



Cuivre

Synthèse spécifique au secteur d'activité Agroalimentaire

I. Description et Composés

II. Origine et Présence dans l'environnement

III. Secteur d'utilisation

IV. Valeurs de référence

V. Substitution et réduction des rejets

Sources :

- *INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France*

- *Agence de l'Eau*

I. Description et Composés

Le cuivre est un métal de transition. C'est un oligo-élément. Il est indispensable à la vie en faible quantité, et toxique en quantité plus importante.

On peut trouver le cuivre sous forme de métal.

Les minerais de cuivre sont principalement constitués de sulfures, de sulfosels, d'oxydes, de carbonates, de silicates et de sulfates de cuivre. Les minerais ne sont pas employés en tant que tels dans des applications courantes. Ils servent à élaborer le cuivre métal, les alliages et les composés du cuivre.

Dans les alliages de cuivre les plus fréquemment employés, la proportion de cuivre est majoritaire. Ils se caractérisent en général par une bonne conductivité thermique, électrique et une résistance à la corrosion. De nombreux alliages de cuivre existent, leur nombre est estimé à 400 (Laitons, bronzes, cupro-aluminiums, cupronickels etc.

Les principaux composés du cuivre sont : l'acétate de cuivre, le chlorure cuivrique, le chlorure cuivreux, l'oxyde cuivrique, l'oxyde cuivreux, le sulfate de cuivre.

II. Origine et présence dans l'environnement

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 rares métaux existant à l'état natif, cependant il est majoritairement présent sous la forme de minerais.

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. 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.

Le cuivre migre en profondeur dans des conditions particulières de drainage ou en milieu très acide et risque donc de contaminer l'eau souterraine.

Les matières en suspension des cours d'eau sont fortement chargées en cuivre.

Les sources anthropiques de cuivre dans l'environnement sont liées à la production, à l'utilisation ou à l'élimination du cuivre métal (plus ou moins pur, affiné ou raffiné) et/ou des composés du cuivre et/ou des alliages du cuivre.

Les apports de cuivre anthropique ont principalement pour origine : les activités industrielles qui émettent majoritairement dans les eaux et les sols.

Les activités agricoles (les épandages des fumiers et lisiers de bovins, porcins et de volailles car l'alimentation des élevages bovins, porcins et de volailles est complémentée en cuivre ; 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.

Une des sources d'émission dans l'environnement des composés du cuivre est leur présence dans les insecticides, molluscicides destinés aux filets de pêche et coques de bateaux, bactéricides, herbicides et fongicides (anti-mildiou) (oxyde cuivreux et cuivrique, acétate de cuivre et sulfate de cuivre), dans la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre avec de l'hydroxyde de calcium) et dans la bouillie bourguignonne (sulfate de cuivre avec du carbonate de sodium).

III. Secteur d'utilisation

*On retrouve le cuivre dans les produits généraux de consommation. Il est utilisé en chaudronnerie (**casseroles et marmites**).

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

*Dans les élevages de bovins, porcins et volailles, le cuivre est utilisé en tant que **complément alimentaire**. 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** 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). 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 $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

IV. Valeurs de référence

Eau

***L'Arrêté du 2 février 1998** relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toutes natures des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation indique les seuils de rejets contenant du cuivre. Les rejets doivent respecter les valeurs limites de concentration en cuivre et composés de 0,5 mg/L si le rejet dépasse 5 g/j.

En fonction des rejets, ce texte prévoit également des procédures de surveillance des émissions :

-Lorsque les seuils sont dépassés, l'exploitant réalise des mesures sur ses effluents aqueux, que les effluents soient rejetés dans le milieu naturel ou dans un réseau de raccordement à une station d'épuration collective.

-si les flux journaliers autorisés dépassent les valeurs indiquées, une mesure journalière est réalisée à partir d'un échantillon prélevé sur une durée de 24 heures proportionnellement au débit.

-si le dépassement résulte majoritairement du flux prélevé dans le milieu naturel, l'arrêté peut fixer une fréquence moindre : **Cuivre et composés** (en Cu) 1 kg/j.

- si le rejet s'effectue dans un cours d'eau et qu'il dépasse 10 kg/j de **cuivre**, l'exploitant réalise ou fait réaliser des prélèvements en aval de son rejet en s'assurant qu'il y ait un bon mélange de son effluent avec les eaux du cours d'eau et fait des mesures des différents polluants rejetés en quantité notable par son installation à une fréquence au moins mensuelle.

*Le cuivre fait partie de la liste des polluants spécifiques caractéristiques du bon état écologique des eaux. Il est issu de la liste II de familles et groupes de substances, réglementées par la **directive 2006/11** et est retenu au titre du programme d'action national.

La circulaire du 07/05/2007 fixe un objectif de réduction de 10% des rejets de cuivre à échéance 2015.

*La **note ministérielle RSDE du 27/04/2011** fixe les seuils suivants :

-Flux de la colonne A de l'annexe I fixe une valeur de 200 g/j au-delà de laquelle une surveillance trimestrielle est à prévoir.

