



HAL
open science

Recyclage de déchets électroniques : tri et réutilisation

Nicolas Charpentier

► **To cite this version:**

Nicolas Charpentier. Recyclage de déchets électroniques : tri et réutilisation. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASF003 . tel-04511374

HAL Id: tel-04511374

<https://theses.hal.science/tel-04511374>

Submitted on 19 Mar 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Recyclage de déchets électroniques : tri et réutilisation

Electronic waste recycling: sorting and reuse

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571, Sciences Chimiques : Molécules, Matériaux, Instrumentation et Biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie
Graduate School : Chimie. Référent : Faculté des sciences d'Orsay

Thèse préparée dans l'unité de recherche **NIMBE (Université Paris-Saclay, CEA, CNRS)**, sous la direction de **Jean-Christophe Gabriel**, directeur de recherche et le co-encadrement de **Nicolas Vayatis**, directeur de recherche.

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 31 janvier 2024, par

Nicolas CHARPENTIER

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Nicolas PERRY Professeur, Arts et Métiers Bordeaux	Président
Valérie KAFTANDJIAN Professeure, INSA Lyon	Rapportrice & Examinatrice
Alain TREMEAU Professeur, Université Jean Monnet	Rapporteur & Examineur
Joël EYMERY Chercheur HDR, CEA-Grenoble	Examineur
Adrien STOLIDI Chercheur, CEA-Saclay	Examineur

Titre : Recyclage des déchets électroniques : tri et réutilisation

Mots clés : Recyclage, Caractérisation des matériaux, Apprentissage machine, Instrumentation

Résumé : Ce travail de thèse présente le développement d'une approche novatrice pour le tri et la caractérisation des composants électroniques. Et ce dans le cadre du recyclage des déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE). En intégrant des techniques avancées de vision industrielle, de spectroscopie par absorption des rayons-X multi-énergies et d'apprentissage machine, cette étude propose un procédé de tri global et précis. Cette étude démontre l'efficacité du tri optique basé sur la vision industrielle, couplée à des algorithmes de tri tels que les réseaux de neurones convolutifs (CNN). Cette combinaison permet de regrouper efficacement des composants électroniques similaires, facilitant ainsi leur recyclage. En complément du tri optique, afin de surmonter les limites de ce tri, la spectroscopie par absorption des rayons-X est introduite, offrant des informations

cruciales sur la composition élémentaire des composants électroniques. L'intégration de toutes ces méthodes de tri dans un seul procédé, appuyée par la construction d'un prototype, démontre la pertinence de cette approche. Le procédé global offre la capacité non seulement de regrouper efficacement des composants électroniques similaires, mais également d'enrichir considérablement les flux finaux en éléments ciblés, permettant la récupération d'éléments jusqu'alors perdus à cause de leur faible concentration dans les DEEE. Cette étude ouvre les portes à une application industrielle à grande échelle du procédé qui permet de rendre économiquement viable le recyclage de nombreux éléments d'intérêts. Et plus encore, cette approche est compatible avec les enjeux contemporains du recyclage des DEEE.

Title: Electronic waste recycling: sorting and reuse

Keywords: Recycling, Materials characterisation, Machine learning, Instrumentation

Abstract: This thesis presents the development of an innovative approach to the sorting and characterisation of electronic components in the context of Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) recycling. By integrating advanced machine vision, multi-energy X-ray absorption spectroscopy and machine learning techniques, this study proposes a comprehensive and accurate sorting process. This study demonstrates the effectiveness of optical sorting based on machine vision coupled with sorting algorithms such as convolutional neural networks (CNN). This combination allows similar electronic components to be efficiently grouped together, making them easier to recycle. In addition to optical sorting, X-ray absorption spectroscopy is being introduced to overcome the limitations of

optical sorting by providing crucial information on the elemental composition of electronic components. The integration of all these sorting methods into a single process, supported by the construction of a prototype, demonstrates the relevance of this approach. The overall process offers the opportunity not only to group similar electronic components efficiently, but also to significantly enrich the final streams with targeted elements, enabling the recovery of previously lost elements due to their low concentration in WEEE. This study opens the door to large-scale industrial application of the process, making it economically viable to recycle many elements of interest. And more importantly this approach that is compatible with today's challenges in WEEE recycling.

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance envers Jean-Christophe Gabriel, mon directeur de thèse, pour m'avoir offert cette opportunité qui trouve aujourd'hui son aboutissement avec ce manuscrit. Je suis reconnaissant pour le soutien qu'il m'a prodigué tout au long de cette aventure, que ce soit à Singapour ou en France. Mes remerciements vont également à Nicolas Vayatis pour son accueil chaleureux au Centre Borelli qui m'a permis d'apprendre énormément.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers les membres de mon comité de suivi individuel, Antoine Pallandre et Frédéric Schuster, pour leur accompagnement et leurs conseils.

Un sincère remerciement s'adresse aux membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux et le temps dévoué qu'ils y ont consacré.

Un grand merci à l'équipe du laboratoire SCARCE à Singapour et à sa co-directrice Madhavi Srinivasan pour m'avoir accueilli dans ce pays. Je tiens particulièrement à remercier Ange Maurice et Xia Dong qui m'ont intégré dès mon arrivée. Mes remerciements s'étendent à tous les membres de l'équipe avec lesquels j'ai eu le plaisir quotidien de travailler et de partager des moments privilégiés : Sim Yin, Jeremy Ang Koon, Xin Zheng, Yamuna Jayaraman, Han Bo, Ankit, et les autres. Je n'oublie pas les moments passés avec Sarah Chevrier et Fabien Olivier, les deux autres Français de l'équipe avec qui j'ai partagé des moments inoubliables à Singapour.

Mon arrivée au CEA a été tout aussi chaleureuse, et je tiens à exprimer ma gratitude envers Vincent Derycke pour son précieux soutien pendant mon passage au LICSEN. Mes remerciements s'étendent à toute l'équipe des permanents pour leur bienveillance chaleureuse.

Un merci particulier à l'équipe des doctorants du bâtiment 466 pour la joie et les rires qu'ils ont su m'apporter tout au long de cette année passée à leurs côtés. Les liens tissés avec Emilie, Sarah, Fabien, Yuemin, Thibault, Gwenaël, Alexandre, Emma, Rebecca et Ewan resteront gravés dans ma mémoire.

Enfin, un immense merci à ma famille qui, malgré la distance et les défis rencontrés au cours de ces trois années, m'a soutenu de manière inébranlable tout au long de cette thèse

TABLE DES MATIERES

Remerciements	3
1 Chapitre 1 : Contexte et introduction générale	9
1.1 Introduction générale.....	9
1.2 L'augmentation des déchets électroniques dans le monde.....	10
1.2.1 Chiffres sur la production des EEE dans le monde.....	11
1.2.2 Chiffres sur les DEEE dans le monde.....	13
1.2.3 Statistiques sur les matières premières pour la production de EEE..	15
1.3 Traitements actuels des DEEE.....	17
1.3.1 Traitement par lots.....	17
1.3.2 Le démantèlement des DEEE.....	20
1.3.3 Tri par moyens physiques.....	24
1.3.4 Tri optique.....	25
1.3.5 Tri spectral.....	28
1.3.6 Approches combinées.....	30
1.3.7 Nouvelles méthodes.....	30
1.4 Méthodes de recyclage sur mesure pour certains EC.....	31
1.5 Conclusion.....	31
2 Chapitre 2 : Présentation du prototype et du procédé de tri ...	33
2.1 Présentation des objectifs.....	33
2.2 Choix des EC à étudier.....	34
2.3 Préparation des EC.....	36
2.3.1 Démantèlement.....	36
2.3.2 Tri physique.....	37
2.4 Conception et construction du prototype.....	39
2.4.1 Tapis roulant.....	39
2.4.2 Distribution des EC.....	40
2.4.3 Tri optique.....	44
2.4.4 Tri par rayons-X.....	45
2.4.5 Ejection des EC.....	47
2.5 Conclusion.....	48
3 Chapitre 3 : Tri optique et reconnaissance d'images	50
3.1 Introduction.....	50
3.1.1 L'acquisition des images.....	50
3.1.2 Extraction d'images depuis une vidéo.....	52
3.2 Classification des images.....	54
3.2.1 Réseau de neurones.....	54
3.2.2 Jeu de données.....	60
3.2.3 Construction et dimensionnement du réseau.....	65
3.3 Résultats du tri optique pour les composants électroniques.....	73
3.4 Conclusion.....	75
4 Chapitre 4 : Le tri par Spectroscopie multi-énergies par absorption des rayons-X.....	77
4.1 Introduction.....	77
4.2 Spectroscopie par rayons X.....	77
4.2.1 Types et sources de rayonnement.....	77
4.2.2 Transmission des rayons X.....	80
4.2.3 Caractérisation par spectroscopie par absorption des rayons-X.....	82

4.2.4	Détection des rayons-X.....	84
4.3	Images hyperspectrales	87
4.3.1	Définitions	87
4.3.2	Informations utiles pour le tri.....	87
4.3.3	Etat de l'art dans la classification d'HSI	88
4.4	Classification des HSI pour le tri des composants électroniques.....	93
4.4.1	Prétraitement des HSI.....	93
4.4.2	Tri spectral des HSI	105
4.4.3	Intégration au procédé de tri	110
4.4.4	Le machine learning appliqué au tri des HSI.....	114
4.5	Conclusion.....	120
5	Chapitre 5 : Résultats généraux sur le procédé de tri.....	121
5.1	Introduction.....	121
5.2	Résultats publiés.....	121
5.2.1	Tri des condensateurs au néodyme.....	121
	Sustainable Route for Nd Recycling from Waste Electronic Components	
	Featured with Unique Element-Specific Sorting Enabling	
	Simplified Hydrometallurgy	123
	Introduction	124
1	Materials and methods	126
1.1	Materials.....	126
1.2	Optical sorting of ECs	127
1.3	ME-XRT sorting of SLCCs	127
1.4	Physical beneficiation of Nd concentrates	128
1.5	Acidic leaching of Nd.....	128
1.6	Precipitation and calcination	129
1.6.1	Calculations in hydrometallurgy.....	129
1.6.2	Sample characterizations	130
2	Results and Discussion.....	132
2.1	Optical and ME-XRT sorting.....	132
2.2	Precise beneficiation	133
2.3	Selective hydrometallurgy	134
2.4	Leaching mechanism.....	137
2.5	Features of the recycling flowsheet	138
2.6	Economic assessment	139
3	Conclusions.....	140
	Declaration of Competing Interest	141
	Acknowledgements	141
	References	141
5.2.2	Tri des EC à grande échelle	147
	Urban Mining of Unexploited Spent Critical Metals from E-waste Made	
	Possible Using Advanced Sorting	148
	Abstract.....	148
	Introduction	149
1	Materials and methods	151
1.1	Materials.....	151
1.2	Sieving.....	151
1.3	Feeding system.....	151
1.4	Conveyor system	152
1.5	Vision system	152
1.6	Multi energy X-ray transmission sorting.....	152

1.7	Data treatment	152
1.8	Pneumatic sorting system.....	153
1.9	Sample preparation	155
1.10	XRF analysis	155
1.11	ICP-OES analysis	155
2	Results and discussion	155
2.1	Sieving.....	155
2.2	Process validation.....	157
2.3	Real samples sorting process/Scalability study	160
3	Throughput and process industrial implementation	164
4	Conclusion	164
	Credit authorship contribution statement.....	165
	Declaration of Competing Interest	165
	Acknowledgement	165
	References	165
5.3	Conclusion.....	168
6	Conclusion générale et perspectives	170
	Annexes	197
7	Liste des publications.....	173
8	Liste des présentations orales.....	173
9	Bibliographie	174

TABLE DES ABREVIATIONS

ANN	Réseau de neurones artificiels (Artificial neural network)
CAPEX	Coût d'achat
CCD	Dispositif à transfert de charges (Charge coupled device)
CMOS	Semiconducteur Complémentaire d'Oxyde de Métal (Complementary metal-oxide-semiconductor)
CNN	Réseau de neurones convolutif (Convolutional neural network)
CPU	Unité centrale (Central processing unit)
DEEE	Déchet d'équipement électrique et électronique
EC	Composant électronique
EEE	Équipement électrique et électronique
IC	Circuit intégré (Integrated circuit)
FPS	Image par seconde (Frame per second)
LSTM	Long Short Term Memory
MEXRT	Transmission des rayons-X multi-énergie
MLCC	Condensateur céramique à couches multiples (multi-layer ceramic capacitor)
MLP	Perceptron multi couche (Multi layer perceptron)
MPC	Condensateurs à film de polymère métallisé (metallized polymer capacitor)
OPEX	Coût d'opération
PCA	Analyse en composants principaux (Principale component analysis)
PCB	Circuit imprimé (Printed circuit board)
ppm	Particules par million
QRNN	Réseau de neurones quasi-récurrent (Quasi-recurrent neural network)
REE	Terre rare (rare earth element)

RNN	Réseau de neurones récurrent (Recurrent neural network)
SLCC	Condensateur céramique à simple couche (single-layer ceramic capacitor)
SVM	Machine à vecteurs de support (Support vector machine)
WPCB	Circuit imprimé usagé (waste printed circuit board)
XAS	Absorption des rayons-X
XRF	Fluorescence par rayons-X

1 CHAPITRE 1 : CONTEXTE ET INTRODUCTION GENERALE

1.1 INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation croissante d'équipements électriques et électroniques (EEE) dans notre quotidien a engendré une prolifération de déchets électroniques, suscitant des préoccupations à divers égards. Tout d'abord, du point de vue environnemental, les processus d'extraction et de transformation des matériaux nécessaires à la fabrication des EEE sont source de pollution. Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) contiennent en particulier une multitude de métaux, qu'ils soient des métaux de base (Cu, Fe, Al...), précieux (Au, Ag...) ou de spécialité (terres-rares, matériaux réfractaires...) [1]–[3]. La production de la plupart de ces métaux requièrent des procédés de purification complexes, consommant de grandes quantités d'eau et d'énergie et conduisant à un bilan environnemental significatif sur plusieurs indicateurs (émissions de gaz à effet de serre, eutrophisation, acidification des océans...) [4].

De plus, les déchets électroniques se distinguent par leur toxicité, les positionnant parmi les principaux polluants et présentant un risque de pollution et de destruction d'écosystèmes entiers en cas de mauvaise gestion, amplifiant les enjeux environnementaux autour des EEE. En effet, les substances nocives contenues dans ces déchets (retardateurs de flamme bromés, arsenic, plomb, cadmium...) sont dispersées dans l'environnement s'ils ne sont pas recyclés de manière adéquate. Ces substances entraînent des conséquences néfastes sur la santé humaine, en particulier pour celles des travailleurs exposés dans des centres de recyclage informels [5]–[7].

Du point de vue économique, la production d'EEE constitue un défi considérable. Ces dispositifs renferment des matériaux pourtant précieux, soit en raison de leur rareté, soit en raison de la complexité d'approvisionnement. Plusieurs métaux contenus dans ces DEEE sont considérés comme « critiques » dans l'Union Européenne en raison de leur risque de rupture d'approvisionnement et de leur importance pour l'économie [8]. Ne pas recycler les DEEE entraîne la perte des matériaux de valeur qu'ils renferment, et amplifie le besoin de recourir à l'extraction de matières premières.

Enfin, la production des EEE et la gestion de leurs déchets soulèvent également des préoccupations stratégiques à l'échelle internationale. Des métaux critiques, tels que le tantale, le niobium et les terres rares, indispensables dans de nombreux composants électroniques (EC), suscitent des inquiétudes quant à la dépendance à l'égard de sources d'approvisionnement étrangères [8]. Cette dépendance peut avoir des répercussions stratégiques significatives, avec des perturbations majeures sur les chaînes d'approvisionnement. Ce risque est particulièrement élevé pour ces métaux, dont l'extraction et/ou le raffinage est concentrée dans un petit nombre de pays, parfois dans des zones de conflit. La gestion des déchets revêt aussi une dimension

internationale, avec parfois des exportations illégales de déchets vers des pays en voie de développement [9].

Pour toutes ces raisons, la gestion efficace de cette quantité croissante de déchets est devenue impérative afin d'éviter la pollution engendrée et permettre l'accès à ce gisement de ressources inexploité. Elle représente cependant un défi technologique et scientifique considérable, dans la mesure où les DEEE ont en général des architectures complexes et variées. Les éléments à recycler sont dispersés au sein de flux de déchets contenant plusieurs matériaux organiques (plastiques...) et inorganiques (céramiques, semi-conducteurs, métaux) [10]. Afin de recycler ces déchets, il convient de les collecter, les démonter et trier avant d'appliquer des procédés de purification chimiques (hydrométallurgie ou pyrométallurgie).

L'étape de tri est primordiale dans tout procédé de recyclage, car elle permet de réduire la variabilité en composition ainsi que de concentrer les flux en éléments cibles. Ceci est effectué en regroupant les différents EC ayant des compositions similaires. En effet, si certains éléments ne sont pas suffisamment concentrés dans le flux de déchets, leur récupération n'est pas viable économiquement et n'est donc pas réalisée. Il est donc nécessaire d'avoir un procédé de tri fiable et économiquement viable c'est-à-dire rapide et peu cher. C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, qui vise à apporter des solutions à ce défi complexe par le développement d'un système innovant de tri des EC automatisé afin de faciliter le traitement des DEEE et l'extraction économiquement viable des éléments chimiques qu'ils renferment. Pour résoudre cette problématique, notre thèse suggère une modification de l'approche du recyclage. Cela implique l'ajout de deux étapes simples : le démontage des DEE pour accéder aux EC et le tri de ces EC en fonction de leur composition élémentaire. Cette méthode vise à enrichir les flux avec des éléments spécifiques, rendant ainsi l'accès simplifié à des flux riches en éléments d'intérêt et leur recyclage industriel alors économiquement viable.

Cette thèse s'est déroulée sur deux sites différents, tout d'abord deux ans à Singapour au sein du laboratoire SCARCE (Singapore-CEA alliance for recycling and circular economy) à la Nanyang Technological University spécialisé dans l'économie circulaire et une dernière année au sein du LICSEN au CEA de Saclay.

1.2 L'AUGMENTATION DES DECHETS ELECTRONIQUES DANS LE MONDE

La prolifération des dispositifs électroniques en circulation constitue un phénomène qui touche tous les aspects de notre vie quotidienne de par l'automatisation et la numérisation de la société, et le développement des technologies. Cette augmentation de la production conduit inévitablement à une augmentation de la consommation de matières premières et une production de déchets croissante, nécessitant des filières de recyclage adéquates.

