substitution du cuivre dans le secteur de l'électricité et de la communication, d'après les Techniques de l'ingénieur (1995).

Fonctions	Matériaux de substitution	Avantages	Inconvénient
Fils et câbles	aluminium		Non inoxydable (les oxydes en se développant peuvent causer des faux contacts) Conductivité moins bonne (ohm/mètre) en volume et meilleure en masse Résistance de l'aluminium plus importante
	alliage d'aluminium		
	aluminium - acier		
Connecteur	argent	Bon conducteur	Plus cher que le cuivre
Transformateurs bobinés	aluminium		
Informations non disponibles			

L'utilisation du cuivre dans le secteur électrique provient du fait que c'est un très bon conducteur de l'électricité.

L'aluminium est un métal disponible en grande quantité. Il est déjà utilisé pour les lignes hautes tensions et pour les câbles 230 V de distribution d'EDF.

L'association canadienne de développement du laiton et du cuivre CCBDA (2010) a étudié la possibilité de substituer le cuivre par de l'aluminium dans les raccords des câbles.

Les conditions de corrosion cyclique et d'éclatement sous courant de forte intensité ont permis de mettre en avant que la meilleure performance obtenue après 200 h d'essai est obtenue grâce au système « tout cuivre » (CCBDA, 2010).

5.2.5 ALTERNATIVE AU CUIVRE DANS LE SECTEUR DU BATIMENT

5.2.5.1 TOITURE

Le cuivre est utilisé dans les toitures pour le revêtement complet par la jonction de tôle de cuivre.

Les solutions alternatives au cuivre sont beaucoup moins coûteuses. En effet, la réalisation d'une toiture neuve avec un recouvrement de toiture en cuivre reviendrait à 120 €/m² alors

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

qu'un recouvrement de toiture en zinc reviendrait à environ 90 €/m². Néanmoins, le zinc⁷³ est également visé par des plans d'actions sur les micropolluants. Ce matériau est donc difficilement envisageable comme substitut au cuivre.

Une autre solution rapportée pour substituer le cuivre dans les toitures consiste en l'emploi d'autres matériaux tels que les bardeaux d'asphalte, de bois, de plastique et de fibres de verre, les tuiles de plastique, les tuiles de béton, ...

Cependant, il est important de mentionner que ces alternatives peuvent avoir un impact sur l'environnement plus important que le cuivre. En effet, l'asphalte contient par exemple des HAP, et les matériaux plastiques peuvent également libérer des composés chimiques indésirables.

Les autres couvertures de toiture sont également moins chères que le cuivre, il en va ainsi des tuiles de terre cuite (50 à 60 €/m²), des ardoises naturelles (environ 110 €/m²), des tôles ondulées (environ 45 €/m²) et des tuiles Sneldek (environ 30 €/m²)⁷⁴.

5.2.5.2 CHAUFFAGE

Le chauffage électrique est moins cher à l'installation qu'un système au fuel ou au gaz, car il contient moins de cuivre. En effet, le système électrique ne nécessite pas de canalisations pour la circulation de l'eau chaude telles que celles nécessaires à un système classique de chauffage central.

5.2.5.3 CANALISATION D'ADDUCTION D'EAU POTABLE

En réponse aux problèmes de santé publique soulevés par le saturnisme, la réglementation en vigueur imposait le remplacement complet des canalisations vétustes contenant du plomb d'ici 2013.

Ces tuyaux sont de plus en plus remplacés par des plastiques⁷⁵ ou bien par du cuivre.

D'après le centre d'information du cuivre (2010), par ses caractéristiques techniques et sanitaires et environnementales, le cuivre est le substitut adéquat. En effet, ses propriétés bactéricides, algicides et fongicides réduisent la présence des micro-organismes indésirables dans l'eau.

A titre d'exemple, d'après le CSTB (2007), les systèmes de canalisations de distribution d'eau en polyéthylène (PE-Xb⁷⁶) ont une durée de vie équivalente aux systèmes traditionnels.

⁷³ Une fiche technico-économique sur le zinc est disponible sur le site <http://www.ineris.fr/substances/fr/>.