-le flux de la colonne B de l'annexe I fixe une valeur de 500 g/j au-delà de laquelle une réflexion sur les possibilités de réductions des émissions est à engager.

*La Norme de qualité environnementale provisoire (**NQE**) du cuivre est de 1,4 µg/L en eaux douces de surface et en eaux côtières et de transition.

*Le seuil de rejets du cuivre et de ses composés dans l'eau pour la déclaration **GEREP** est de 50 kg/an soit 200g/jour.

Alimentaire

*Les autorisations de mise sur le marché de produits phytopharmaceutiques contenant, entre autres, des composés de cuivre en tant que substances actives, seront retirées au plus tard le 31 mai 2010, seules les utilisations en tant que bactéricide et fongicide peuvent être autorisées.

V. Substitution et réduction des rejets

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 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.

1. Réduction des émissions diffuses agricoles

*Afin de réduire l'impact des traitements en viticulture, 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. 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

2. Le recyclage

De façon générale, le recyclage du cuivre permet de réduire les émissions 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.

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. Il n'y a pas de différence de qualité entre le métal recyclé et le métal issu de l'extraction minière.

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.

3. Traitement du cuivre

Différentes techniques permettent le traitement ou la récupération du cuivre présent dans les rejets industriels. 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 permet la réalisation de solutions concentrées en impuretés métalliques pour une élimination ultérieure. Il s'agit de la filtration d'ions au travers d'une membrane semi-perméable sous une pression élevée. L'osmose inverse permet la récupération de cuivre issu des bains de cuivrage acide et cyanuré. Cette technique fonctionne sous des pressions élevées entraînant une demande énergétique importante.

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.

AVANTAGES :

- En théorie ces procédés sont applicables pour l'ensemble des substances dangereuses concernées, les obstacles se situant dans la définition des différents niveaux de traitement au sein d'une même installation (succession des porosités décroissantes), dans le choix des matériaux et dans les taux de conversion volumique pouvant être obtenus
- Adaptation facile en finition d'une filière existante (moyennant mise en place d'une protection par filtration)
- Production d'une eau traitée réutilisable généralement, même pour des usages moins nobles que l'usage initial
- Intérêt économique supplémentaire dans le cas (rare) d'une valorisation de la matière concentrée
- Très bonnes performances épuratoires (rétention totale envisageable) pour les substances concernées mais probablement au prix d'un taux de conversion volumique moyen (déchets liquides à retraiter en quantité importante)
- Qualité de l'eau traitée plutôt stable malgré des variations de la qualité en entrée - Rejet "zéro" envisageable si la réutilisation de l'eau traitée est possible
- Large gamme de matériaux (organiques ou minéraux) et de technologies disponibles (formes des membranes) permettant de s'adapter à la pollution à traiter

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

-Sensibilité des membranes (organiques notamment) par rapport à certaines substances ("poisons") se fixant irréversiblement, dénaturant la membrane et dégradant ses performances à terme (d'où l'importance du choix du matériau)

Sensibilité aux sels et dépôts calciques

- Sensibilité des membranes organiques aux pH extrêmes et aux températures élevées
- Production d'un concentrât (5 à 30% du volume entrant par étage en général) et d'effluents de lavages à retraiter ou à évacuer comme déchet liquide
- Coûts élevés des installations en investissement et en exploitation (gestion des concentras et effluents de lavages, main d'œuvre et énergie notamment)
- Essais pilotes préalables indispensables (performances, taux de conversion volumique)
- Prépondérance de l'expérience des fabricants pour un type de pollution donnée.

*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.

- La précipitation du cuivre par ajout d'eau de chaux est suivie 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

-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) : permet la réduction du cuivre. S'il y a 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 cuivre complexé. Le cuivre libre peut être retiré par le procédé électrolytique.

* *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.

*La *crystallisation 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

*L'*Echange ionique sur résine* : cette technique 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 % et est particulièrement rentable pour les métaux à forte valeur ajoutée dont les coûts de traitement sont élevés.

**L'Echange ionique liquide-liquide* : cette technique 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. Le procédé est le suivant : l'attaque des cartes de circuits imprimés génère une solution de chlorure cuivrique. Afin de récupérer le cuivre, il est d'abord complexé avec une molécule organique puis extrait par de l'acide sulfurique en 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. Ce procédé serait 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.

4. Traitement du cuivre dans les eaux usées

L'élimination du cuivre dans les stations d'épuration urbaines varie en fonction des filières.

**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 couramment (correspondant à 20 g/m³) a peu d'influence sur le cuivre comme pour les autres métaux lourds et n'améliore pas significativement l'efficacité du traitement.