1.2.1 Chiffres sur la production des EEE dans le monde

La production croissante d'appareils électroniques est une tendance incontestable, avec une production totale atteignant 53.6 millions de tonnes en 2019, marquant une augmentation de 9.2 millions de tonnes par rapport à 2014 [11]. Les prévisions indiquent que cette tendance à la hausse va se poursuivre, avec des projections atteignant 74.7 millions de tonnes d'ici 2030, sauf en cas d'évolutions économiques ou d'initiatives pour réduire la consommation.

Cette croissance de la production découle principalement de l'omniprésence croissante de l'électronique dans notre vie quotidienne (téléphones, ordinateurs, électroménager, voitures, objets connectés...), combinée à des durées de vie réduites et à des réparations de plus en plus complexes, encourageant le renouvellement précoce de nos appareils [12]. De plus, l'accessibilité financière de l'électronique ouvre la porte à un public plus large, alimentant davantage la demande et la consommation. Outre l'obsolescence programmée [13], les fabricants d'appareils électroniques stimulent l'obsolescence psychologique [14] via des campagnes publicitaires, incitant les consommateurs à remplacer précocement des appareils encore fonctionnels par des modèles plus récents, ce qui contribue à l'augmentation de la demande pour de nouveaux EEE. Et même si les mentalités évoluent sur ces points, les pouvoirs politiques ne sont pas toujours prêts à suivre le mouvement qui pourrait nuire à l'économie comme on l'a vu avec la campagne de publicité les « dévendeurs » de l'ADEME pour contrer le black Friday 2023 [15].

Cette demande grandissante est principalement soutenue par l'Asie qui est le principal producteur d'EEE, avec une production de 29.9 millions de tonnes en 2019, loin devant l'Amérique, le deuxième plus grand producteur avec 13.1 millions de tonnes produites [11]. Cette centralisation de la production soulève des préoccupations [1], notamment en termes d'approvisionnement stratégique, et suscite des problèmes sociaux liés à une main-d'œuvre bon marché et souvent exploitée dans des conditions dangereuses pour leur santé.

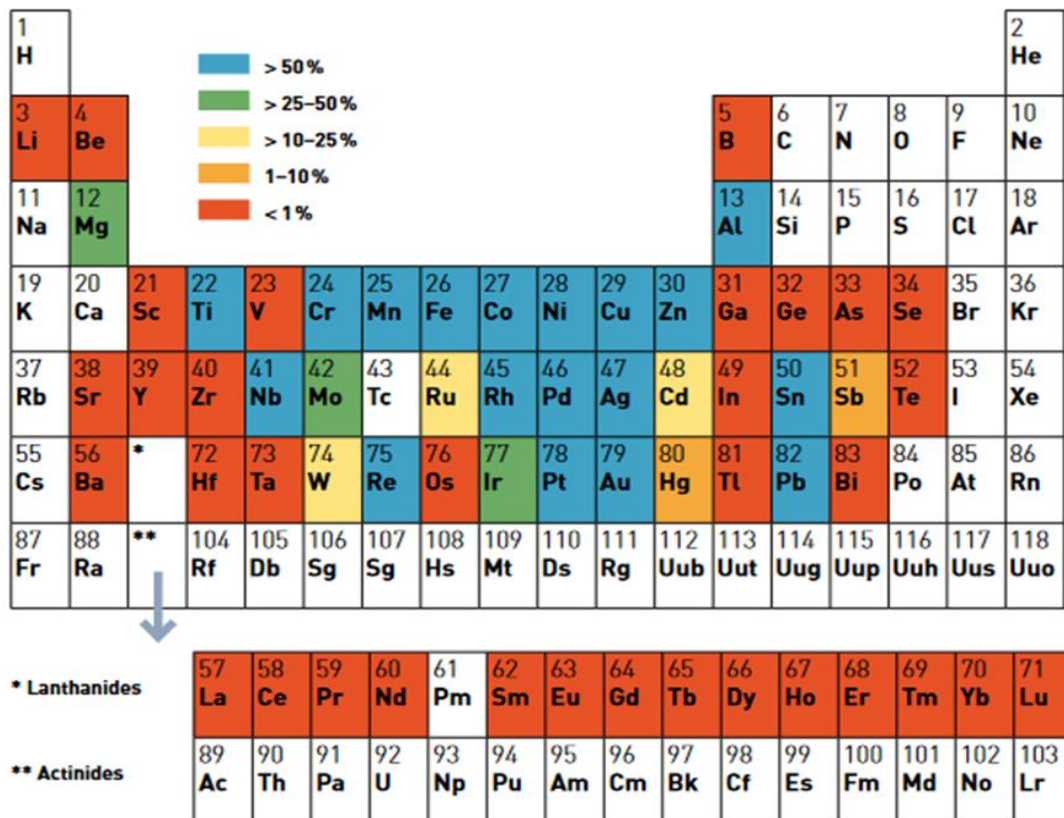


Figure 1 : Tableau périodique du taux de recyclage fonctionnel moyen mondial en fin de vie pour soixante métaux. Le recyclage fonctionnel est un processus dans lequel les propriétés physiques et chimiques qui ont rendu le matériau souhaitable à l'origine sont préservées pour une utilisation ultérieure. Les cases non remplies indiquent l'absence de données ou d'estimations, ou que l'élément n'a pas été pris en compte dans le cadre de cette étude. Ces évaluations ne tiennent pas compte des émissions de métaux provenant des centrales électriques au charbon. Reproduit avec la permission de [16]

En plus de ces problèmes sociaux et stratégiques, cette production massive est associée à une demande croissante en matières premières, les EEE contenant jusqu'à 69 éléments différents [17] et très peu sont recyclés (Figure 1). L'extraction de ces matières premières lorsqu'elle est faite de façon intensive et non raisonnée, est souvent polluante, détruisant des écosystèmes [7] et contribuant au changement climatique par les émissions de gaz à effet de serre [18]. De plus, dans les conditions les plus extrêmes et non contrôlées, l'extraction peut avoir des conséquences graves sur la santé des travailleurs et des communautés vivant près des sites miniers [19]. Dans certaines situations extrêmes, telles que les mines de Coltan en Afrique centrale, l'extraction s'apparente à de l'esclavagisme, avec l'exploitation d'enfants dans des conditions précaires [20]. De plus, la distribution inégale des matières premières dans la croûte terrestre et de leur extraction à travers le monde, comme la mainmise de la Chine sur la production de terres- rares (la Chine représentant à elle seule plus de 70 % de la production des

terres-rares), crée des problèmes géopolitiques vis-à-vis des autres pays du monde qui en ont besoins pour leurs produits manufacturés [21] (Figure 2).

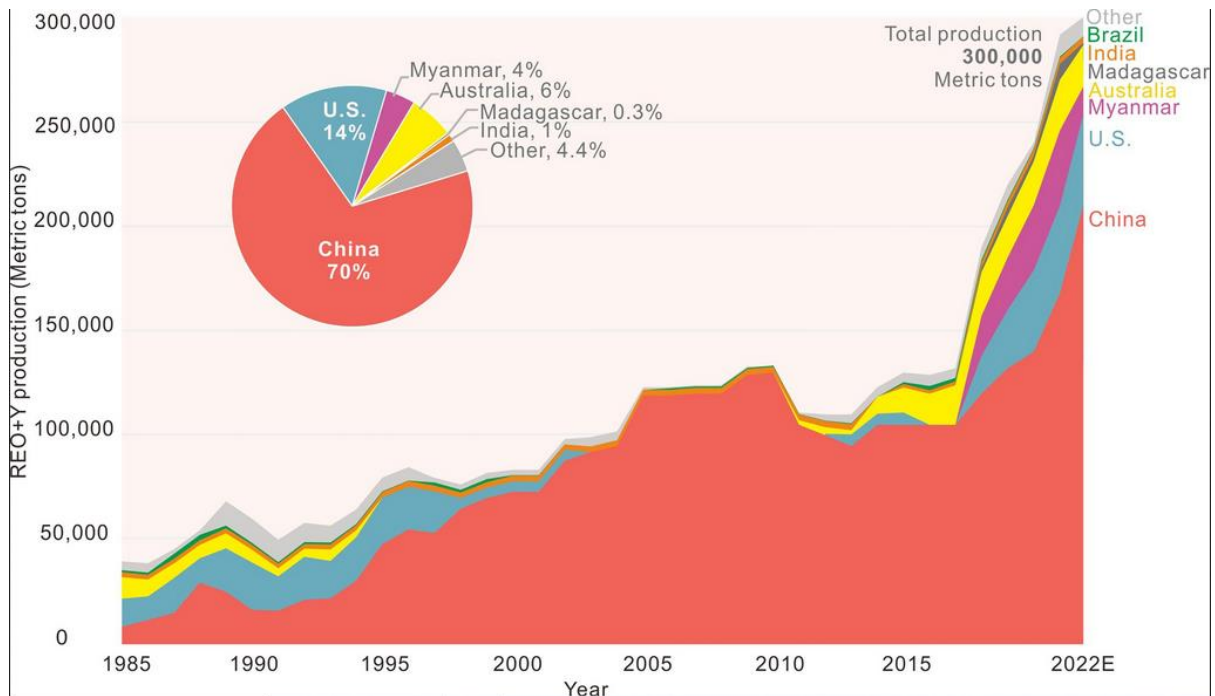


Figure 2 : Production minière mondiale d'oxydes de terres rares (incluant l'yttrium; 1985-2022) par pays. L'encadré en haut à gauche représente le pourcentage de production par pays en 2022. 2022E est la valeur estimée. Les données de production proviennent de l'USGS (1994-2023) et du Bureau of Mines Minerals Yearbook (1985-1993). Reproduit avec l'autorisation de [21].

En addition des problèmes liés à la production des EEE, la conséquence de cette production et de cette consommation croissantes d'appareils électroniques est la génération de quantités considérables de déchets, nécessitant une gestion appropriée pour éviter que ces appareils électroniques ne contribuent davantage à la pollution de l'environnement à la fin de leur fonctionnement.

1.2.2 Chiffres sur les DEEE dans le monde

Malgré la conscience croissante du problème des déchets électroniques, en 2019, seules 9,3 millions de tonnes de DEEE ont été officiellement collectées et recyclées dans le monde, ce qui ne représentait que 17,4 % de la production totale [11] (à noter que l'on considère toujours un délai entre l'année où les EEE sont produits et leur disponibilité comme DEEE. Les DEEE de 2019 ne sont donc pas les EEE produits cette année-là). Les 82,6 % restants subissent soit un traitement illégal, soit sont incinérés ou simplement enfouis, entraînant potentiellement des conséquences environnementales graves. Il est pourtant déjà établi qu'un traitement inadéquat des DEEE peut causer la

destruction des écosystèmes et la pollution des sols et des eaux environnantes [22], [23].

Plus spécifiquement, l'enfouissement de déchets électroniques est susceptible de rendre les sols stériles de manière permanente et irréversible en raison de la libération de matériaux toxiques tels que le mercure, le plomb et le chlore, qui altèrent le pH des sols et la concentration en ions toxiques [24]. Ces problèmes ont des répercussions sur la santé des personnes qui vivent à proximité des sites de traitement ou qui les gèrent de manière inadéquate [25], [26]. Les éléments présents dans les DEEE peuvent être lixiviés et s'infiltrer dans les sols contaminant l'eau de nappes phréatiques utilisées comme eau potable, causant des problèmes de santé, notamment le saturnisme. Dans l'Union Européenne, la concentration maximale en plomb autorisée dans de l'eau potable est de 10 µg/L (0,01 ppm) alors qu'il a été montré que proche des zones d'enfouissement des déchets électroniques, la concentration en plomb peut atteindre 1400 ppm [24].

DEEE en 2019

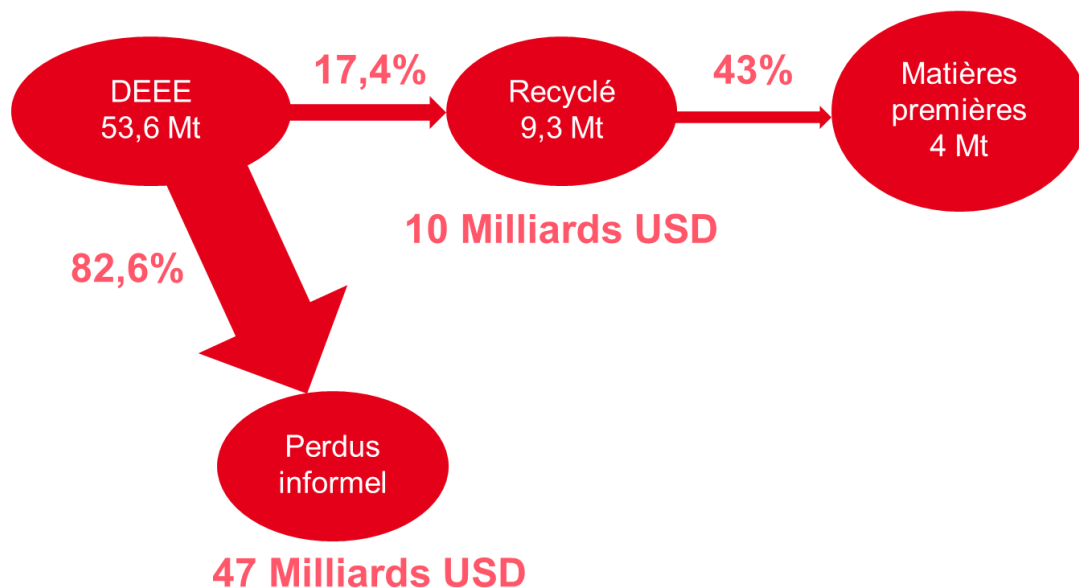


Figure 3 : Quantité de DEEE produits à l'échelle mondiale en 2019, ainsi que les taux de recyclage et données relatives à la valeur marchande des matières premières estimée contenue dans ces déchets. (Adapté de [9])

En outre, l'incinération ou l'enfouissement des déchets électroniques entraîne la perte de matières premières entraînant un besoin supplémentaire de matières premières pour la production de nouveaux EEE générant des pollutions supplémentaires. Malgré

le potentiel économique considérable lié au recyclage des DEEE, ces déchets représentant une véritable mine urbaine, avec la possibilité de récupérer jusqu'à 57 milliards de dollars de matières premières par an [11] (Figure 3). Cependant, pour exploiter efficacement ces ressources, des réglementations appropriées et des solutions rentables sont nécessaires pour motiver la mise en place de chaînes de recyclage responsables et ceci à grande échelle.

Des obstacles significatifs entravent la gestion adéquate des déchets électroniques, notamment des disparités internationales dans le traitement des DEEE. Par exemple, en 2019, l'Europe a collecté 42.5 % des DEEE, tandis qu'en Afrique, seuls 0.9 % ont été collectés. De plus, le faible coût du traitement des déchets dans certains pays asiatiques ou africains a conduit à l'exportation de déchets électroniques depuis des pays où les coûts sont plus élevés, créant ainsi des flux transfrontaliers préoccupants avec en 2019 près de 20 % des DEEE qui ont traversé une frontière, toujours d'après le rapport des nations unies [11].

Pour aborder ces problèmes complexes, plusieurs solutions émergent. Tout d'abord, il est impératif d'établir une traçabilité complète des produits, depuis l'extraction des matières premières jusqu'au traitement des déchets, afin de mieux contrôler leur impact environnemental [27]. L'adoption de réglementations internationales visant à garantir un traitement adéquat des DEEE dans tous les pays est cruciale pour éviter les conséquences de l'exportation des déchets électroniques vers des régions moins développées (en 2019, 78 pays avaient adopté des réglementations en matière de gestion des DEEE, contre 61 en 2014). En parallèle, il est nécessaire de rendre le recyclage rentable, propre et complet, afin d'attirer les investisseurs et les projets de recyclage responsables, tout en remplaçant le recyclage informel et dangereux. En fin de compte, un recyclage efficace devrait réduire l'impact environnemental tout en maximisant la récupération des matières premières, réduisant ainsi la dépendance aux sources primaires.

1.2.3 Statistiques sur les matières premières pour la production de EEE

Les DEEE peuvent présenter des compositions variées, avec une moyenne de 40 % de métaux, 30 % de polymères et 30 % d'autres types d'oxydes [28]. Cependant, les éléments d'intérêt majeur, tels que les métaux précieux, les terres rares ou les métaux critiques se trouvent principalement dans les circuits imprimés (PCB). Les circuits imprimés ont en général une matrice faite de matériaux composites (résines époxy et fibre de verre), sur laquelle on trouve des métaux plaqués et de multiples EC contenant des métaux. Les PCB représentent entre 3 et 5 % de la masse des DEEE, soit 1.6 à 2.7 million de tonnes pour l'année 2019 [29], [30], et présentent des compositions variables en fonction de leur année de production et de leur type (Tableau 1). Malgré leur faible proportion, ils constituent une source substantielle de matériaux, représentant près de 90 % de la valeur marchande totale des DEEE [31]–[33].

Tableau 1 : Composition moyenne et écart type de la concentration de métaux dans les PCB [34].

METAL CONTENT	AVERAGE	STANDARD DEV.
Cu (%)	22,26	9,46
Al (%)	3,67	3,32
Pb (%)	2,50	2,70
Zn (%)	2,51	3,58
Ni (%)	1,99	2,89
Fe (%)	6,41	10,42
Sn (%)	2,61	1,48
Sb (%)	0,06	0,01
Cr (%)	0,18	0,25
Na (%)	0,48	N/A
Ca (%)	3,05	3,30
Ba (%)	3,05	N/A*
Ag (ppm)	1170,95	1570,28
Au (ppm)	991,50	1210,19
Pt (ppm)	0,00	N/A*
Cd (ppm)	1183,00	N/A*
K (ppm)	180,00	N/A*
In (ppm)	500,00	N/A*
Mn (ppm)	4593,67	4836,90
Se (ppm)	21,00	N/A*
As (ppm)	11,00	N/A*
Mg (ppm)	750,00	353,55
Pd (ppm)	101,00	103,41
Co (ppm)	350,00	70,71

Ti (ppm)	400,00	N/A*
Ta (ppm)	200,00	400,00
REEs (ppm)	30,47	N/A*
Total Metals (%)	32,47	7,38

* N/A est indiqué lorsqu'aucun ou un seul rapport de concentration n'a été trouvé pour cet élément dans les PCB.