⁷⁴ Les prix indicatifs de toitures et zingueries viennent du site : http://www.livios.be/fr/_build/_guid/_roov/492.asp?content=Prix%20indicatifs%20toiture%20et%20zinguerie.

⁷⁵ <http://www.leblogfinance.com/2006/04/le-cuivre-senvo.html>.

⁷⁶ Le PE-Xb est un polyéthylène réticulé. Dans son appellation, le PE signifie polyéthylène et le Xb signale qu'il est réticulé selon la méthode « B » (il existe 4 méthodes différentes de réticulation).

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

D'après le centre d'information du cuivre (CICLA, 2010b), le coût des installations sanitaires et de chauffages avec des tubes de cuivre est d'un niveau comparable, voire inférieur à celui des installations réalisées avec d'autres matériaux de canalisations.

5.2.5.4 ALTERNATIVE AU CUIVRE DANS LES ECHANGEURS THERMIQUES

D'après les Techniques de l'ingénieur (Techniques de l'ingénieur, 1995), les matériaux de substitution pour les conditionneurs d'air, convecteurs, radiateurs, échangeurs divers sont l'alliage d'aluminium et l'association d'acier inoxydable et aluminium. Le choix du matériau est contraint par sa capacité à transmettre la chaleur.

Les canalisations des systèmes de récupération de chaleur peuvent aussi être remplacées par des canalisations neuves en acier inoxydables (Commission européenne, 2001).

5.2.6 AUTRES SECTEURS

5.2.6.1 ALTERNATIVES AU CUIVRE DANS LES USTENSILES DE CUISINE

L'inox, l'aluminium et la fonte sont des alternatives au cuivre utilisées pour les ustensiles de cuisine.

5.2.6.2 ALTERNATIVES AU CUIVRE DANS LES TEXTILES

Dans les textiles, selon nos informations, l'utilisation du cuivre ne peut être facilement substituée pour les cas précisés ci-après. En effet, d'après la Commission européenne (2003a), dans le secteur industriel des textiles, les meilleures techniques disponibles sont les suivantes :

- le sulfate de cuivre est utilisé pour dissoudre la cellulose de la pâte à bois⁷⁷ ;
- le sulfate de cuivre forme avec certains colorants azoïques des complexes métalliques ayant une meilleure résistance à la lumière ;
- le cuivre est également utilisé en tant que catalyseur qu'il convient ensuite d'éliminer des tissus.

5.2.6.1 ALTERNATIVES AU CUIVRE DANS LA PROTECTION DU BOIS

Les composés du cuivre principalement utilisés dans la protection du bois sont l'oxyde de cuivre, le carbonate de cuivre. Ils sont considérés comme des alternatives possibles à la créosote. Néanmoins, selon l'INERIS (2012), il existe d'autres alternatives (substances autorisées par la directive biocides) :

- l'acide borique ;

⁷⁷ Dans l'industrie textile, deux catégories de fibres sont utilisés : les naturelles et les chimiques. Les fibres chimiques regroupent à la fois les matières purement synthétiques d'origine pétrochimique et les matières cellulosiques régénérées fabriquées à partir de fibres de bois.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

- le tebuconazole ;
- le propiconazole.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

6 CONCLUSIONS

Le cuivre est un métal de transition et un oligoélément. Présent naturellement dans la croûte terrestre, il est extrait majoritairement des minerais sulfurés. En France, il n'y a pas de gisements exploités.

La production mondiale de cuivre augmente chaque année pour répondre à la demande industrielle. En Europe, le recyclage des produits cuivrés représente près de la moitié de la production du cuivre. Les secteurs d'utilisations du cuivre, de ses alliages et de ses composés sont nombreux : électrique, électronique et communication (câbles et fils), bâtiment (canalisations et toitures), transport (freins et caténaires), agriculture (fongicides, insecticides, herbicides, molluscicides), catalyseurs ou additifs (industrie du caoutchouc, pétrolière, etc.). Ils se retrouvent dans des produits tels que les pigments, les peintures, les cellules photovoltaïques des panneaux solaires, les puces de l'industrie des semi-conducteurs et dans les produits de consommations courantes tels que les chaudronneries et les pièces de monnaie.