AVANTAGES :

- **Traitement de base (pré-requis)** pour la phase particulaire et les métaux (précipitation en phase de neutralisation), largement répandu
- Bonne reproductibilité des essais laboratoire à l'échelle industrielle
- Simplicité du principe de fonctionnement - Coûts d'investissements modérés
- Possibilités d'introduction de charbon actif en poudre en phase de coagulation, bien que délicate à mettre en œuvre, permettant le cas échéant d'améliorer l'abattement de certaines substances
- Possibilité d'améliorer les performances en utilisant des agents insolubilisant ou chélatants
- Performances très bonnes sur les MES et les métaux mais nécessitant un traitement supplémentaire de finition pour atteindre les niveaux requis
- L'électrocoagulation, procédé dérivé moins répandu, permettrait d'obtenir selon les cas des performances un peu meilleures pour des installations plus compactes

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- En général inopérant sur les polluants à l'état dissous, sauf cas d'adsorption sur les floccs formés ou sur du charbon actif en poudre
- Production de boues, à déshydrater (éventuellement), et à évacuer
- Conditions de pH pouvant nécessiter une correction des eaux traitées avant rejet ou avant un traitement de finition complémentaire - Conditions de traitement pouvant être antagonistes entre les différents polluants à traiter
- Risques de transfert de pollution (COV) vers l'atmosphère avec l'aérotation
- Utilisation de réactifs dangereux (acides, bases)
- Suivi analytique rigoureux et entretien / maintenance réguliers des instruments
- Difficile à maîtriser lorsque la qualité des effluents varie

* 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.

Il s'agit de faire percoler l'eau conditionnée (après coagulation/floculation) à travers d'un lit filtrant composé de sable calibré. La hauteur de filtration est comprise entre 0,8 et 1,5 mètre. La percolation de l'eau à travers le média filtrant entraîne un colmatage progressif lié aux matières en suspension retenues dans la masse. Pour retrouver la capacité de filtration du filtre, il faut procéder régulièrement au décolmatage et au lavage du matériau. Pour s'affranchir de cette contrainte, certains fournisseurs proposent des filtres auto-nettoyants dans lesquels le lavage est réalisé en continu par injection d'air (système d'airlift) qui assure un mouvement continu du matériau et débarrasse le média des matières en suspension (par friction entre les grains de sables).

AVANTAGES :

- **Traitement de base (pré-requis)** pour la pollution sous forme particulaire ou colloïdale (en teneur modérée)
- Application directe pour les métaux préalablement insolubilisés, les substances colloïdales et le cas échéant pour des substances ayant des affinités pour les MES présentes (cas particuliers)
- Peut s'envisager en finition de la séparation des MES en aval d'un décanteur de traitement physico-chimique ou en protection d'un étage de finition (charbon actif, membrane, ...)
- Principe simple - Fonctionnement automatisable
- Très bonnes performances sur les MES et colloïdes mais sans atteindre les niveaux requis pour les substances dangereuses concernées - Procédé supplémentaire à prévoir pour cela.

INCONVENIENTS / CONTRAINTES D'EXPLOITATION :

- Production d'eaux de lavages à retraiter (sur une filière physico-chimique existante en amont par exemple)
- Phases d'interruption lors des lavages sauf dans le procédé de filtration à lavage continu, sinon prévoir 2 unités identiques en parallèle
- Aucune action sur la pollution dissoute (cas de la plupart des substances dangereuses concernées aux niveaux de concentration observés)

* La *Filtration sur charbon actif en grain* (CAG) permet une réduction du cuivre.

* 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.

* La *décarbonatation* à la chaux réduit notablement les métaux lourds dont le cuivre. Généralement, le rendement d'épuration des métaux est élevé. 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.

5. Autres alternatives

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

-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 car il est possible d'utiliser des tuyaux extrêmement minces, la conductivité de la chaleur est excellente, le matériau est bien adapté à la réutilisation, et la durée de vie de ce 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. De plus, la substitution du cuivre par le titane est défavorisée par le coût de ce matériau.

Alternative au cuivre dans les toitures

Le cuivre est utilisé dans les toitures pour le revêtement complet par la jonction de tôle de cuivre. Les solutions alternatives au cuivre (telles que par exemple, un recouvrement de toiture en zinc) sont beaucoup moins coûteuses. Néanmoins, le zinc fait aussi l'objet de l'action de réduction des substances dangereuses dans l'eau dite RSDE. Ce matériau est donc difficilement envisageable comme substitut au cuivre.

Pour substituer le cuivre dans les toitures il est possible d'utiliser 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, des ardoises naturelles, ou encore des tôles ondulées.

Alternative au cuivre dans le 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.

Alternative au cuivre dans les échangeurs thermiques

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.

Alternatives au cuivre dans les ustensiles de cuisine

L'inox et la fonte sont des alternatives au cuivre utilisées pour les ustensiles de cuisine. Ces matériaux sont de bons conducteurs de la chaleur et sont donc fortement utilisés. La fonte est cependant un matériau lourd, qui a l'inconvénient d'être peu maniable et donc moins pratique pour un ustensile de cuisine.

L'aluminium est également une alternative au cuivre pour la conception des ustensiles de cuisine. La conductivité du cuivre est meilleure que celle de l'aluminium. L'aluminium se raye plus facilement, mais l'entretien est plus facile (le cuivre nécessite d'être nettoyé régulièrement) et il est moins cher.