En effet, la concentration en métaux précieux tels que l'or dans les PCB varie généralement entre 80 et 250 g/tonne [35], [36] dépendant du type de PCB. En effet certaines applications requièrent une grande quantité d'or alors que d'autres n'en nécessitent pas [2]. Ces valeurs moyennes de concentration dépassent les concentrations en or que l'on trouve dans les minerais naturels qui sont généralement autour de 10 g/t [37]. De même, le recyclage des terres rares présentes dans les DEEE offre un potentiel considérable par rapport à l'extraction primaire [38], [39]. En outre, le recyclage, par exemple, des terres rares, du cobalt et du tantale, qui ne sont actuellement pas recyclés, pourrait réduire la pression sur les chaînes de valeur pour ces métaux produits dans un petit nombre de pays et dont l'extraction concentre les problèmes sociaux, environnementaux et géostratégiques évoqués précédemment. Ces raisons appuient de nouveau la nécessité de mettre en place des procédés de recyclages adaptés pour accéder à ces ressources.

1.3 TRAITEMENTS ACTUELS DES DEEE

Des méthodes de traitement des DEEE existent déjà mais elles ne permettent pas de palier à tous les problèmes évoqués précédemment. En effet, même quand la collecte est faite correctement et que le traitement des déchets se fait de manière appropriée, la plupart des méthodes de recyclage existantes ne permettent pas de récupérer tous les éléments présents dans les déchets électroniques. Ce problème vient principalement de la faible concentration de certains éléments dans les DEEE qui sont en général perdus car trop dilués dans le flux total des déchets durant l'application du procédé de recyclage. Il est aussi difficile d'accéder à ces éléments en raison de leur présence au sein de compositions complexes dans différents EC nécessitant différents traitements adaptés même pour le recyclage d'un même élément.

1.3.1 Traitement par lots

1.3.1.1 Pyrométallurgie

La pyrométallurgie est un procédé de métallurgie visant à extraire des métaux d'une source en faisant appel à un traitement thermique. Cette méthode s'applique

facilement au traitement des DEEE et au recyclage des métaux qu'ils contiennent. Les étapes principales comprennent le démantèlement et l'élimination des parties organiques (plastiques, époxy) des déchets, par exemple par broyage puis séparation électrostatique, par pyrolyse (traitement thermique sous atmosphère inerte) ou sels fondus [40], [41]. D'autres étapes de prétraitement visant à stabiliser les produits chimiques dangereux peuvent être ajoutées pour réduire l'impact environnemental du traitement et augmenter son efficacité [42]. Les fractions contenant des métaux sont ensuite directement utilisées dans les fonderies pour la production de cuivre. Cette fusion crée une phase riche en cuivre contenant les métaux précieux nécessitant une purification ultérieure. La purification peut par exemple se faire par des procédés d'électrochimie pour séparer les différents métaux précieux du cuivre [43] (Figure 4).

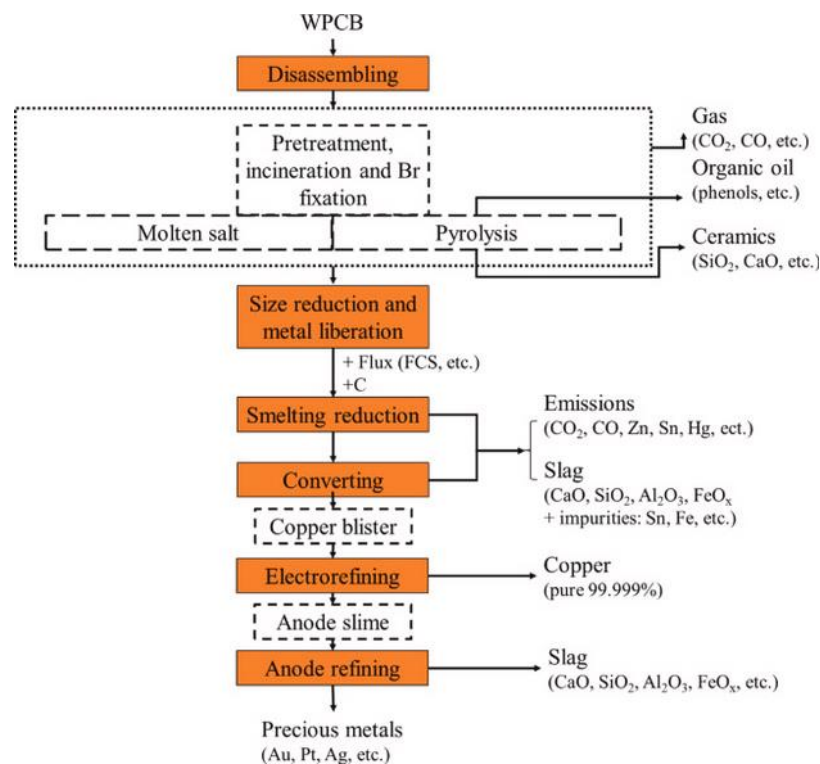


Figure 4 : Schéma d'un procédé pyrométallurgique typique pour le recyclage des PCB.
Reproduit avec permission de [30]

Malgré sa simplicité d'utilisation, la pyrométallurgie, une des seules méthodes utilisées, est remise en question dans le contexte actuel. En effet, c'est une méthode qui est très énergivore, produisant des fumées et résidus polluants si elle n'est pas correctement gérée. De plus, ce procédé ne permet pas de récupérer l'intégralité des éléments présents dans les DEEE. La gestion des éléments du bloc p (As, Br...) est particulièrement difficile et peut parfois conduire à des rejets polluants dans l'environnement. Seulement les métaux principaux peuvent être ainsi récupérés, les autres éléments se retrouvent dans les cendres en trop faibles concentrations et dans des mélanges trop complexes et variables pour être recyclés. Par exemple, les DEEE contiennent des éléments (Al, Si...) qui augmentent le volume des scories, dans lesquelles certains

métaux d'intérêt sont perdus (le lithium en particulier dans le cas du recyclage des batteries) [44]. A la fin des étapes de pyrométallurgie d'autres procédés (hydrométallurgiques en particulier) sont nécessaires pour purifier les métaux.

1.3.1.2 Hydrométallurgie

Certains procédés de recyclage visent à transférer les matériaux solides en solution pour les purifier et permettre leur récupération. Ces procédés sont qualifiés de méthodes hydrométallurgiques et sont souvent utilisés dans l'industrie minière, ils sont aussi largement utilisés pour le recyclage des déchets électroniques (Figure 5). Pour ce faire, il est nécessaire de lixivier les éléments présents dans les DEEE. Les différents éléments ne se comportent pas de la même façon vis-à-vis des différents acides utilisés.

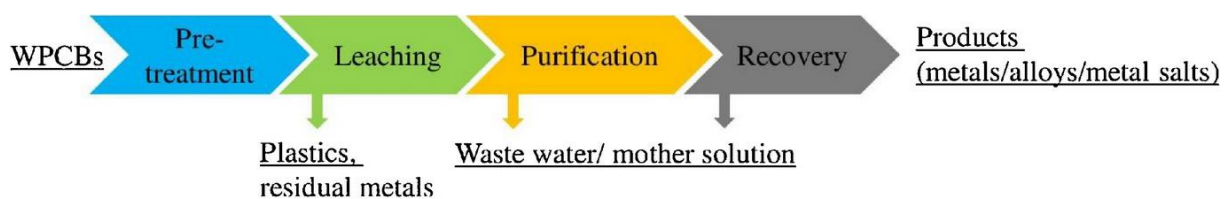


Figure 5 : Procédé général de recyclage hydrométallurgique des PCB. Reproduit avec permission de [45]

Les méthodes de lixiviation traditionnelles utilisent des acides minéraux (H_2SO_4 , HCl and HNO_3) pour tous les types de métaux. Cette lixiviation se fait dans des conditions raisonnables de température et de concentration pour des métaux communs mais des conditions beaucoup plus drastiques en terme de concentration, temps et température de réaction sont nécessaires pour la lixiviation de métaux précieux. Pour remédier à ce problème, la lixiviation à base de cyanure (en milieu basique pour éviter la formation de cyanure d'hydrogène) permet de lixivier plus facilement les métaux précieux et à moindre coût [46]. Cependant, ces procédés posent des problèmes de gestion des effluents et de sécurité, et des alternatives commencent à émerger.

C'est par exemple le cas de l'utilisation du système thio (thiosulfate, thiourea et thiocyanate) ou des halogénures qui ont été étudié pour la lixiviation des métaux précieux et le système ammoniacque-ammonium pour les autres métaux non précieux [47]–[49]. Bien que ces méthodes présentent des avantages environnementaux par rapport aux méthodes plus traditionnelles, elles nécessitent parfois de large quantités de réactifs et ont des cinétiques lentes, ce qui nuit à leur rentabilité.

D'autres méthodes de lixiviation ont été développées pour réduire le bilan environnemental et améliorer les taux de lixiviation. C'est par exemple le cas de la lixiviation chélatante [50], la lixiviation par liquide ionique [51] et la lixiviation sub/supercritique [52]. Ces méthodes ont pour but de limiter l'utilisation de solvants et réactifs toxiques et nocifs pour l'environnement tout en permettant une bonne

lixiviation de tous les métaux d'intérêt. Malheureusement, ces méthodes sont encore pour la plupart à l'état d'étude ou de preuve de concept et ne sont pas encore intégrées dans l'industrie du recyclage des DEEE.

Les méthodes traditionnelles par hydrométallurgie ou bio-hydrométallurgie ont un coût estimé à 0,22 euro/kg avec l'hydrométallurgie, 0,16 euro/kg avec la bio-hydrométallurgie [53]. Rendant ainsi ces procédés rentables assez aisément avec seulement l'extraction de l'or et des métaux principaux. Cette rentabilité ne pousse pas les industriels à développer de nouveaux procédés moins polluants et permettant de recycler plus d'éléments s'ils sont moins rentables.

En effet, ces méthodes ne sont pas suffisantes car elles diluent trop les métaux mineurs et autres éléments d'intérêt. Dans les dernières années le recyclage des DEEE s'est donc orienté vers le traitement des EC démantelés séparément des cartes principalement composées de cuivre, époxy et fibres de verre. Malgré les avantages de ces deux méthodes de recyclage traditionnelles, seul le recyclage d'une dizaine d'éléments est possible sur les plus de 60 que l'on peut retrouver dans les DEEE. Ceci est principalement dû à la faible concentration de départ de certains éléments dans le flux total de DEEE. Cette limitation entrave le recyclage complet et réduit la rentabilité des procédés e recyclages. Pour cette raison il est nécessaire de réduire la complexité des flux et augmenter la concentration des éléments ciblés. L'intérêt du tri à l'échelle des appareils ou des EC a été démontré et quantifié mathématiquement par le calcul de l'entropie statistique de la composition des déchets [3]. En effet avec l'entropie statistique définie comme étant $H = \sum_{i=1}^n p_i \log(p_i)$ avec n le nombres d'éléments, et p_i la probabilité de l'évènement i , donc ici la concentration des éléments, il est possible de déterminer la complexité élémentaire d'un EC et donc s'il est facile de le recycler. On observe alors que démanteler et trier les EC ou des parties d'appareils permet de réduire grandement cette entropie directement liée à la complexité de la composition.

1.3.2 Le démantèlement des DEEE

Afin de simplifier la gestion des flux de DEEE, diverses approches peuvent être mises en œuvre pour la séparation des EC des cartes électroniques. Ces méthodes peuvent être appliquées pour la récupération ou la réutilisation des EC. L'efficacité du processus de démantèlement dépend de deux principaux facteurs : le pourcentage de EC que la méthode est capable d'extraire des cartes de circuits imprimés (PCB), et l'état dans lequel se trouvent les EC après leur séparation. L'une des méthodes les plus simples et répandues pour parvenir à cette séparation consiste en un démantèlement mécanique, qu'il soit réalisé manuellement ou de manière automatisée. D'autres approches impliquent la fusion ou la dissolution chimique de la soudure pour libérer les EC. Un article de revue, publié en 2021 par le groupe [54], a recensé une variété de techniques de démontage/démantèlement des PCB. Voici un aperçu succinct des différentes méthodes qui y sont décrites.

1.3.2.1 Démantèlement mécanique

Le démontage mécanique des PCB se fait principalement de deux façons. La première est le démontage manuel, souvent pratiqué dans le secteur informel avec des outils rudimentaires. Ce démantèlement est très long et fastidieux, il se concentre donc sur les EC à haute valeur ajoutée, comme les batteries, les bobines en cuivre, les condensateurs et les unités centrales de traitement (CPU) [55].

La deuxième méthode, elle automatique, implique l'utilisation d'une lame raclant la surface de la carte électronique pour retirer mécaniquement les EC. Par exemple, un brevet chinois décrit l'utilisation d'une scie circulaire montée parallèlement à un tapis roulant pour couper les EC des PCB [56]. Bien que cela permette de traiter de grandes quantités, il laisse parfois des soudures et des broches électriques sur la carte et casse les EC. Ces méthodes simples à mettre en place sont néanmoins lentes, demandent une main d'œuvre importante et sont donc difficiles à automatiser et à appliquer à grande échelle.

1.3.2.2 Démantèlement thermique

Le démantèlement des PCB via un traitement thermique peut être fait par plusieurs approches différentes. Mais le principe de ces approches reste de faire fondre les soudures par traitement thermique pour séparer les cartes des EC. Les premières méthodes sont moins sophistiquées, impliquant un chauffage brut à l'aide d'outils simples, tels que des lampes à gaz, des flammes de bois, ou des équipements commerciaux peu élaborés [57]. Ces méthodes peuvent être nuisibles pour les travailleurs et l'environnement en raison de l'absence de contrôle de la température et de l'élimination des gaz toxiques.

Des méthodes plus avancées et déjà appliquées à l'échelle industrielle utilisent des radiateurs infrarouges (IR) contrôlés pour chauffer les soudures jusqu'à leur point de fusion. Les EC peuvent alors être détachés des cartes nues à l'aide de pinces robotiques, grâce à des balais ou par gravité [58]. Cependant, l'IR ne peut pas cibler uniquement la soudure, ce qui peut chauffer les EC à des températures variables, rendant leur récupération difficile.

Le chauffage à l'air chaud est une autre méthode qui consiste à faire passer un flux d'air chauffé autour des PCB pour faire fondre la soudure et détacher les EC [59]. Bien que cela offre un coût en capital réduit et un taux de démontage élevé, le contrôle de la température n'est pas très précis et peut endommager les EC.

Les méthodes par chauffage via un bain de soudure impliquent le contact direct avec de la soudure fondue afin de fondre et récupérer la soudure présente sur les PCB, mais cette méthode est difficile à automatiser [58]. De plus, les travailleurs sont exposés à des bains de métal toxique, ce qui rend cette méthode dangereuse.

A la place du bain de soudure, des liquides chauds peuvent être utilisés en bain pour faire fondre les soudures des PCB [60], [61]. Cela offre une efficacité de démontage élevée, mais génère des déchets liquides nécessitant un traitement ultérieur.

Enfin, la centrifugation chauffée est une méthode novatrice où les PCB sont chauffés et soumis à une centrifugation pour récupérer la soudure liquide d'un côté et les EC séparés de la carte de l'autre [62], [63]. Cette méthode peut augmenter les rendements de récupération de la soudure sans nécessiter des températures très élevées.

Ces traitements thermiques sont faciles à utiliser à grande échelle et permettent des rendements de démantèlement élevés. Malgré ces avantages, ces méthodes ne permettent pas de réguler efficacement les températures utilisées et peuvent endommager les EC. De plus ils sont très polluants car ils consomment beaucoup d'énergie pour atteindre les températures nécessaires à la liquéfaction des soudures. De plus des procédés produisent des gaz et des déchets toxiques même si de nouvelles méthodes émergent pour traiter les fumées et liquides contaminés produits.

1.3.2.3 Démantèlement chimique

Pour remédier aux problèmes des procédés thermiques, des approches chimiques ont été développées pour dissoudre la soudure ou même tous les métaux exposés sur les PCB et démanteler les EC.

La dissolution de la soudure a été explorée en utilisant des solutions acides ou à base d'ammoniaque [64], [65]. Les solutions acides, en particulier l'utilisation de H_2SO_4 , se sont avérées économiquement viables. Une formulation optimisée utilisant H_2SO_4 , $CuSO_4$ et $NaCl$ a été proposée pour démanteler les PCB en lixiviant tous les métaux exposés. Ces méthodes peuvent aussi être couplées à des procédés d'électrochimie pour récupérer le cuivre dissout.

Des fluides hydrothermaux et des fluides supercritiques ont été explorés pour le traitement des PCB [66]. Les études montrent qu'en modifiant les paramètres de traitement, il est possible de cibler soit les résines époxy, soit les métaux de base ou les métaux précieux pour les lixivier. Ces méthodes restent cependant difficiles à transposer à l'échelle industrielle.

Une nouvelle approche consiste à traiter l'époxy des PCB en utilisant un solvant tel que le Diméthylsulfoxyde (DMSO) ou l'acide acétique subcritique [67]. Cette méthode permet de dissoudre l'époxy des cartes, et ainsi récupérer les EC intacts. Cependant, ces méthodes peuvent poser des problèmes de toxicité des solvants et de consommation d'énergie, tandis que le recyclage des solvants reste difficile dans certains cas.

Les approches chimiques sont avantageuses en termes de spécificité de dissolution des

soudures et de respect de l'environnement, mais elles présentent encore des défis en matière de coûts et de rendement de démantèlement avant une mise en œuvre industrielle.

1.3.2.4 Démantèlement par High Voltage Electric Pulse Crusher

Le High Voltage Electric Pulse Crusher est une technique pour démanteler les PCB basée sur des décharges électriques [68], [69]. Ce processus génère des plasmas provoquant la fragmentation sélective des PCB le long des limites de phase, minimisant les dommages aux EC. Cette méthode présente cependant des défis liés à la consommation énergétique élevée et à la montée en échelle, qui nécessite des investissements initiaux conséquents. Malgré ces défis, certains produits commerciaux sont déjà disponibles sur le marché, capables de traiter environ 100 kg/h (par exemple ImpulsTec GmbH en Allemagne, ou ITHPP-Alcen en France).