Les milieux les plus exposés au cuivre en France sont les sols et les eaux du fait des activités agricoles et industrielles. Dans une moindre mesure, l'air est également exposé du fait du trafic routier et ferroviaire. Dans l'Union Européenne, les émissions vers l'eau, le sol et l'air représentent respectivement 43 %, 15 % et 13 %.

Le cuivre est utilisé en substitut à d'autres substances dans de nombreuses applications telles que le plomb dans les canalisations et l'amiante dans les systèmes de freinage. La hausse du prix du cuivre favorise les industriels à le substituer et à le recycler. Le recyclage a déjà en Europe une place importante dans la filière de production du cuivre (41 % en 2007).

Le cuivre peut être substitué dans nombre de ses applications, comme en agriculture où des traitements alternatifs sans composés de cuivre existent. Pour d'autres applications, le cuivre peut être substitué ou associé à d'autres métaux ou alliages, tels que le titane, l'aluminium, l'acier.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

7 LISTE DES ABREVIATIONS

BASIAS	Base de donnée des Anciens Sites Industriels et Activités de Services
BASOL	Base de donnée des sites faisant l'objet d'une action de la part des pouvoirs publiques à titre préventif ou curatif
BDREP	Base de donnée de l'INERIS, sur les émissions polluantes et les déchets
BRGM	Bureau de Recherche Géologique et Minière
CICLA	Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DRIRE	Direction Régionale de l'industrie et de l'environnement
ECHA	European Chemicals Agency
ECI	European Copper Institute
EPER	European Pollutant Emission Register (E-PRTR)
ESIS	European chemical Substances Information System
FEDEM	Fédération des minerais, minéraux industriels et des métaux non ferreux
FOREGS	Atlas géochimique de l'Europe
ICSG	International Copper Study Group
IFEN	Institut Français de l'ENVironnement
INS	Inventaire National Spatialisé
IREP	Registre français des Emissions Polluantes
LME	London Metal Exchange
OECD	Organisation for Economic Co-operation and Development
pH	logarithme (base 10) de la concentration de l'ion hydrogène
pKa	logarithme (base 10) de la constante acide de dissociation
REACH	Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemical substances REACH est le règlement sur l'enregistrement, l'évaluation, l'autorisation et les restrictions des substances chimiques. Il est entré en vigueur le 1er juin 2007. REACH rationalise et améliore l'ancien cadre réglementaire de l'Union européenne (UE) sur les produits chimiques.
SGH	Système Général Harmonisé Afin d'unifier les différents systèmes nationaux de classification et étiquetages des produits chimiques dangereux, le Système Général Harmonisé ou SGH (Globally Harmonised System of Classification and Labelling of Chemicals ou GHS) à été créé. Il est rentré en vigueur en France (et dans tout les pays de l'Union Européenne) le 20 janvier 2009.
STEP	STation d'EPuration des eaux usées
UE	Union Européenne
VME	Valeur Moyenne d'Exposition
VLE	Valeur Limite d'Exposition

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

8 REFERENCE

8.1 SITES INTERNET CONSULTÉS

- ADEME : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie
<http://www2.ademe.fr/servlet/KBaseShow?sort=-1&cid=96&m=3&catid=15725>
- BASOL
<http://basol.developpement-durable.gouv.fr/recherche.php>
- BCE : Banque Centrale Européenne
<http://www.ecb.europa.eu/euro/html/index.fr.html>
- CICLA : Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages
<http://www.cuivre.org/>
- CITEPA : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique
<http://www.citepa.org/fr/pollution-et-climat/polluants/metaux-lourds/cuivre>
- ECHA : European Chemicals Agency
<http://echa.europa.eu/>
- ECI : European Copper Institute
<http://www.copperalliance.eu/>
- E-PTRT : European Pollutant Release and Transfer Register
<http://prtr.ec.europa.eu/PollutantReleases.aspx>
- ESIS : European chemicals Substances Information System
<http://esis.jrc.ec.europa.eu/index.php?PGM=hpv>
- FOREGS : Forum of the European Geological Surveys
<http://weppi.gtk.fi/publ/foregsatlas/>
- INS : Inventaire National Spatialisé
<http://90.83.82.201/ins-webapp>
- IREP : Registre Français des Emissions Polluantes
<http://www.irep.ecologie.gouv.fr/IREP/index.php>
- LME : London Metal Exchange
<http://www.lme.com/metals/non-ferrous/copper/production-and-consumption/>
- OSPAR
http://www.ospar.org/content/content.asp?menu=30950304450153_000000_000000
- SCF : Société Chimique de France
<http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/acc.htm>