Tableau 2 : Comparaison qualitative des différents procédés de désassemblage (+ bon marché, ++ prix moyen, +++ cher). Reproduit avec permission de [54]

Process	CAPEX	OPEX	Advantages	Drawbacks
Manual dismantling	+	++	Easy to implement Selective disassembling	Hard manual work Requires manpower Slow process Polluting
Surface cutting knife	++	+	Non-polluting High disassembly rate	WPCBs are treated one by one
Crude heating	++	+	Large capacity	Toxic emissions Heat damage ECs
Infrared radiators	++	+	High disassembly rate	Small volumes Heat damage ECs
Hot air heating	++	++	High disassembly rate Little maintenance Non-polluting	Low accuracy control Low energy efficiency
Solder bath heating	++	+++	High disassembly rate	Difficult to automate Toxic fumes emissions Dangerous working conditions
Hot fluid heating	++	++	High disassembly rate High thermal efficiency High solder recovery rate	Generating toxic waste fluids and fumes
Heated centrifugation	++	++	High solder recovery rate Solder elements separation	High temperature Heat damage ECs
Solder dissolution	+	++	Selective process	Requires further treatments Hazardous chemicals used
Hydrothermal and supercritical fluids treatment	+++	++	Target metals or resin No toxic product released Reusable reagents	Cannot target solder Requires further dismantling treatments
Epoxy resin treatment	++	++	Recover functional circuits Chemicals can be recycled	Need further dismantling process Hazardous chemicals used

Fragmentation by high voltage electric pulse crusher	+++	+++	High capacity Non-polluting	Low energy efficiency Expensive initial investment
--	-----	-----	--------------------------------	---

Ces différentes méthodes de désassemblage ont toutes leurs avantages et désavantages et il est important de choisir le procédé soigneusement en fonction des étapes ultérieures (Tableau 2). Une fois extraits des PCB, les EC peuvent être traités séparément grâce à des méthodes traditionnelles, leur démantèlement ayant déjà augmenté la concentration des éléments d'intérêt et facilitant leur recyclage. Mais il a été montré récemment que trier les EC ou des poudres issues de ces EC permet de concentrer d'avantage les éléments d'intérêt et d'en faciliter le recyclage [54].

1.4 TRI DES COMPOSANTS ELECTRONIQUES

Une fois les EC démantelés, la prochaine étape implique le tri des EC pour accroître la concentration d'éléments spécifiques dans les flux de matériaux. Ce tri peut être accompli de deux manières : en réduisant les EC en poudre et en les triant ultérieurement par des moyens physiques, ou en effectuant le tri des EC intacts en fonction de leur composition à l'aide de divers procédés. Cette étape de tri vise à augmenter la concentration d'éléments ciblés dans les flux et à simplifier la complexité de ces flux, facilitant ainsi les étapes ultérieures du processus de recyclage. Cette section a été examinée dans une revue de littérature publiée par notre groupe dans le journal Sustainability. L'article original publié est fourni en annexe [54] pour référence et une traduction de cette partie est présentée ci-dessous.

1.4.1 Tri par moyens physiques

« À l'exception du tamisage, les méthodes de séparation physique sont souvent binaires. Les matériaux sont séparés en deux compartiments en fonction de leurs propriétés physiques. Ces méthodes visent à trier grossièrement les EC au début du processus de tri. Les types de EC individuels ne sont pas spécifiquement ciblés.

La littérature décrivant de telles méthodes pour la poudre provenant de PCB entiers broyés/moulus est abondante [70]–[72]. Cependant, il existe peu d'études qui appliquent des méthodes de séparation physique directement aux EC de PCB désassemblés. Actuellement, l'étude notable traitant de la séparation physique des EC désassemblés est celle de Lee *et al.* (2012) [73]. Les auteurs ont réalisé une étude de séparation physique en trois étapes en utilisant des EC désassemblés. Ils ont utilisé : (i) le tamisage binaire (9,5 mm), (ii) la séparation magnétique et (iii) la séparation en milieu dense.

En utilisant simplement des ensembles de tamis, les EC peuvent être triés par taille. Le

but du tamisage est également de séparer les EC de la poussière, des déchets et d'autres composés issus de l'étape de désassemblage. Par exemple, si le désassemblage implique de la chaleur, le tamisage peut éliminer la poussière et les cendres du flux de déchets. Ensuite, la séparation magnétique, qui tire profit des propriétés ferromagnétiques de certains éléments tels que le fer, le cobalt, le nickel et certains alliages de terres rares (Nd, Dy, Sm et Gd), peut séparer les EC magnétiques du flux de déchets, par exemple les bobines d'inductance, qui ont généralement un noyau en fer. Enfin, la séparation en milieu dense peut être effectuée en évaluant la flottabilité des EC dans un liquide (généralement de l'eau). Si le EC est plus dense que le liquide, il coule ; s'il a une densité similaire, il reste en suspension ; s'il est moins dense, il flotte.

L'analyse de Lee et al. (2012) [73], permet d'obtenir des informations primordiales. Ils ont effectué une analyse chimique à chaque étape du processus de séparation. Leur objectif était d'évaluer la concentration de chaque élément dans chaque compartiment de tri. Cette approche est intéressante car elle néglige la nature du EC et se concentre sur la composition chimique. Leurs résultats ont notamment montré que 87 % de l'aluminium, 96 % du strontium, 74 % du niobium et 72 % du manganèse qui étaient initialement présents dans les déchets pouvaient être concentrés dans les flux séparés. Par exemple, 87 % de la masse totale d'aluminium est allée dans la fraction où les EC étaient plus petits que 9,5 mm, magnétiques et flottants. Cependant, pour certains éléments, tels que le cuivre, l'argent et l'antimoine, la méthode n'a pas réussi à concentrer les éléments dans une seule fraction.

Il convient de noter qu'Hayashi et al. [74] ont réussi à séparer avec succès des condensateurs au tantale et des résonateurs à quartz en utilisant un séparateur pneumatique de type colonne [73], [74], dans lequel l'air circule vers le haut dans une colonne qui comporte des orifices situés à différentes hauteurs. Dans ce dispositif les EC étaient introduits depuis le bas. En fonction de leur masse et de leur forme, la traînée d'air varie et conduit chaque type de EC vers des orifices différents.

Combinée à cette approche, d'autres méthodes de séparation physique pourraient être intéressantes, telles que l'effet corona ou l'agitation par gravité, mais n'ont pas encore été appliquées à des EC désassemblés, à l'exception des pièces en plastique [75], [76]. »

1.4.2 Tri optique

« La vision industrielle, en termes simples, désigne l'analyse d'images afin de prendre des décisions. La vision industrielle est utilisée depuis des décennies dans l'industrie à diverses fins. Cette approche peut être très précise tout en ne nécessitant qu'une caméra et un ordinateur.

Pour le recyclage des EC de PCB, la vision industrielle est prometteuse car les EC présentent des caractéristiques distinctives reconnaissables optiquement. La machine

identifie ces traits et caractéristiques et classe les EC dans différentes catégories. Ces caractéristiques peuvent être des couleurs, une topographie, des bords, des tailles, etc. Pour classer les EC, les chercheurs doivent se concentrer sur : (i) la qualité des données, (ii) les techniques de prétraitement, (iii) les algorithmes de classification.

Une attention particulière doit être accordée à la qualité des données, qui doit être représentative d'un flux de déchets réel avec une grande hétérogénéité ; ainsi, la collaboration avec l'industrie du recyclage est essentielle. Pramerdorfer et al. (2015) [77] ont fourni un ensemble de données public spécialement conçu pour l'analyse de la vision industrielle. Leurs données proviennent d'une installation de recyclage. Les auteurs ont souligné le manque de données publiques de haute qualité, car la plupart des articles ne divulguent pas leur ensemble de données. Plus tard, Mahalingam et al. (2019) [78] ont fourni un autre ensemble de données conçu pour l'apprentissage automatique. Ils ne fournissent que quatre catégories de EC : circuits intégrés, résistances, condensateurs et bobines. Tous ces ensembles de données contiennent des images de PCB qui ne sont pas démantelés. Par conséquent, les EC sont d'abord localisés sur les PCB, puis classifiés. Cependant, dans le contexte actuel de cette revue sur les PCB démantelés, il n'existe actuellement aucun ensemble de données public sur les EC démantelés, probablement en raison de la valeur propriétaire qu'une telle base de données représente.

Pour le recyclage, ces ensembles de données pourraient également être générés ou améliorés en fournissant une meilleure classification basée sur la composition chimique. Par exemple, la classe "condensateurs" contient des EC de compositions très différentes.

Le type de données est également important. En général, une image conventionnelle contient trois canaux : Rouge, Vert et Bleu (RVB). Plusieurs études utilisent des images hyperspectrales qui contiennent plusieurs canaux pour former des spectres de réflectance [78]–[80]. Ces images fournissent beaucoup plus d'informations que les images RVB conventionnelles et pourraient permettre une classification plus précise. De manière intéressante, les canaux infrarouges d'une image hyperspectrale peuvent mettre en évidence les traces métalliques [80].

Une fois que les données sont de haute qualité, les images peuvent être traitées pour identifier et extraire des caractéristiques clés (bords, formes, couleurs, etc.). Les chercheurs se sont concentrés sur l'extraction de caractéristiques utiles [81]–[86]. Certaines caractéristiques simples incluent les couleurs comme critère de tri [87], [88]. Cette approche est simple mais manque de précision pour de nombreux EC. Par exemple, à la fois les CPU et les condensateurs sont souvent noirs. Un autre critère est la taille de l'objet. Copîndean et al. (2018) [89] utilisent leur appareil pour détecter la taille de l'objet et combinent cette information avec la couleur [89].

Pour classer efficacement, les chercheurs utilisent des algorithmes d'apprentissage automatique tels que l'analyse en composantes principales [89], la machine à vecteur de support [80], [82], les k-plus proches voisins [82], [85] et les réseaux neuronaux [90]–[92]. Plus spécifiquement, les réseaux neuronaux convolutifs sont les plus prometteurs car ils performant bien pour la classification d'images malgré le besoin de grands ensembles de données d'entraînement. Dans la Figure 6, les chercheurs ont utilisé un réseau de neurones convolutif pour prédire les types de EC à partir d'une image de PCB. Ils ont calculé un score de similarité par rapport à un modèle de EC de référence [92].

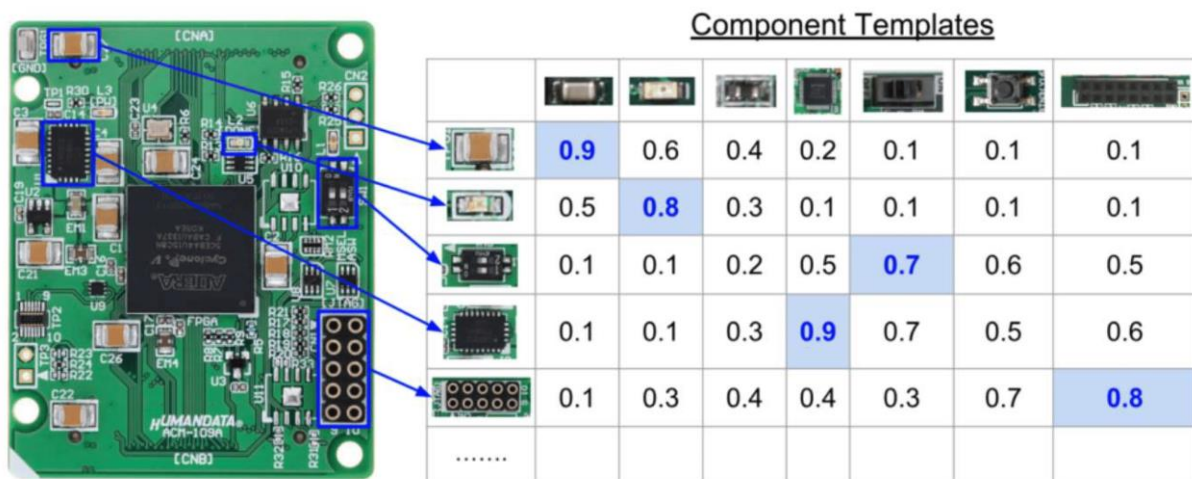


Figure 6 : Détection et reconnaissance de EC sur un circuit imprimé à l'aide de réseaux de neurones convolutifs. Le tableau de droite montre le score de similarité calculé par le réseau neuronal pour chaque modèle de classe. Reproduit avec l'autorisation de [93].

En tant qu'approche alternative, certains chercheurs ont effectué une reconnaissance de texte sur les EC de PCB [87], [90], [91]. Leur analyse est approfondie, mais il reste difficile à savoir dans quelle mesure les informations textuelles peuvent aider à trier les EC. Ils ont également suggéré d'utiliser les informations textuelles en combinaison avec d'autres méthodes, mais cette approche pourrait ne pas être compatible avec bon nombre des approches de démantèlement qui peuvent détruire les marquages par la chaleur ou l'attaque chimique.

Les techniques de vision industrielle ont des limites, car de nombreux EC peuvent avoir des apparences différentes mais des compositions chimiques similaires. Il est à noter que l'inverse est également vrai. Dans ces cas, le système de classification a besoin de connaissances préalables sur la composition chimique de ces EC pour les regrouper dans une seule classe. Le manque d'informations chimiques est la principale lacune des travaux actuellement publiés. Des techniques de caractérisation supplémentaires permettant d'évaluer la composition sont nécessaires pour relever ce défi. »

1.4.3 Tri spectral

« Contrairement aux méthodes précédemment décrites, diverses spectroscopies peuvent cibler les éléments chimiques à l'intérieur d'un EC donné pour permettre leur identification et quantification. Les spécifications techniques d'une telle méthode doivent être compatibles avec un système de tri automatisé (incluant par exemple un tapis roulant). Par conséquent, la vitesse d'acquisition est un facteur clé pour le déploiement industriel. De plus, la technique ne doit pas nécessiter de traitement chimique (au-delà de ceux décrits dans la section sur le démantèlement), ou de préparation destructrice d'échantillons de EC. À titre d'exemple, les méthodes de haute précision basées sur la spectrométrie de masse à plasma obtenu par couplage inductif (ICP-MS), qui nécessitent la digestion du EC en milieux acides, ne conviennent pas au tri des EC. Dans cette section, quelques techniques pertinentes sont mises en évidence.

La spectroscopie d'ablation par laser à plasma induit par laser (LIBS) consiste à ablater une surface avec une seule impulsion laser. Cela crée un plasma qui émet de la lumière dont le spectre peut être caractérisé à l'aide d'un spectromètre. Le LIBS peut cibler presque tous les éléments du tableau périodique ; il a donc été largement utilisé pour caractériser les déchets électroniques [94]–[98], notamment le Ta, le Zr et le Ba dans les condensateurs[99], [100], l'or et l'argent dans les circuits imprimés [95] et les éléments terres rares dans des EC spécifiques (haut-parleurs, aimants de disque dur) [101]. À noter que la littérature ne se limite pas aux EC sur les PCB. Le LIBS est extrêmement utile pour caractériser d'autres fractions de PCB, telles que leur fraction plastique/époxy, où il effectue des classifications avec des précisions allant jusqu'à 98 % [102]. Cela est particulièrement important pour mesurer le niveau d'éléments toxiques qui polluent le polymère (retardateurs de flamme bromés interdits, Sn, Pb, As, Hg, etc.) [103]. L'inconvénient du LIBS est que c'est une technique de caractérisation de surface. Par conséquent, il n'est pas applicable aux EC qui sont hétérogènes. Par exemple, si un EC a un boîtier en polymère épais, le LIBS ne capture pas la composition des matériaux à l'intérieur du EC.

Une autre technique complémentaire du LIBS est la spectrométrie par fluorescence des rayons X (XRF). On s'attend à ce que la XRF soit puissante, bien que les études existantes utilisent la XRF pour caractériser les PCB, mais pas spécifiquement pour le tri des EC [104]–[111]. Une seule mesure peut fournir des informations sur la présence de plus de 40 éléments du tableau périodique. De plus, la XRF détecte plus facilement les éléments dont la masse atomique est plus importante, de sorte que les métaux lourds de grande valeur sont facilement détectés. Un autre avantage de la XRF est que, contrairement au LIBS, la mesure peut être effectuée sur l'ensemble du EC en utilisant un large faisceau de rayons X. De plus, en utilisant des rayons X de haute énergie, l'ensemble du volume de l'EC peut être étudié et pas seulement la surface, les EC étant souvent encapsulés dans des plastiques. Avec la XRF, les informations sur les éléments d'un EC obtenues sont plus précises que celles acquises par le LIBS.

L'inconvénient principal de la XRF est sa vitesse d'acquisition. Pour obtenir un spectre avec un rapport signal/bruit élevé, le système doit acquérir le signal pendant au moins quelques secondes. À cet égard, la caractérisation par XRF pourrait être utile pour construire une base de données de composition élémentaire ou pour un tri plus lent mais très précis, mais ne pourra pas traiter un flux de déchets à haut volume. De plus, la XRF ne fournit que des analyses élémentaires sans informations spatiales. Pour le tri, toute cartographie élémentaire sur un tapis roulant est évidemment impossible. À cet égard, l'imagerie par transmission des rayons X pourrait être d'intérêt. Pour ce faire, le faisceau de rayons X est projeté sur les EC et une image transmise par rayons X du EC est obtenue à partir d'un détecteur à rayons X placée de l'autre côté. Les images par transmission des rayons-X fournissent deux types d'informations. D'une part, l'image par rayons X peut être analysée pour identifier les motifs présents dans la structure interne des EC. D'autre part, avec l'aide d'un étalonnage, l'absorption fournit des informations sur la masse atomique des éléments présents dans le EC ou sur son épaisseur. Cependant, il n'existait jusqu'ici aucune littérature scientifique sur l'application de l'imagerie par rayons X aux déchets électroniques, probablement parce que cette méthode ne peut pas différencier un élément léger épais d'un élément lourd mince, qui donnent tous deux une absorption similaire. »

Pour résoudre ce problème, des méthodes de tri bi-énergie peuvent être utilisées. Le tri bi-énergie par transmission des rayons X est une méthode de tri impliquant l'utilisation de deux niveaux d'énergie distincts de rayons X pour sonder la composition des matériaux [112], [113]. Le principe de ce tri se base sur le fait que des éléments différents ont des comportements en absorption différents à des niveaux d'énergie différents. En utilisant deux énergies, le processus devient alors plus discriminant, permettant une identification plus précise des matériaux présents dans un échantillon. Cette technologie se base sur l'identification de la valeur du coefficient d'absorption linéaire μ d'un élément qui est dépendant de la densité et du numéro atomique et variant en fonction de l'énergie des photons incidents. Cela améliore la qualité de la séparation, réduisant les erreurs et augmentant l'efficacité du tri des minéraux ou des EC. Plusieurs industriels ont déjà intégré ce type de caractérisation à leurs lignes de tri que ce soit dans le domaine minier comme STEINERT et leur machine XSS T EVO 5.0 ou dans le domaine du tri des déchets avec Pellenc ST et leur machine XPERT. Malgré ces avancées technologiques l'utilisation de spectroscopie par transmission des rayons X bi-énergie peut vite être limitée lorsqu'il s'agit de trier des mixtures complexes ou de multiples matériaux sur une seule ligne comme c'est le cas dans le tri des EC [114]. Pour aller plus loin, des détecteurs résolus en énergie, dits multi-énergie, ont vu le jour récemment permettant une meilleure analyse et une décomposition des matériaux présents dans des mixtures [115]. Les détecteurs multi-énergies surpassent les performances des détecteurs bi-énergie car ils peuvent utiliser le spectre complet des rayons X, offrant ainsi une meilleure performance lors de la classification des éléments [116]. Bien que cette technologie existe sur le marché avec le détecteur ME100

commercialisé par Detection Technology, aucun industriel n'a encore intégré ce type de détecteur sur ses lignes de tri.

1.4.4 Approches combinées

« D'après les méthodes décrites précédemment, il semble qu'aucune d'entre elles ne puisse être utilisée seule dans un système de tri industriel. En d'autres termes, il n'existe pas de technique de tri parfaite pour les EC, car elles ont toutes leurs forces et leurs faiblesses. Ainsi, la bonne stratégie devrait découler d'une combinaison, comme le suggère Kleber et al., de la spectroscopie LIBS et de la vision industrielle [117]. Plusieurs méthodes de tri assemblées le long de la ligne de tri devraient permettre d'obtenir des taux de tri plus élevés. Par exemple, la combinaison des prédictions des modèles d'apprentissage de la vision assistée par ordinateur et de la spectroscopie pourrait conduire à des taux de tri élevés. Cependant, il convient également de prendre en compte les coûts. Par exemple, la vision par ordinateur pourrait être mise en œuvre dans presque tous les cas, tandis que les techniques de spectroscopie pourraient être utilisées pour un sous-ensemble de EC spécifiques. [...] »

1.4.5 Nouvelles méthodes

Depuis la publication de cet article de revue il y a 2 ans, quelques rares innovations ont vu le jour dans ce domaine. Principalement, on peut noter une utilisation de la spectroscopie hyperspectrale par infrarouge [118]. Souvent utilisée pour le tri des déchets plastiques, cette méthode peut aussi être adaptée au tri des DEEE [119]. Malheureusement, ces méthodes ne permettent qu'une analyse de la surface des EC et ne donnent pas accès à la composition interne, souvent caractéristique et renfermant les éléments d'intérêt.

Tableau 3 : Comparaison qualitative des différents procédés de tri (+ bon marché, ++ prix moyen, +++ cher). Reproduit avec permission de [54].

Sorting process	CAPEX	OPEX	Advantages	Drawbacks
Physical separation	+++	++	Large capacity Simple and existing processes	Requires multiple processes and machines
Machine vision	+	+	Easy to implement Focus on specific ECs	Does not focus on the elemental composition
Spectroscopy sorting	++	++	High accuracy elemental sorting	Expensive device No industrial process developed yet

La plupart des procédés développés se basent encore sur de la vision industrielle et du machine learning [120]. Mais focaliser le tri sur les EC par vision industrielle et autres méthodes spectrales permet de limiter les désavantages liés au tri des poudres qui ont tendance à être difficiles à manipuler et présentent de faibles précisions [121]. Ces

méthodes de tri permettent aussi de limiter la consommation électrique en eau ou solvants que d'autres méthodes physiques utilisent [122].

Malgré les avancées, il reste des défis à relever pour parvenir à un tri efficace des EC en fonction de leur composition élémentaire interne (Tableau 3). En effet, la plupart des études ne se concentrent que sur la classification de certains EC sans prendre en compte les différences de composition interne dans une même famille de EC.

1.5 METHODES DE RECYCLAGE SUR MESURE POUR CERTAINS EC

Le tri des EC ouvre la voie à la création de procédés sur mesure pour l'extraction des éléments ciblés. Bien que des procédés existent déjà, il manquait encore un moyen d'accéder aux EC de manière spécifique, simple et rentable.

La création de méthodes sur mesure pour des EC spécifiques offre la possibilité d'accéder aux éléments qui les composent et de les recycler de manière optimale. Cette approche permet d'obtenir une composition contrôlée et constante tout en réduisant le nombre d'éléments à traiter, ce qui simplifie le processus de recyclage. En conséquence, elle permet de recycler des éléments qui pourraient être présents en trop faible concentration dans le flux initial. De plus, elle offre la possibilité de recycler tous les éléments contenus dans le EC en utilisant un procédé simple et optimisé. Ce faisant, elle rend ces procédés rentables tout en réduisant leur impact environnemental. Cette approche est particulièrement pertinente pour les EC qui renferment des éléments précieux, tels que le palladium (Pd), mais en quantités très faibles [123], pour les EC dont la composition est simple et qui nécessitent donc un traitement simple et efficace [124], ainsi que pour les éléments difficiles à recycler en raison de leur nature, comme c'est le cas des éléments réfractaires tels que le tantale dans les condensateurs au tantale [125]. Le tri des EC permet alors de créer des procédés sur mesure à l'extraction des éléments ciblés. Des procédés existent déjà mais il manque encore un moyen simple et rentable d'accéder au EC ciblés.

1.6 CONCLUSION

Cette revue de la littérature souligne en premier lieu l'importance cruciale du recyclage des DEEE. Cette importance découle de plusieurs facteurs, notamment la demande croissante en matières premières, la pollution environnementale qu'ils génèrent et la nécessité de mettre en place des stratégies d'approvisionnement durables. Dans le processus de recyclage, il est également impératif de minimiser l'impact environnemental des procédés tout en maximisant la récupération de tous les éléments présents dans les DEEE.

C'est dans cette optique qu'a émergé le besoin de développer un procédé basé sur le démantèlement des EC de leurs cartes électroniques, suivi d'une étape de tri visant à

simplifier les étapes ultérieures du recyclage. Le démantèlement des EC est une technologie déjà mature et utilisée à l'échelle industrielle, c'est pourquoi il n'a pas fait l'objet d'une étude approfondie dans le cadre de cette thèse. En revanche, le tri des EC requiert encore des avancées significatives avant de pouvoir être pleinement intégré dans des procédés industriels. Cette étude s'est donc concentrée sur le tri au niveau des EC, car cela permet de simplifier les procédés, contrairement au traitement de EC broyés qui nécessitent de nombreux équipements et s'avère moins efficace.

La plupart des recherches portant sur le tri des EC se limitent à quelques catégories spécifiques et sont souvent entravées par des limitations technologiques. Les approches purement basées sur la vision industrielle ne fournissent pas toujours suffisamment d'informations sur la composition des EC, tandis que les méthodes spectrales peuvent être soit trop lentes soit partielles dans les informations qu'elles délivrent. Les approches combinées semblent donc les plus adaptées, en particulier l'association de la vision industrielle avec la spectroscopie par absorption des rayons-X (XAS). Ce procédé est rendu possible par le développement de nouvelles technologies de détecteurs de rayons-X définis en énergie. C'est le cas par exemple du détecteur ME100 commercialisé par Detection Technology basé sur une technologie développée au CEA [126]. Cette combinaison offre un tri rapide et l'accès à des informations spatiales et spectrales détaillées des EC.

Pour sa simplicité de mise en œuvre, d'utilisation, et la richesse des informations qu'elle fournit, la XAS multi-énergies, permettant l'acquisition d'images hyperspectrales en transmission de rayons-X, a été choisie comme méthode de caractérisation pour cette thèse. Ces deux approches complémentaires, la vision industrielle et la XAS, visent à permettre un tri rapide et précis des EC en fonction de leur composition élémentaire.

La suite de cette thèse se concentrera sur la présentation du prototype de tri développé pour cette étude, ainsi que sur la mise en place des procédés de classification par vision industrielle et par XAS multi-énergies, dans le contexte spécifique du tri des EC.

2 CHAPITRE 2 : PRESENTATION DU PROTOTYPE ET DU PROCEDURE DE TRI

2.1 PRESENTATION DES OBJECTIFS

Le cahier des charges imposé par la National Environmental Agency (NEA) qui est l'organisme finançant le projet, demandait pour ce procédé de pouvoir trier des EC à hauteur de 10 kg/h pour ensuite en extraire des éléments chimiques spécifiques qui jusqu'alors n'étaient pas ou peu recyclés. La sélection de ces éléments est motivée par diverses raisons, comme le recyclage des éléments polluants (plomb, brome, cadmium...), la récupération d'éléments précieux (or, argent, palladium, platine...), ou encore la préservation de l'autonomie d'un pays en matière d'approvisionnement en éléments stratégiques (comme c'est le cas par exemple des terres rares, du tantale ou du cobalt) [8]. D'après les informations que nous avons réunies durant nos recherches bibliographiques et lors de premiers tests réalisés au LETI par Andrea Brambilla en 2018, il nous est vite apparu impératif et faisable d'enrichir les flux de déchets PCBs en éléments ciblés. Ceci est nécessaire car leur composition y est trop faible pour être rentable. Et de fait, la plupart des études utilisant une approche purement basée sur le recyclage des éléments par pyrométallurgie ou hydrométallurgie à partir des PCBs entiers, ne peuvent recycler qu'un nombre limité d'éléments, les plus concentrés ou les plus chers.

C'est en tenant compte de ces considérations que nous avons mis au point un prototype de tri, dont l'objectif est de classer les EC une fois démantelés des PCBs. Le tri s'opère en fonction de leur composition élémentaire, dans le but d'enrichir les flux en éléments ciblés. Certains EC ont été choisis en raison de leur composition simplifiée comme les inductances composées principalement d'une bobine en cuivre et d'un cœur en fer. D'autres EC ont été choisis pour leur composition particulière renfermant des éléments d'intérêt comme les condensateurs au tantale. Ce tri initial permet d'obtenir des sacs de tri à la composition chimique grandement simplifiée, et donc permet l'utilisation de méthodes de recyclage simples pour récupérer les différents éléments constituant les EC.

L'état de l'art en matière de tri nous a donc poussé à choisir un procédé de tri des EC démantelés et se basant sur une cascade de procédés différents permettant un tri à plusieurs niveaux avec des précisions différentes. Tout d'abord, un tri physique basé sur la taille des EC, suivi d'un tri optique à l'aide d'une caméra alliée à l'intelligence artificielle, nous permettant de reconnaître les EC en fonction de leur aspect visuel. Ceci se poursuit par un tri par transmission des rayons-X multi énergies (MEXRT) permettant de caractériser plus précisément l'intérieur des EC. En effet, des EC visuellement semblables ne présentent pas toujours la même composition élémentaire. Ces différents procédés de tri se basent sur des informations différentes mais spécifiques aux EC, se complétant ainsi pour un tri total plus précis.

2.2 CHOIX DES EC A ETUDIER

Les EC étudiés ont d'abord été choisis en fonction de leur fréquence de présence dans les PCB [127]. Les EC les plus souvent retrouvés dans les PCB sont les circuits imprimés (IC), les connecteurs, différents types de condensateurs, des inductances et des résistances. Chacune de ces catégories peut ensuite être sous divisée en fonction de leur type ou en fonction de la composition de ces différents EC. C'est le cas des condensateurs dans lesquels on retrouve des condensateurs électrolytiques à l'aluminium, les condensateurs à film de polymère métallisé (MPC), des condensateurs céramiques monocouche (SLCC) qui peuvent avoir une composition basée sur le baryum, sur le néodyme ou sur d'autres types d'éléments (Ag, Ni, Cu). Il existe aussi des condensateurs au tantale ou encore des condensateurs céramiques multicouches au baryum ou non. Comme dans le cas de sous-catégories de condensateurs qui peuvent être plus rares, d'autres EC moins courants font aussi parti de l'étude de par leur composition spécifique renfermant des éléments d'intérêt. C'est le cas des unités centrales (CPU) connues pour leur teneur en or ou encore des relais. Afin d'évaluer la composition et l'intérêt du recyclage de ces EC, une étude préliminaire de caractérisation a été menée. Cette simple expérience a permis d'analyser la composition des EC de différentes catégories présentes sur des cartes de circuits imprimés (PCBs). Pour cela, les EC de 10 PCBs différents ont été récupérés. Une fois triés, ces EC ont été réduits en poudre à l'aide d'un broyeur Retsch cutting mill S-200. Les poudres homogènes ainsi obtenues et représentatives des EC ont ensuite été analysées grâce à un détecteur XRF Olympus Vanta pour en extraire la composition élémentaire (Figure 7).

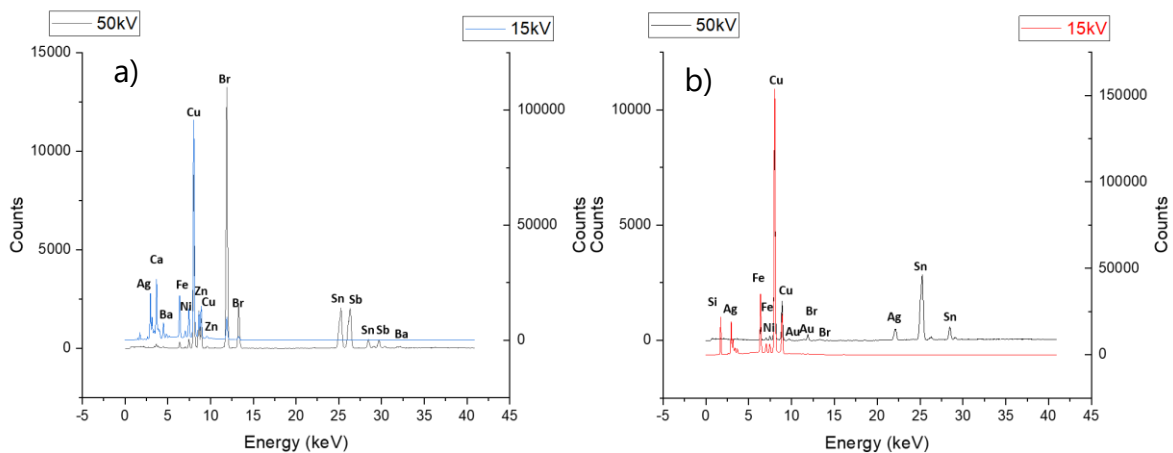


Figure 7 : Spectres XRF à deux voltages d'anode différents (15kV et 50 kV) pour a) un mix de EC représentatif et b) les circuits intégrés (IC) extraits du mix.

Cette analyse qualitative et préliminaire a permis de construire le tableau suivant, donnant pour chaque catégorie de EC une estimation des éléments présents (Tableau 4). Les éléments apparaissant en gras sont nos éléments cibles c'est-à-dire les métaux

précieux (Au, Pd, Pt), les terres-rares, les métaux des batteries (Mn, Co), et autres métaux considérés comme stratégiques dans l'Union Européenne [8]. La concentration de ces métaux en vue de leur récupération prend tout son sens dans la mesure où leurs taux de recyclage sont pour la plupart faibles à l'heure actuelle. Ils sont dilués dans le déchet de départ, leur récupération est très difficile avec les procédés actuels (dispersion et dilution lors des étapes de broyage, terres-rares qui « collent » aux équipements à cause de leurs propriétés magnétiques...).

Tableau 4 : EC et leur composition en principaux métaux par caractérisation XRF. Les éléments en gras représentent les éléments d'intérêt enrichis dans chaque classe.

Composant	Composition
Mix référence	Ag, Ba, Br, Cu, Fe, Ni, Sb, Sn, Zn
Résistances	Al, Cu, Fe, Ni, Pd , Pb, Sn
Ba SLCC	Ag, Ba, Ca, Cu, Ni, REEs , Sn, Ti, Zr
Non Ba SLCC	Bi , Ca, Cu, Mg, Mn, Sn, Zn
Nd SLCC	Ag, Ba, Ca, Cu, Nd et autres REEs , Ni, Sn, Ti, Zr
MPC	Ag, Al, Cu, Fe, Zn
Ta condensateurs	Ag, Co , Fe, Mn , Ni, Ta
Ba MLCC	Ag, Ba, Ni, REEs , Sn, Ti
Non Ba MLCC	Ag, Ca, Mg, Mn, Ni, Pd , Sn
Al condensateurs	Al, Cu, Ni, Sn, Zn
Circuits intégrés	Al, Au , Br, Ca, Cu, Ni, Sb, Si, Sn
Connecteurs	Al, Au , Br, Ca, Cu, Fe, Ni, Pb, Sb, Sn, Zn
CPU	Ag, Au , Cu, Ni, Sb
Inductances	Cu, Fe, Sn, Zn
Relay	Ag, Cu, Fe, Ni, Pd , Pt , Sn, Zn

Dans cette première étude qualitative, l'analyse de la composition élémentaire des catégories sélectionnées renforce la justification de leurs choix en mettant en évidence une augmentation de la concentration de certains éléments dans les classes d'EC triés. L'étude par XRF de la composition des catégories reste qualitative mais montre néanmoins que des éléments qui étaient non visibles dans le mix d'EC de référence (composé de tous les types d'EC en proportions similaires à celles trouvées dans les différents PCB) sont alors visibles une fois les composants regroupés par type. Un exemple en est le néodyme présent dans les SLCC au Nd ou l'or dans les CPU et circuits intégrés. Les spécifications du détecteur XRF utilisé annoncent que dans les conditions de caractérisation utilisées, la limite de détection des éléments se trouve entre 1 et 2500 ppm. Les éléments non visibles dans le mix initial sont alors présents mais en concentrations inférieures à ces seuils. Parallèlement, certaines catégories, comme les inductances, présentent une simplification de leur composition, avec seulement quatre éléments (Cu, Fe, Zn et Sn) pouvant être identifiés par XRF. Malgré les défis liés à l'accès à ces EC, leur composition spécifique et leur potentiel de recyclage ont déjà suscité un intérêt considérable, conduisant au développement de procédés de recyclage pour des EC tels que les CPU [128], recherchées pour leur contenu en or, les condensateurs au tantale [129], [130], ainsi que les condensateurs électrolytiques à base d'aluminium [124]. En conséquence, la décision de se concentrer sur le tri des EC en vue de faciliter leur recyclage, ainsi que celle de cibler des éléments spécifiques, semble être une voie à privilégier.

2.3 PREPARATION DES EC

2.3.1 Démantèlement

Afin de pouvoir accéder aux EC individuels, le désassemblage des PCBs est nécessaire. Cette étape permet de séparer d'une part les cartes constituées principalement de résine époxy, de fibres de verre et de cuivre [28], et d'autre part les EC. Différentes techniques de démantèlement existent à des échelles industrielles : démantèlement physique, démantèlement par chaleur ou chimique. Par conséquent, cette étude ne se penche pas sur l'examen des divers procédés de démantèlement. Les éléments utilisés tout au long de cette étude proviennent d'entreprises qui nous ont fourni des éléments déjà démantelés (Vans Chemistry Pte. Ltd., en Inde et Metalo international Pte. Ltd., à Singapour), ou de EC neufs acquis auprès de fournisseurs (SCENG ROBOTICS Pte. Ltd). En outre, nous avons également démantelé manuellement des éléments de PCBs usagés issus de diverses sources (ordinateurs, téléphones, appareils électroménagers, unités de contrôle de moteurs de véhicules), ainsi que d'autres PCBs recueillis auprès de connaissances et de collègues.