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

8.2 BIBLIOGRAPHIE

- ACTA (2014). Index Phytosanitaire Acta 2014. 50^e édition, ISBN 978.2.85794.281.8.
- ADEME-SOGREAH (2007). Bilan des flux de contaminants entrant sur les sols agricoles de France métropolitaines.
- Agence de l'eau Rhône Méditerranée Corse (2004). "Qualité de boues épandues sur le bassin RMC." à partir de http://www.eaurmc.fr/fileadmin/documentation/brochures_d_information/qualite_eaux_boues/qualite_boues_rapport_2011.pdf.
- Agence de l'eau Seine-Normandie (2009). "Guide des substances toxiques." ISBN : 978-2-9523536-2-5
- AMPERES (2009). Concentrations et flux de micropolluants dans les eaux usées et les boues de stations d'épuration.
- ANSES (2013). "Bilan 2013 de déclarations des substances importées, fabriquées ou distribuées en France en 2012" à partir de http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/Rapport_public_format_final_20131125.pdf
- Béрут, A. (2008). "Mesure et retraitement du cuivre en milieux aqueux." à partir de http://perso.ens-lyon.fr/antoine.berut/textes/mesure_et_retraitement_du_cuivre_en_milieu_aqueux.pdf.
- BREF (2003). Systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique, <http://aida.ineris.fr/bref/index.htm>.
- CCBDA (2010). "Les raccords en cuivre, un gage de fiabilité: 42F." à partir de <http://www.ccbda.org/french/publications/pub42f/42f.htm>.
- CDA (2010). "Copper applications." à partir de <http://www.copper.org/applications/homepage.html>.
- CDA (2006). "Cu-Chalcopyrites - Unique Materials for Thin-Film Solar Cells." à partir de <http://csaweb111v.csa.com/>.
- Chambre Régionale de Métiers de Basse-Normandie (2003, juin 2003). "Evolutions et techniques." à partir de http://www.crma-basse-normandie.fr/et/et34/pdf/evolutions_et_techniques_34.pdf.
- Choubert J.-M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Lagarrigue C., Coquery M. (2011). Evaluer les rendements des stations d'épuration - Apports méthodologiques et résultats pour les micropolluants en filières conventionnelles et avancées. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.
- CICLA (2010a). "Le cuivre." Extraction et métallurgie, à partir de <http://www.cuivre.org/index-3210.htm>.
- CICLA (2010b). "Les propriétés du Cuivre & Alliages." à partir de <http://www.cuivre.org/index-7410.htm>.
- Commission européenne (2006a). "BREF-Traitement de surface des métaux et matières plastiques." à partir de <http://www.ineris.fr/ipcc/node/10>.
- Commission européenne (2006b). "Bref-Traitement des déchets." à partir de <http://www.ineris.fr/ipcc/node/10>.
- Commission européenne (2006c). « BREF-Grande installations de combustion. » à partir de http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.
- Commission européenne (2003a). "BREF-Textile." à partir de <http://www.ineris.fr/ipcc/node/10>.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