Le démantèlement des PCBs récupérés se fait de façon manuelle sous hotte. Les PCBs sont placés dans un four à 200 °C pendant 10 minutes pour faire fondre les soudures. Une fois les soudures fondues, les PCBs sont secoués manuellement afin de faire

tomber les EC encore attachés.

Il faut néanmoins prendre en compte le fait que la méthode de démantèlement des EC peut aussi influencer le tri et surtout altérer la reconnaissance visuelle des EC en modifiant leur apparence (par des brûlures ou de l'oxydation). En effet, le processus de démantèlement, souvent effectué par exposition à la chaleur, génère fréquemment des brûlures et une décoloration des EC, ce qui complique leur identification lors du tri. De plus, les soudures restent souvent attachées aux EC, altérant leur composition et parfois entraînant l'adhésion de deux EC ensemble. De leur côté, les méthodes de démantèlement chimique peuvent corroder de manière significative les EC et ainsi altérer leurs apparences visuelles. Quant au tri physique, il peut entraîner la rupture des EC, modifiant leurs tailles et leurs apparences optiques. Le choix de la méthode de démantèlement est donc important dans le procédé et doit aussi être pris en compte dans les étapes suivantes du tri. Pour ces raisons, la base de données composée des images des EC est composée d'images d'EC neufs ou désassemblés suivant les différentes méthodes afin de permettre une reconnaissance globale.

2.3.2 Tri physique

Une fois les EC séparés de leur carte, ils peuvent être triés. Le postulat selon lequel les EC ayant des compositions similaires ont des comportements similaires a conduit beaucoup d'études à baser leurs méthodes de tri sur des procédés physiques [73], [131]. Ces procédés pouvant aller du simple tri par taille au tri électrostatique en passant par des tris par densité. Bien que ces techniques peuvent se montrer efficaces dans certains cas, elles nécessitent souvent de réduire les EC en poudre pour isoler les différents éléments des EC qui ne sont pas homogènes, complexifiant le flux en mélangeant tous les éléments. De plus ces méthodes de tri souvent binaires ne permettent pas d'accéder à des éléments spécifiquement ciblés et conduisent en général à rassembler des éléments déjà présents en grandes quantités dans le flux de EC initial. L'efficacité de ces méthodes est souvent réduite en raison de mécanismes d'agglomération (par exemple de particules non-magnétiques attachées à des particules magnétiques lors de la séparation magnétique).

Néanmoins, certaines de ces méthodes se révèlent très utiles pour réduire la complexité du flux initial et faciliter ensuite le tri des EC. En effet, en triant les EC selon leurs tailles, il devient possible de regrouper ceux ayant des fonctions et des caractéristiques similaires. Cela simplifie les flux opérationnels en regroupant naturellement des EC semblables en fonction de leur taille. Ainsi, la décision d'adopter une approche initiale de tri par taille des EC dans le processus découle de la nécessité de simplifier les flux pour la suite du procédé. Ce tri basé sur la dimension des EC, réalisé au moyen de tamis automatisés (Vibratory Sieve Shaker AS 300 - Retsch), permet une ségrégation efficace des EC en fonction de leur taille. Ce procédé simple peut également être aisément intégré aux équipements industriels, facilitant sa montée

en échelle dans une possible industrialisation du procédé.

Les dimensions des tamis sélectionnées sont de 40 mm, 10 mm, 5 mm et 1 mm. Cette diversité de tailles facilite la classification en groupes distincts. Ces tailles correspondant à des catégories arbitraires définies en fonction des EC le plus souvent trouvés sur les PCBs. Par exemple, les EC de grande taille, généralement de gros connecteurs dont la composition est similaire, sont regroupés dans la classe supérieure à 40 mm, tandis que les EC très petits qui ne conviennent pas à notre procédé de recyclage (trop petits pour être analysés en MEXRT), ou qui sont des morceaux d'autres EC cassés durant le démantèlement sont classés dans la catégorie inférieure à 1 mm et tous traités ensemble. En addition, la part que représente les EC de taille inférieure à 1 mm est négligeable ($< 1\%$) (Figure 8), et le tri de chaque EC de cette catégorie représente un très faible ratio d'efficacité correspondant au temps de tri d'un EC divisé par la masse du EC et donc indiquant la quantité d'éléments recyclés. Les masses moyennes des EC ont été mesurées pour chaque sous-fraction de taille. La masse totale de 100 EC pour chaque sous-fraction a été mesurée et moyennée et la masse moyenne d'un EC pour chaque sous fraction est répartie comme suit : $24,67 \pm 0,01$ g pour les EC d'une taille supérieure à 40 mm, $9,12 \pm 0,01$ g pour ceux de 40 à 10 mm, $0,83 \pm 0,01$ g pour ceux de 10 à 5 mm, $0,12 \pm 0,01$ g pour ceux de 5 à 1 mm, et enfin $0,006 \pm 0,001$ g pour ceux de moins de 1 mm. Soit une masse moyenne de $0,38 \pm 0,01$ g pour un EC.

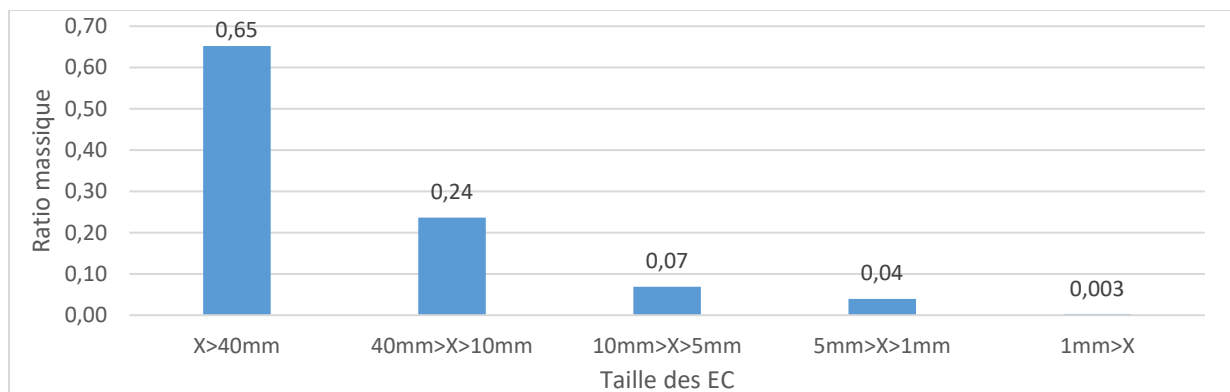


Figure 8: Distribution de la masse des EC dans les différentes sous-fractions de tailles.

L'étude sur le tri des EC se cantonnera donc aux fractions 1 mm-5 mm, 5 mm-10 mm et 10 mm-40 mm. C'est dans ces fractions que se trouvent la majorité des EC d'intérêt. Pour ces trois fractions étudiées la moyenne de masse d'un EC est alors de 3,36 g. Pour une vitesse de distribution de 10 kg/h il faut donc une vitesse de tri moyenne de 0,8 EC par seconde. Le tableau ci-dessous (Tableau 5) résume les EC présents dans chaque fraction de taille. Le tri par taille permet de réduire la complexité de ces flux avec un maximum de 7 EC dans une catégorie, divisant ainsi par deux le nombre de catégories à différencier dans les étapes suivantes du tri.

Tableau 5: Liste des EC par taille.

TAILLES	COMPOSANT ELECTRONIQUE
X > 40 MM	Connecteurs
40 MM > X > 10 MM	CPU, Connecteurs, Circuits imprimés, Relay, Inductance, MPC, Condensateur Al
10 MM > X > 5 MM	Connecteurs, Circuits imprimés, Inductance, Condensateur Al, SLCC
5 MM > X > 1 MM	Circuits imprimés, SLCC, Condensateur Ta, MLCC, Résistances
1 MM > X	MLCC, Débris

2.4 CONCEPTION ET CONSTRUCTION DU PROTOTYPE

2.4.1 Tapis roulant

Pour concevoir le prototype de tri, nous avons choisi d'utiliser un tapis roulant pour faciliter le déplacement des EC lors de leurs différentes caractérisations. Afin de s'adapter à divers types de EC, le tapis a une largeur de 15 cm. Sa longueur de 2,5 m permet d'installer tous les équipements nécessaires le long du tapis. Pour une visibilité optimale des EC lors du tri optique, le tapis est de couleur blanche, permettant aux EC (rarement blancs) d'être mieux visibles sur ce fond. Fabriqué en polymère, il assure une faible absorption des rayons X lors du tri par MEXRT, permettant ainsi d'avoir une image en transmission correspondant seulement à la transmission des rayons X par le EC. Le tapis est mis en mouvement grâce à un moteur à courant continu piloté en tension, ce qui permet d'ajuster la vitesse en fonction des besoins de tri. La structure du tapis est composée de profilés en aluminium modulaires, offrant une grande souplesse dans la conception et l'ajout d'accessoires et d'équipements autour du tapis. La conception et la construction du tapis ont été réalisées en collaboration avec la société SCENG ROBOTICS Pte. Ltd. de Singapour. (Figure 9)

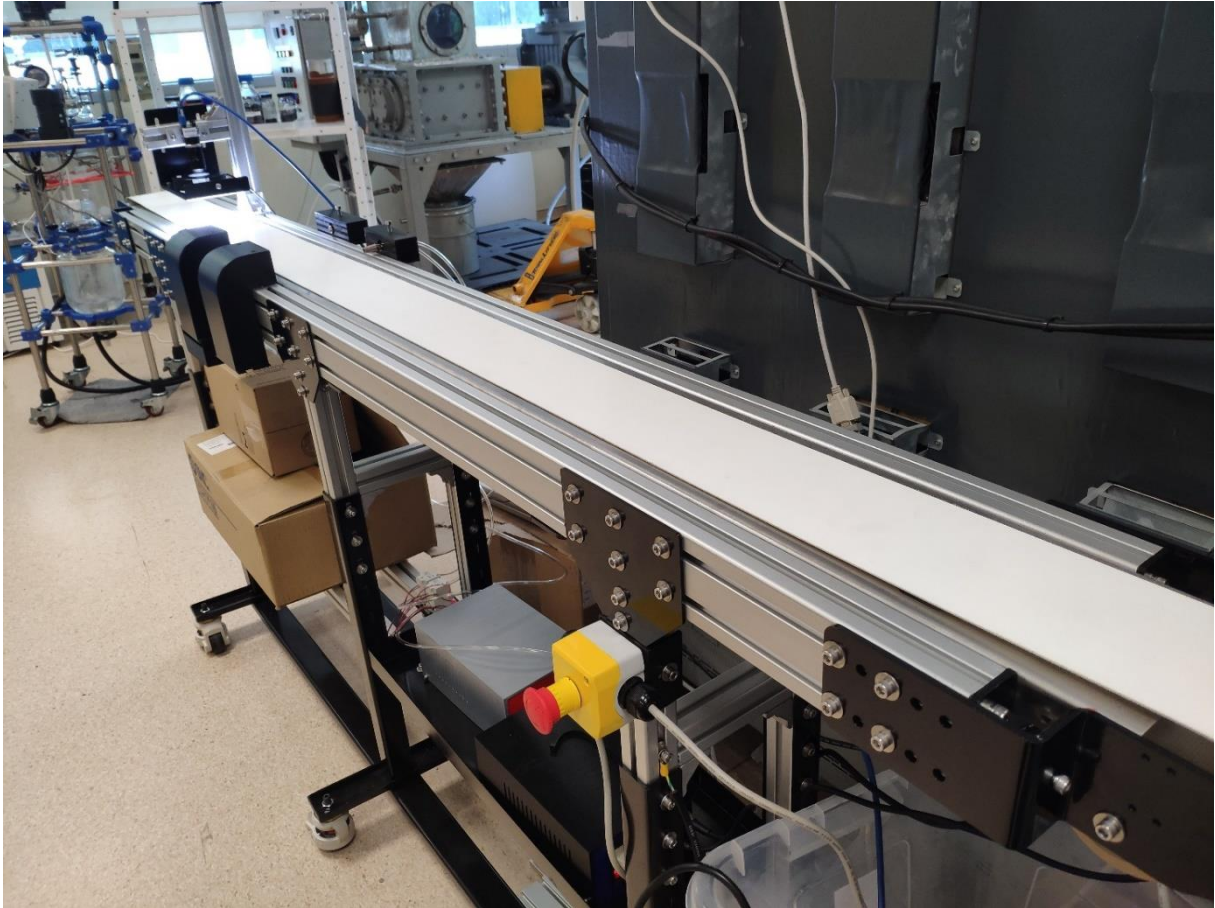


Figure 9 : photographie du tapis roulant.

2.4.2 Distribution des EC

La distribution des EC sur le tapis doit se faire de manière à pouvoir déposer un par un des EC de tailles et formes très variées. Pour ce faire, l'utilisation d'un bol vibrant a été choisie. Comme pour le tapis roulant, j'ai été accompagné pour sa conception par l'entreprise SCENG qui l'a ensuite construit. Un bol vibrant est un outil utilisé dans l'industrie pour distribuer automatiquement des pièces une à une. La base du bol est formée d'un électroaimant, une bobine et des lames ressorts soutenant la partie supérieure du bol. L'électroaimant fixe permet de mettre en vibration la bobine attachée au bol. Cette vibration est possible grâce au support des lames ressorts. La partie supérieure du bol est constituée de rainures créant un chemin du bas du bol (où sont déposées les pièces), jusqu'en haut où elles sont distribuées. Les vibrations du bol permettent de faire glisser les pièces et les aligner une par une dans les rainures. Grâce aux vibrations, les pièces sont mises en mouvement à la suite de petits sauts répétés induits par les impacts avec le bol en vibration [132]. Pour accueillir tous les EC présents dans notre étude, la rainure fait une largeur de 40 mm. La dimension du socle du bol a été fixée à 20 cm de diamètre, celle du diamètre supérieur à 50 cm pour une hauteur de 20 cm. Les autres dimensions du bol découlent alors de ces choix (Figure 10). La vibration du bol est gérée par deux paramètres : la fréquence de vibration et

l'amplitude (ici conditionnée par l'amplitude en Volts du courant d'entrée de l'électroaimant). La fréquence de vibration est imposée par le bol car elle doit être choisie comme étant la fréquence de résonance de ce dernier. Dans le cas de notre étude, la géométrie du bol lui impose une fréquence de résonance de 55,2 Hz qui est donc la fréquence utilisée pour cette étude.



Figure 10: Photographie du bol vibrant.

Afin d'améliorer l'espacement entre les EC et d'assurer une distribution individuelle plus efficace, une modification a été apportée au bol. Cette modification consiste en l'ajout d'une pièce spéciale sur le bol, conçue pour exploiter les vibrations du bol. Cette pièce est composée de quatre parties. Une partie fixée au bord du bol permettant de fixer un axe, un anneau mobile monté en liaison pivot sur l'axe grâce à une bague qui empêche ses mouvements verticaux. L'anneau mobile est en contact avec la rainure du bol de manière à pouvoir pivoter autour de l'axe vertical fixé au bord du bol (Figure 11). Cette pièce mobile comporte un trou sur l'un de ses bords, dont la taille correspond à la dimension maximale des EC traités. Ce trou permet de capturer un EC à la fois, en le transférant de l'autre côté de la pièce mobile pour qu'il puisse ensuite être distribué sur le tapis.



Figure 11 : Photographie de la pièce conçue pour espacer les EC montée sur le bol.

La pièce mobile étant en contact en un seul point avec la rainure du bol, elle subit alors la même force en ce point que celle mettant les EC en mouvement. Cette force de translation applique donc un moment sur la pièce en liaison pivot glissant avec l'axe fixe dans le référentiel du bol induisant une rotation de la pièce (Figure 12).

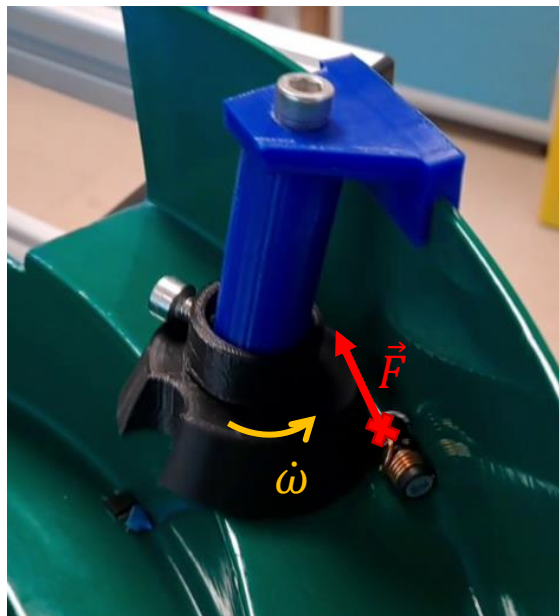


Figure 12 : Forces et rotation de la pièce conçue pour espacer les EC.

Ce dispositif augmente la probabilité d'une distribution individuelle des EC, ce qui est la méthode de tri utilisée sur ce prototype. La vitesse de distribution des EC a également une grande importance dans ce prototype, et une étude a été réalisée pour

identifier les paramètres optimaux permettant à la fois une distribution individuelle des EC et des vitesses de tri raisonnables.

Pour évaluer la vitesse moyenne de distribution avec ce dispositif, nous avons mesuré le temps moyen entre l'arrivée de deux EC successifs, en utilisant une moyenne basée sur 10 EC en état stationnaire pour des EC de tailles entre 10 mm et 5 mm.

Pour les amplitudes de vibration de 80 V et 85 V, les EC ne sont pas mis en mouvement dans le bol et il n'y a donc pas de distribution. À mesure que l'amplitude augmente, la vitesse des EC dans le bol vibrant augmente, tout comme la vitesse de rotation de la pièce en rotation. Lorsque nous atteignons une amplitude de 105 V, les vibrations sont si intenses que les EC ne peuvent pas être correctement capturés par le trou présent dans la pièce en rotation et de multiples EC peuvent s'empiler et être capturés.

En se basant sur cette étude, en tenant compte de la gamme de tailles des EC et du type de distributeur rotatif utilisé, le temps de distribution maximal se situe à une amplitude de 90 V et un temps de distribution minimal pour 110 V. Cependant, il convient de noter que les amplitudes de 105 V et 110 V ne sont pas adaptées à l'analyse individuelle d'un EC car les vibrations trop importantes induisent une distribution de plusieurs EC à la fois. Par conséquent, la meilleure plage d'amplitude pour cette gamme de tailles de EC, en utilisant ce distributeur rotatif spécifique monté sur le distributeur à bol vibrant, se situe entre 90 V et 100 V (Figure 13).

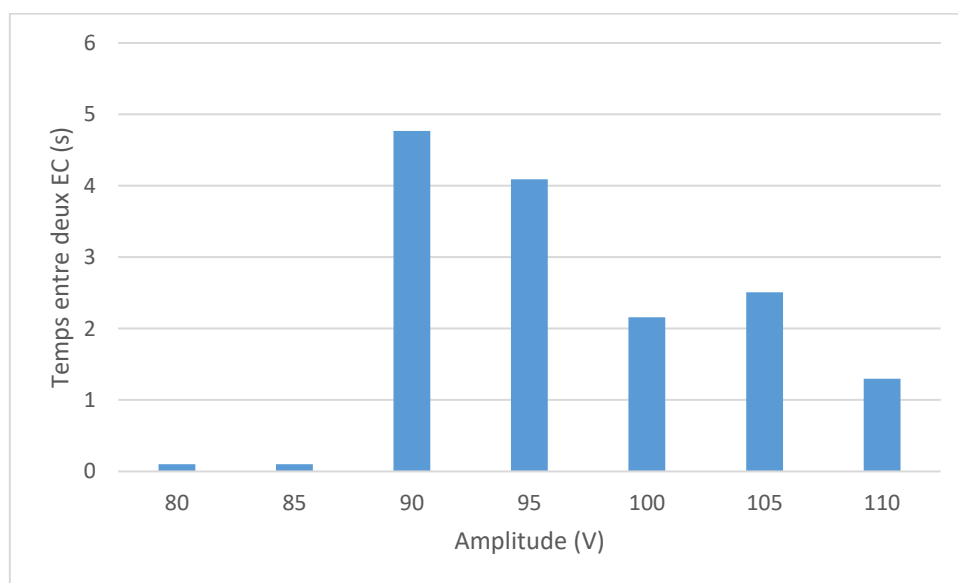


Figure 13 : Temps de distribution entre deux EC en fonction de l'amplitude du courant.

Ce dispositif reste un prototype et nécessite encore des améliorations avant de pouvoir

répondre à toutes les exigences du procédé de tri. De plus il est nécessaire d'avoir une partie rotative différente pour chaque taille de EC traités de par la taille du trou sur la partie rotative. Cependant il permet en l'état actuel d'avoir une distribution unitaire des EC, ce qui est essentiel pour les différentes étapes de tri.

2.4.3 Tri optique

Le tri optique est la première étape de tri ayant lieu sur le tapis roulant et est une étape primordiale de notre procédé. Pour atteindre les objectifs de précision et de vitesse, la caméra utilisée doit produire des images de bonne qualité et à une cadence suffisante. La caméra choisie est une caméra industrielle permettant l'acquisition de 75 images par seconde (FPS) (Toshiba BU505MCF Telicam). La fréquence d'acquisition des images par la caméra est un paramètre essentiel pour optimiser la vitesse de tri des EC. En effet, plus la caméra est capable de capturer un grand nombre d'images par seconde, plus les EC peuvent se déplacer rapidement et être identifiés en un temps réduit sous la caméra. Cette caméra n'étant pas équipée de lentille il est nécessaire d'en ajouter une en fonction de l'application choisie. La lentille choisie pour notre prototype de tri (FUJINON HF25XA-1F) a une distance focale de $f = 25$ mm et est compatible avec des capteurs d'image allant de 2/3" à 1/1.2". Avec une ouverture maximale de $f/1.4$, elle est idéale pour des conditions de faible luminosité. En effet, une ouverture de 1.4 correspond à une ouverture du diaphragme de $f/1.4 = 17.8$ mm. Cette large ouverture du diaphragme permet de capturer plus de lumière en un temps réduit. De plus, la lentille est équipée d'un obturateur global, ce qui la rend adaptée aux applications nécessitant une imagerie à haute vitesse. Elle permet de travailler à une distance minimale de 100 mm. Permettant ainsi de réduire l'encombrement du prototype tout en permettant le passage de tous les EC en dessous. Pour avoir une bonne qualité d'image même à haute vitesse, il est nécessaire d'avoir une luminosité suffisante. Cette luminosité a été assurée par l'ajout d'un anneau de LEDs (V2DR-i90A-W) autour de la lentille de la caméra assurant ainsi une luminosité constante et suffisante pour l'acquisition des images. La caméra et l'anneau ont tous les deux été montés sur des profilés aluminium modulaires par l'intermédiaire de supports en métal pour permettre la diffusion de la chaleur émise par les deux équipements et assurer leur refroidissement (un premier support pour la caméra ayant été fait en impression 3D d'acide poly-lactique (PLA) ayant conduit à la surchauffe de la caméra) Figure 14). Ce matériel de prise de vidéos permet alors de prendre des images des EC passant sur le tapis roulant avant d'être classifiés par un algorithme de reconnaissance d'images.

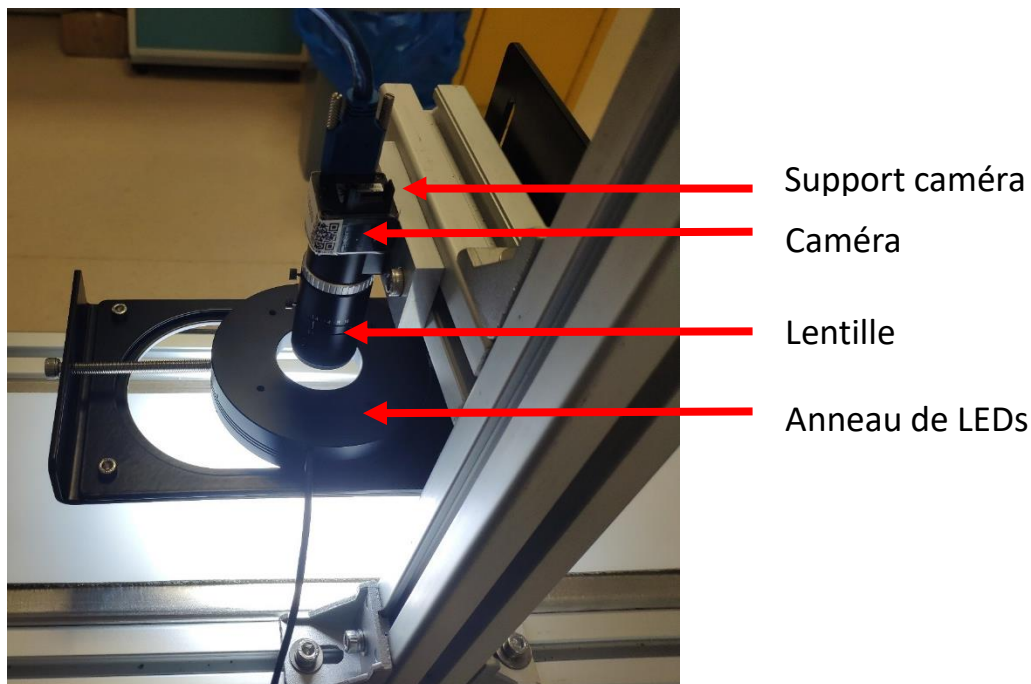


Figure 14: Montage optique ; caméra, lentille, anneau LEDs et support caméra.

2.4.4 Tri par rayons-X

Des études préliminaires à cette thèse avaient montré que le tri des EC par XAS était possible et complémentaire à un tri par moyens optiques [54]. Il a alors été décidé qu'une caractérisation des EC par spectroscopie par transmission des rayons X multi énergies (MEXRT) étaient une solution particulièrement adaptée au tri. Cette solution de spectroscopie permettant d'avoir accès de façon rapide à l'intérieur des EC. Le seul détecteur alors présent sur le marché pour ce genre de caractérisation était le détecteur ME100 issu d'une technologie développée par le CEA-LETI et commercialisé par l'entreprise Detection Technology. Le détecteur est composé d'une ligne 128 pixels au CdTe de 0.8 mm de côté. La résolution en énergie du détecteur est de 1,1 keV. L'utilisation de ce détecteur a déterminé les dimensions du reste du matériel utilisé pour la caractérisation par MEXRT. En effet, le détecteur a une plage de détection des énergies allant de 20 keV à 160 keV, il était donc nécessaire d'avoir un générateur permettant de produire un rayonnement sur toute cette plage d'énergies. C'est pourquoi nous avons choisi d'utiliser un générateur de type tube à rayons X ayant une tension maximale de 160 kV entre ses électrodes (une tension de 160 kV permettant de produire des photons d'énergie maximale de 160 keV). Le tube choisi (VJX 124-IXS160BP200P124) d'une puissance de 200 W, est pilotable en tension et en intensité ce qui permet de faire varier l'intensité du flux de photons et l'énergie des photons émis.

Afin de travailler près du générateur, celui-ci doit être enfermé dans un blindage permettant d'éliminer les émissions de rayons-X aux alentours. Pour ce faire, le

blindage a été conçu et réalisé en collaboration avec l'entreprise Radiation Protection Solutions Pte Ltd. Le blindage se compose d'un compartiment clos, au-dessus du tapis, renfermant le générateur connecté à la boîte de commande se trouvant à l'extérieur du blindage. Ce compartiment étant seulement ouvert sur le dessus pour laisser place à deux ventilateurs pour refroidir le générateur, et en dessous du générateur où une fine ouverture est présente entre les deux compartiments pour laisser passer les rayons X. Le deuxième compartiment situé sous le générateur est ouvert de part et d'autre pour laisser passer le tapis et les EC qui se trouvent dessus. Ces ouvertures peuvent être fermées à différents niveaux par des portes coulissantes afin de limiter les fuites de rayons X. Le détecteur de rayons X se trouve lui monté sous le tapis à la verticale du générateur afin de détecter les rayonnements ayant traversé les EC qui peuvent se trouver sur le tapis. Tout le blindage de la structure se compose de deux plaques de plomb de 3 mm d'épaisseur (Figure 15) soit un blindage total de 6 mm d'épaisseur. L'entreprise Radiation Protection Solutions Pte Ltd. Sous-traitant la conception et la fabrication du blindage ayant fait les calculs et simulations nécessaires. En effet, cette épaisseur permet d'atténuer assez les rayons-X émis pour rendre le prototype accessible au public avec une émission, au contact du blindage, inférieure à $10 \mu Sv. h^{-1}$, sous le Radiation protection act Singapore [133]. Ces valeurs ont été mesurées une fois le générateur et le blindage en place et validées lors de l'homologation du prototype par l'agence nationale pour l'environnement de Singapour. Pour comparaison, l'exposition naturelle à la radioactivité en France est de l'ordre de 3 mSv/an et un tel prototype serait alors aussi utilisable en France [134].

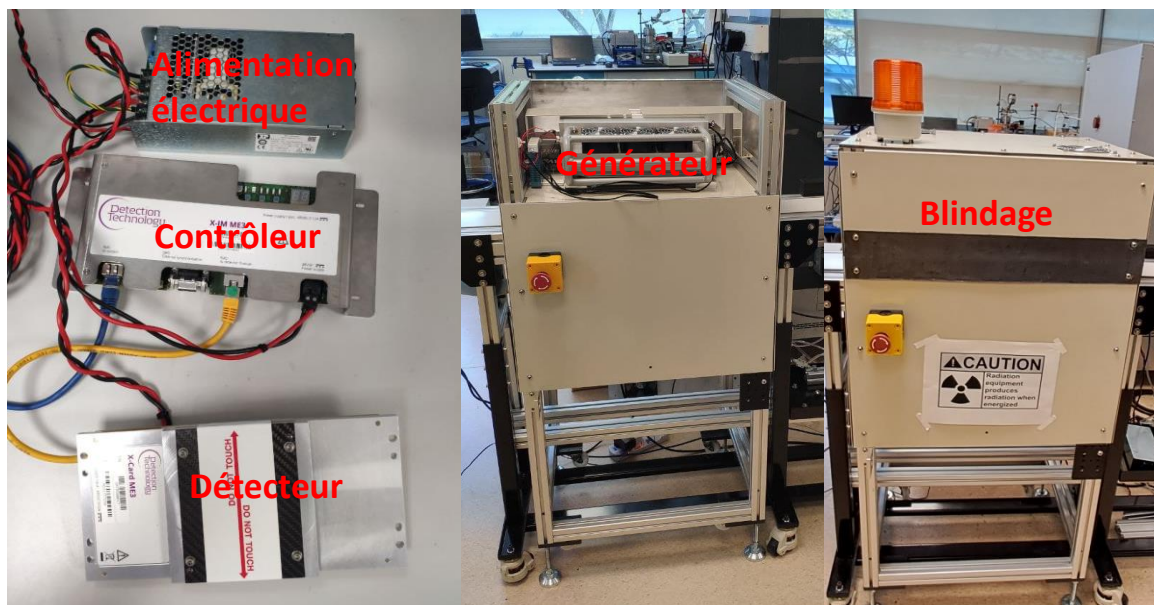


Figure 15: Montage du générateur, détecteur et blindage pour les rayons-X.

2.4.5 Ejection des EC

Les EC, une fois classifiés, doivent être triés dans différents bacs pour pouvoir être récupérés. Cette opération se déroule de manière séquentielle car les EC sont déposés sur le tapis et déposés un par un. Une fois la classe du EC déterminée, chaque EC est alors éjecté perpendiculairement au tapis pour être dirigé vers le bac correspondant à sa catégorie. Pour ce faire, des bacs munis de tubes de guidage sont installés le long des bords du tapis. Pour éjecter les EC du tapis, en face de chaque bac, une buse à air comprimé permet d'éjecter les EC vers les bacs respectifs. Ces buses (KNSR02-100-4 utilisées sous air comprimé à 6 bars) sont actionnées grâce à des vannes électromagnétiques (VQ21A1-5GZ-C6-F) contrôlées par ordinateur grâce à une carte National Instruments USB-6501, 24-Ch Digital I/O 5 V TTL, 3.3 V, 8.5mA et NI-DAQ. Ce travail de conception et d'automatisation a été réalisé avec l'aide du Dr. Ange A. Maurice. Afin de garantir que chaque pièce soit éjectée vers le bac correspondant à sa catégorie avec précision, le laps de temps entre le moment où la caméra détecte la pièce et où la buse est activée est ajusté en fonction de la vitesse du tapis. Ce réglage permet de synchroniser la détection du EC, sa classification et enfin son tri dans le bac correspondant à sa catégorie (Figure 16). Il est essentiel d'évaluer ce délai avec précision pour minimiser la durée du jet d'air propulsé, en veillant à ce qu'il n'affecte que le EC ciblé. Un jet d'air prolongé pourrait, en effet, entraîner l'éjection de plusieurs EC trop proches les uns des autres.

Les EC qui ne sont pas détectés par la caméra ou qui ne sont pas éjectés du tapis finissent leur course au bout du tapis, où ils peuvent être récupérés pour être remis dans le bol vibrant avec les autres EC à trier.

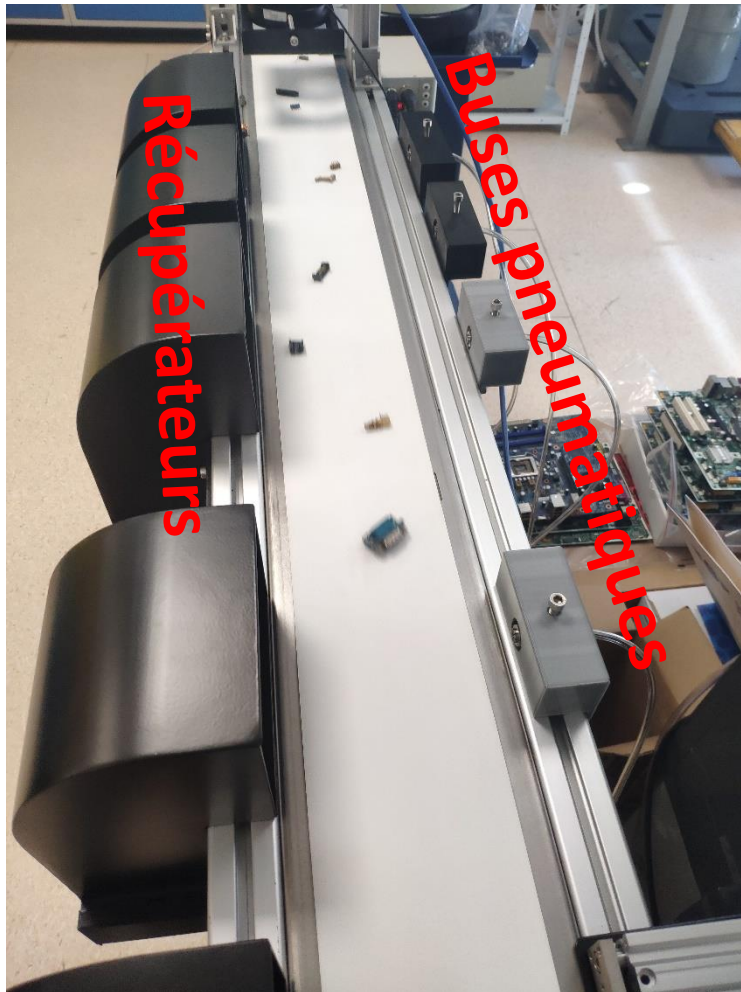


Figure 16: montage des buses pneumatiques pour l'éjection des EC et des récupérateurs

2.5 CONCLUSION

En conclusion, ce chapitre donne les bases sur lesquelles le prototype de tri a été construit. Après avoir identifié les impératifs du cahier des charges, notamment la nécessité de trier les EC à une cadence soutenue tout en maximisant la récupération d'éléments spécifiques. Notre approche, combinant le tri optique basé sur l'intelligence artificielle et la caractérisation par MEXRT, a été mise en place pour répondre à ces exigences. Et c'est en tenant compte de ces impératifs de performances que le prototype a été construit et dimensionné (Figure 17). Le développement et fonctionnement des différents modules utilisés pour le tri seront développés avec plus de précision dans les chapitres suivants. Durant cette thèse, j'ai participé à la conception, la fabrication, l'intégration et l'automatisation du prototype. A mon arrivée à Singapour seul le cahier des charge était défini et le tapis avait été livré.