- Commission européenne (2003b). "BREF-Tannerie." à partir de <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Commissions Européenne (2001). "BREF- Systèmes de refroidissement industriels" : Document de référence sur les meilleures techniques disponibles à partir de <http://www.ineris.fr/ippc/node/10>.
- Coquery M., Pomiès M., Martin-Ruel S., Budzinski H., Miège C., Esperanza M., Soulier C., Choubert J.-M. (2011). Mesurer les micropolluants dans les eaux brutes et traitées - Protocoles et résultats pour l'analyse des concentrations et des flux. *Techniques Sciences et Méthodes*, 1/2 : 25-43.
- CRPG (2010). "La collection de roches et de minéraux de référence du CRPG." à partir de <http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/Science/Collection/index.html>.
- CSTB (2007). "Avis technique 14/06-1078 : tubes en PEX - BARBI TER." à partir de <http://tdb-atec.cstb.fr/fichiers/pdf/GS14-O/AO061078.PDF>
- Degrémont-Suez (2005). *Mémento technique de l'eau - dixième édition - Lavoisier- ISBN 2-7430-0717-6*.
- DRIRE Basse Normandie (2007, 9 janvier 2007). "CUIVRE." à partir de <http://www.basse-normandie.drire.gouv.fr/environnement/eau/definitions/cu.html>
- ECI (2010). "Le cuivre, naturellement." *European Copper Institute*, à partir de <http://www.eurocopper.org/cuivre/cuivre-nature.html>.
- ECI (2009). "Dossier de presse, chapitre 4: le marché du cuivre." à partir de [http://www.eurocopper.org/files/corporatepressinfokit_080109fr\(1\).pdf](http://www.eurocopper.org/files/corporatepressinfokit_080109fr(1).pdf).
- ECI (2008a). "Le cuivre: une ressource renouvelable de plus en plus recyclée." à partir de http://www.eurocopper.org/files/cp_recyclage_cuivre_2008_fr-prp.pdf.
- ECI (2008b). "Voluntary Risk Assessment Report of Copper, Copper II sulphate pentahydrate, Copper (I) oxide, Copper (II) oxide, Dicopper chloride trihydroxide" à partir de <http://echa.europa.eu/fr/copper-voluntary-risk-assessment-reports/-/substance/464/search/+/term>
- ECI (2007). "Les atouts du cuivre pour construire un avenir durable." à partir de http://www.cuivre.org/media/pdf_2007/fichier_145.pdf.
- ECI (2006). "Aperçu de l'industrie." à partir de <http://www.eurocopper.org/cuivre/cuivre-utilisation.html#>.
- European Commission (2003). Sewage sludge: current situation in the EU and future perspectives. Presentation from Luca Marmo of DG Environment.
- FEDEM (2010a). "Cuivre, Chiffres clés." à partir de <http://www.fedem.fr/metaux/cuivre.php>.
- FEDEM (2010b). "Producteurs et produits." à partir de http://www.fedem.fr/produits_producteurs/index.php?matiere=2&produit=.
- FEDEM (2007). "Production et première transformation de métaux non ferreux (MNF) et minéraux industriels (MI) en France (2007)", à partir de <http://www.fedem.fr/fedem/presentation.php>.
- Harris E.D. (1991) - Copper transport: an overview. *Proc Soc Exp Biol Med*, 196, 2, 130-140.
- Heijerick D.G., Van Sprang P.A. (2005). Probabilistic Distribution of Copper in European Surface Water, Sediment and Sewage Treatment Plants.
- HLAVACKOVA (2005). Evaluation du comportement du cuivre et du zinc dans une matrice de type sol à l'aide de différente méthodologie :2005-ISAL-0066.
- ICON (2001). Pollutants in urban wastewater and sewage sludge. Final report for Directorate-General Environment of the European Commission.

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

- ICSG (2013). "The World Copper Factbook 2013." à partir de <http://www.icsg.org/>.
- ICSG (2010). "Copper mine, smelter, refinery production and refined copper usage by geographical area." à partir de <http://www.icsg.org/images/stories/pdfs/table2.pdf>.
- IFEN (2009). "La pollution de l'air par les transports." *Transports*, 2010, à partir de <http://www.ifen.fr/donnees-essentielles/activites-humaines/transports.html>.
- IFEN (2008). "Les émissions de métaux lourds dans l'air,." *Pollution de l'air*, 2010, à partir de <http://www.ifen.fr/donnees-essentielles/air/pollution-de-l-air/les-emissions-de-metaux-lourds-dans-l-air.html>.
- IFEN (2007). "La pollution diffuse des sols par les éléments traces." *Le sol*, 2010, à partir de <http://www.ifen.fr/acces-thematique/sol/le-sol/la-pollution-diffuse-des-sols-par-les-elements-traces.html>.
- INERIS (2012). Etude de faisabilité technique et économique de la substitution de la créosote, Note de cadrage. n° DRC-12-126424-12943A.
- INERIS (2007). Rapport d'étude du 15/10/2007. Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels et urbains. n° DRC-07-82615-13836B.
- INERIS (2005). "Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Cuivre et ses dérivés." Retrieved INERIS-DRC-02-25590-02DF54.doc.
- INERIS (2004). "La spéciation du cuivre et les effets sur l'écosystème aquatique d'eau douce : une étude en mésocosme." Retrieved INERIS -DRC-04-29902-ECOT-SJo/CF-n° 04cr178.doc.
- INERIS (2003). "BREF-Textile." à partir de http://aida.ineris.fr/bref/bref_cadres.htm.
- INRS (2012). "Valeurs limites d'exposition professionnelle aux agents chimiques en France" à partir de <http://www.inrs.fr/accueil/produits/mediatheque/doc/publications.html?refINRS=ED%20984>
- INRS (2009, 100210). "Cuivre sanguin, Cuivre urinaire." à partir de http://www.inrs.fr/hm/frame_constr.html?frame=%2FInrs-pub%2FInrs01.nsf%2FIntranetObject-accesParIntranetID%2FOM%3ARubrique%3A00884E9EB6ACA47CC1256C710048E2CE%2F%24FILE%2FVisu.html.
- INRS (2004). "Les ateliers de moulage de pièces en alliage de cuivre,." Retrieved ED 921.
- INRS (2003). "Substitution de l'amiante." Retrieved 19 02 2010, à partir de [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/ed%205006/\\$file/ed5006.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/ed%205006/$file/ed5006.pdf).
- Lacour-Teitgen F. (2014). Communication personnelle.
- Lacour-Teitgen F., Jantzem E. (2013). Surveillance du cuivre en air ambiant à proximité de la zone industrielle de Carling-l'Hôpital.
- Landner L., Lindeström L. (1999). Copper in society and in the environment: An account of the fluxes, amounts and effects of copper in Sweden. 2nd Revised Edition. Swedish Environ. Res. Group (MFG); Västerås, Sweden. 329 pp.
- LME (2010). "London Metal Exchange." *The world center of non ferrous metal trading*, à partir de http://www.lme.co.uk/copper_graphs.asp.
- OECD (1995). Recyclage des déchets de cuivre, plomb et zinc. Monographie sur l'environnement n° 109. Paris, ORGANISATION DE COOPERATION ET DE DEVELOPPEMENT ECONOMIQUES: 31.
- OMS (1996) - Copper. Trace element in human nutrition and health. Geneva, World Health

CUIVRE, COMPOSES ET ALLIAGES

Organization, vol chap. 7, pp. 123-143. PRID, 2001. Prévention et réduction intégrées de la pollution (PRIP). Document de référence sur les Meilleures Techniques Disponibles dans l'Industrie Papetière (http://aida.ineris.fr/bref/bref_pdf/ppm_bref_1201_fr.pdf).

Techniques de l'ingénieur (2002a). Cuivre: ressources, procédés et produits. m4640: 15.

Techniques de l'ingénieur (2002b). "Recyclage du cuivre et environnement." 5.

Techniques de l'ingénieur (1995). Récupération, recyclage et valorisation des déchets de métaux autres que le fer : Cuivre, m 2452: 4.

Techniques de l'ingénieur (1990). Technologie du freinage. b5571: 11.

Techniques de l'ingénieur (1981). Propriétés du cuivre et de ses alliages, m 430: 50.

Tipping E. (1994). WHAM - A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. Computers and Geosciences 20(6), 973-1023.

Tyler L.D., McBride M.B. (1982). Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns. Soil Sci 134, 198-205.

Vignes J.-L. (2013). Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Cuivre, alliages de cuivre, Société chimique de France, 9^{ème} édition, 2013-2014.