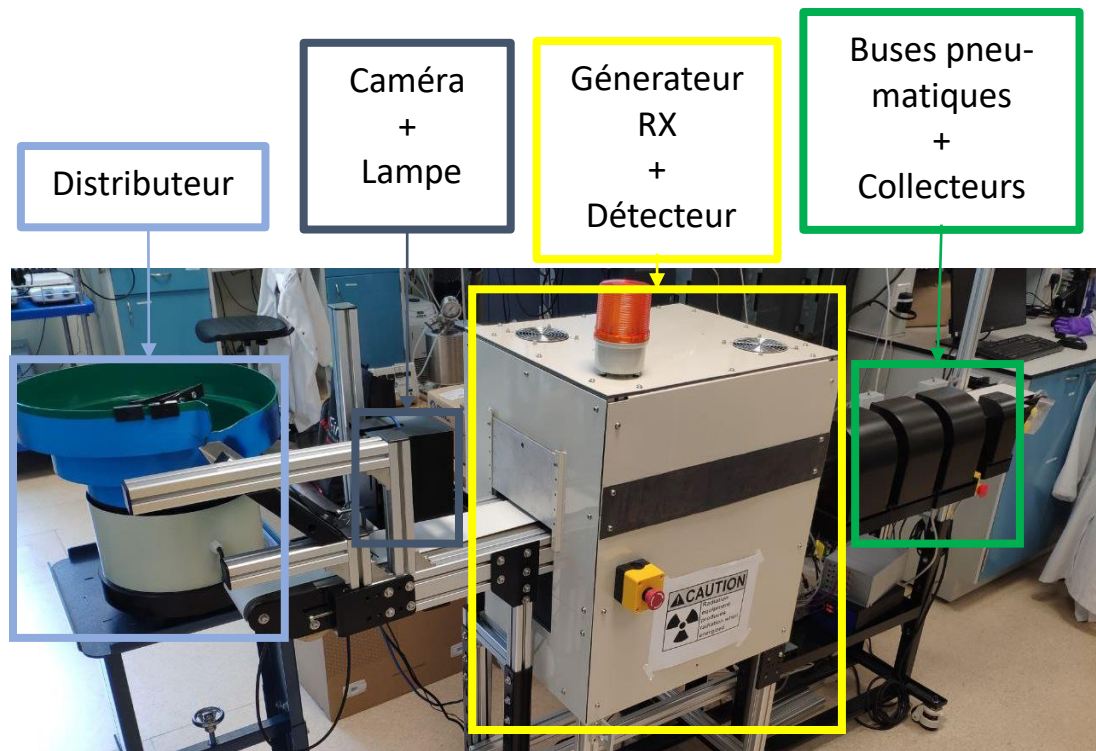


Figure 17 : Montage du prototype total comprenant les différents modules.

Cependant, cette recherche ne s'arrête pas là. Le prototype que nous avons développé n'est que le point de départ d'une future industrialisation du procédé. Nous avons déjà entrepris des démarches pour dupliquer et améliorer ce prototype, afin de permettre le tri simultané de plusieurs EC. Les améliorations envisagées pour une nouvelle version du prototype passent principalement par une parallélisation de la ligne de tri permettant de trier plusieurs composants en même temps. De plus, il est envisagé d'ajouter un détecteur XRF au prototype pour une caractérisation plus précise des EC. Cette évolution est essentielle pour accroître l'efficacité du processus de tri et pour répondre aux demandes et enjeux industriels du recyclage de tels EC. En effet, les machines industrielles triant des composants un par un nécessitent une grande vitesse de tri pour compenser le peu masse / valeur à chaque opération. Des machines industrielles permettent en général le tri de plusieurs centaines de kilogrammes de déchets par heure (comme les machines de Torma X-Tract et XPERT de Pellenc ST).

3 CHAPITRE 3 : TRI OPTIQUE ET RECONNAISSANCE D'IMAGES

3.1 INTRODUCTION

Le tri optique est une méthode qui a fait ses preuves dans l'industrie [89] permettant un tri à la fois rapide et précis. Basé sur la reconnaissance des couleurs et formes des objets à trier, le tri optique est un outil essentiel et incontournable de tout procédé de tri automatisé. Dans ce chapitre, nous présenterons les principes fondamentaux du tri optique ainsi que les méthodes de classification associées, afin d'expliquer les choix qui ont été faits dans le développement de notre procédé de tri des composants électroniques (EC). Ces choix doivent être faits en gardant à l'esprit la visée industrielle du projet devant ainsi allier vitesse de tri et précision pour mener à un procédé économiquement viable. Actuellement peu de procédés de tri se concentrent sur le tri des EC individuellement et se concentrent sur peu de catégories [135] ou sont trop lents pour une application industrielle [119], [136].

3.1.1 L'acquisition des images

Les caméras analogiques utilisées dans l'acquisition d'images pour le tri optique sont généralement composées d'un capteur photographique photosensible permettant de convertir un rayonnement électromagnétique en un signal analogique. Deux principaux types de capteurs existent présentant chacun des avantages et des inconvénients : (i) les détecteurs dits à « charged coupled devices » (CCD) ; et (ii) les détecteurs dits à « complementary metal oxide semiconductor » (CMOS) [137]. Dans les deux cas le principe général du capteur reste le même : lorsqu'un photon d'énergie supérieur au gap d'un semi-conducteur frappe celui-ci, il crée une paire électron-trou. Sous l'effet du potentiel appliqué aux électrodes, cette paire va ensuite migrer, l'électron vers la borne positive et le trou vers la borne négative, pour être détectée et lue. Pour ce faire, les capteurs sont composés de photodiodes, une par pixel. La principale différence entre les CCD et les CMOS vient de la façon dont sont lues les informations récoltées par les pixels. La lecture du nombre d'électrons produits par pixel correspond au nombre de photons reçus. Pour recréer l'image, un capteur CCD est composé d'une juxtaposition de photodiodes, les charges créées dans chaque pixel sont transférées à travers le capteur et lues dans un coin du capteur. Le transfert de charges se fait grâce à la commande en tension de chaque photodiode qui transfère alors les charges vers la capacité voisine avant d'être transformés en tension, amplifiés et convertis en signal numérique. Ce procédé nécessite une lecture séquentielle par ligne et par colonne des pixels afin de remonter au nombre de charges créées et donc au nombre de photons absorbés par chaque pixel (Figure 18 a). Chaque pixel des CMOS sont eux couplés à un amplificateur et un convertisseur analogique/numérique (Figure 18 b), en faisant des entités un peu plus imposantes en terme d'empreinte et

donc réduisant la résolution du capteur). Par contre, cette dernière structure permet la lecture de la totalité du capteur en une seule fois augmentant ainsi la cadence de lecture du détecteur.

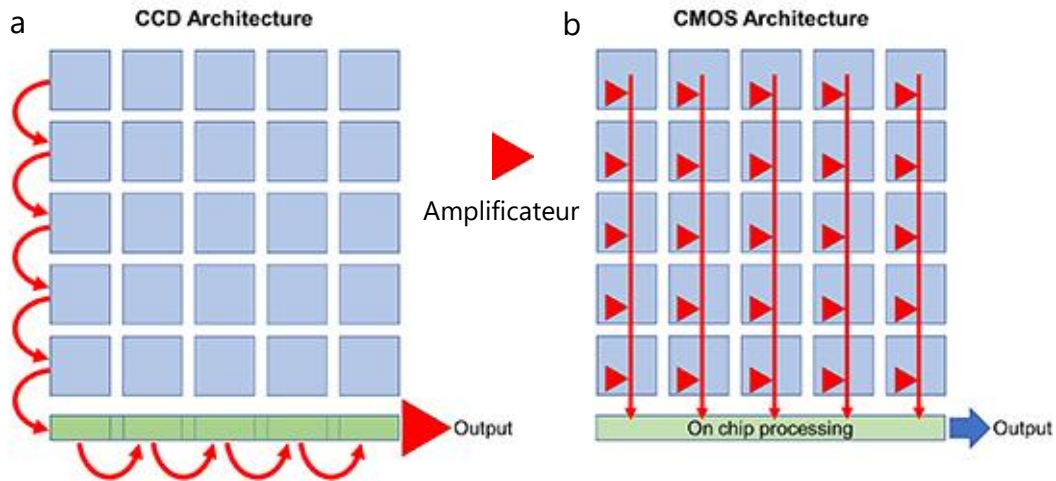


Figure 18: (a) Illustration de l'architecture de lecture d'un CCD (b) Illustration de l'architecture de lecture CMOS. Ici, la charge est convertie en tension dans chaque pixel et des rangées entières de pixels sont connectées à des fils de colonne pour une lecture Reproduit avec permission de [137] sous licence CC BY 4.0 Deed open access.

La principale caractéristique recherchée pour une caméra utilisée dans le cadre de tri optique industriel est sa vitesse d'acquisition (75 FPS) permettant d'acquérir plus de données en un temps plus court et ainsi augmenter les cadences de tri. C'est pour cette raison que, dans cette étude nous avons choisi une caméra munie d'un capteur CMOS (Toshiba BU505MCF Telicam). Sa résolution plus faible (2448 x 2048 pixels pour une taille de 8,45 x 7,07 mm) a été compensé par l'ajout d'une lentille qui permet de maximiser le zoom sur les EC, et offre ainsi une meilleure précision d'image.

Pour pouvoir tirer parti au mieux des caractéristiques optiques des EC à trier, la caméra doit aussi être capable de capter leurs couleurs. C'est le cas des détecteurs CMOS mais ils détectent toutes les couleurs à la fois sans distinction. Or, pour que chaque photodiode puisse détecter distinctement les trois longueurs d'onde (rouge, bleu et vert) utiles à la formation d'une image en couleur, il est nécessaire de les recouvrir d'un filtre. Il faut donc une acquisition avec chacun des filtres afin de former une image en couleur nécessitant alors trois acquisitions. Pour accélérer la fréquence d'acquisition d'une caméra, il existe des filtres composés d'une matrice associant une unique couleur à chaque pixel, une seule acquisition est alors nécessaire à la création d'une image en couleurs. C'est par exemple le cas du filtre de Bayer composé d'une matrice élémentaire de quatre pixels comprenant une photodiode bleue, une rouge et deux vertes. Cette composition proche de la sensibilité de la vision humaine et permet de reconstruire une image en couleurs en moyennant les valeurs des photodiodes adjacentes pour les

couleurs manquantes sur chaque pixel [138]. Ce filtre est le plus couramment utilisé par sa facilité d'utilisation et est maintenant implémenté directement sur la plupart des capteurs de caméras comme celle utilisée dans notre étude et permet d'atteindre une vitesse d'acquisition de 75 FPS.

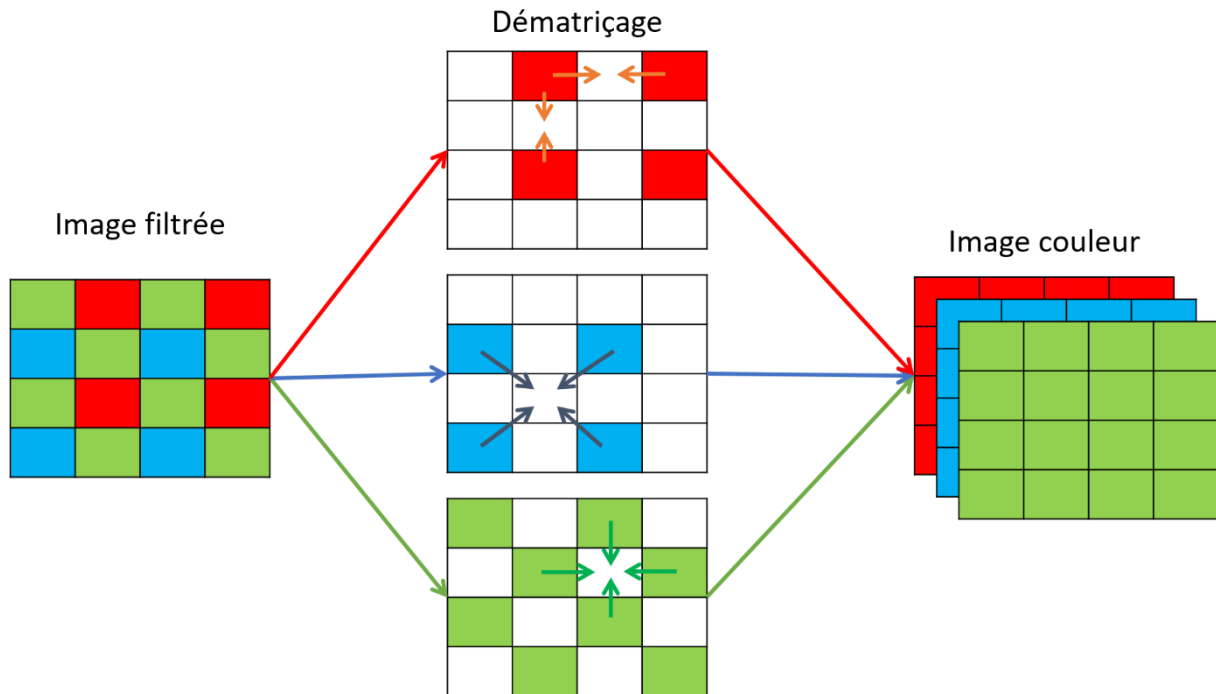


Figure 19: Dématriçage d'une image sous filtre Bayer pour créer une image RGB.

En plus du gain de vitesse d'acquisition, l'application du filtre Bayer offre un avantage significatif en termes de réduction de la quantité d'information de l'image, et permet ainsi une gestion plus efficace des données générées par le processus de tri optique des EC. En effet, en utilisant le filtre de Bayer, la quantité d'information de l'image est réduite d'un facteur trois (chaque pixel ne contient l'information que d'une couleur et non trois), tout en conservant une quantité d'informations nécessaire à la reconstitution de l'image [139]. Cette réduction dimensionnelle contribue à atténuer la charge de stockage et le temps de traitement des images acquises, tout en améliorant les performances du système de tri. De plus, la faible perte d'informations lors de cette étape de filtrage permet de maintenir une précision adéquate dans l'identification et la séparation des différents EC.

3.1.2 Extraction d'images depuis une vidéo

Une fois la caméra mise en place il est important de pouvoir extraire les parties d'intérêt de la vidéo pour pouvoir les étudier. Pour cela, il faut tout d'abord accéder aux images contenant les EC. Deux méthodes sont possibles, prendre une image uniquement lorsqu'un EC passe devant la caméra ou traiter toutes les images du flux vidéo pour

extraire celles contenant un ou des EC. L'acquisition d'images uniques nécessite un capteur en amont de la caméra qui permet de déclencher l'acquisition au moment où l'objet se trouve devant la caméra. Cette méthode est adaptée à un procédé dans lequel les composants seraient traités un par un. Dans le cas de notre étude les prévisions d'une industrialisation du procédé nécessitent de pouvoir traiter plusieurs composants présents sur une même image. Il a donc été choisi de traiter chaque image du flux pour en extraire les images contenant des objets. Une fois l'image contenant l'EC acquise, il est nécessaire de pouvoir extraire des images les EC à l'instant précis où ils passent devant la caméra. Pour ce faire, il faut être capable de définir la position du composant dans l'image et extraire la région correspondante. De multiples approches permettent de suivre un objet en mouvement sur une vidéo et de l'extraire. Les méthodes les plus utilisées pour leur qualité se basent sur la segmentation de l'avant-plan et de l'arrière-plan basée sur un modèle de mélange gaussien [140]–[142]. Ces algorithmes de segmentation par mélange gaussien assignent à chaque pixel un certain nombre de distributions gaussiennes en 3 dimensions. Ensuite, un algorithme itératif de maximisation d'espérance permet de déterminer les paramètres des gaussiennes et ainsi assigner le pixel à l'arrière-plan ou au premier plan en fonction de sa probabilité d'appartenir à l'un des composants gaussiens [143].

Bien que ces méthodes de segmentation présentent des résultats remarquables dans des environnements variables, elles ont le défaut de demander une puissance de calcul assez importante et peuvent ralentir le processus de traitement de chaque image. Toutefois, dans un environnement contrôlé avec un arrière-plan identique et uni il existe des approches plus simples et plus rapides tel que la soustraction de l'arrière-plan qui ne laisse alors comme information que l'image de l'objet du premier plan. Pratiquement, une image de référence, correspondant à l'arrière-plan, est comparée à l'image en cours d'analyse, et les différences entre les deux sont calculées [143].

Ce dernier processus se décompose en plusieurs étapes et est réalisé dans cette étude grâce à la librairie Open CV [144]. Il consiste en l'acquisition d'une image de référence de l'arrière-plan et de son stockage en mémoire [145]. Souvent cette image correspond à la première image de la vidéo ou à une image préenregistrée lorsqu'aucun objet n'est visible dans le champ de la caméra. Ensuite, pour en faciliter le traitement, cette image est convertie en nuances de gris, réduisant ainsi la complexité des données tout en préservant les informations cruciales. L'image est ensuite traitée grâce à un filtre de flou gaussien permettant de réduire le bruit à haute fréquence en moyennant les valeurs des pixels dans une aire donnée et lisser l'image. Cette étape permet d'atténuer les détails non-essentiels et les petites variations qui pourraient être dues à la caméra ou à de faibles changements de lumière. Une fois l'image ainsi préparée, elle est stockée pour comparaison. Pour chaque nouvelle image de la vidéo, le même processus de prétraitement est répété et une différence absolue est calculée entre cette image et l'image de référence. Ainsi, dans l'image à traiter, les régions appartenant à

l'arrière-plan ont une valeur d'intensité proche de celle de l'image de référence, et donc la différence absolue de ces régions doit être proche de zéro. Cette différence absolue permet de détecter les changements entre l'image de référence (arrière-plan seul) et les autres images de la vidéo (Figure 20). Un seuil de détection est introduit permettant de ne prendre en compte que les changements significatifs dans les valeurs d'intensité des pixels. Ce seuillage manuel est choisi à 20 %, soit 50 pour un pixel ayant une valeur maximale à 255. Ainsi, les pixels d'intensités inférieures au seuil sont mis à zéro (noir) et les pixels d'intensité supérieures au seuil sont mis à 255 (blanc). La détection de l'objet se fait alors par fenêtre circonscrite. Les coordonnées des contours extérieurs des zones au-dessus du seuil de détection sont alors extraits pour chaque image. Plusieurs fenêtres peuvent être détectés sur une image. Pour éviter de considérer des zones insignifiantes et trop petites, les fenêtres sont triés pour éliminer celles de trop petite tailles et ne correspondant pas à des objets mais seulement des petits défauts sur le tapis ou des changements de lumière. Ce seuil de taille a été choisi comme correspondant à un EC de 1 mm de côté, ceci étant la plus petite aille étudiée. Enfin, les régions de l'image correspondante aux fenêtres sélectionnées peuvent être extraites de la vidéo pour être analysées. Ce procédé est extensible à l'étude de plusieurs EC en parallèle en extrayant toutes les fenêtres circonscrites correspondant aux EC présents sur l'image.

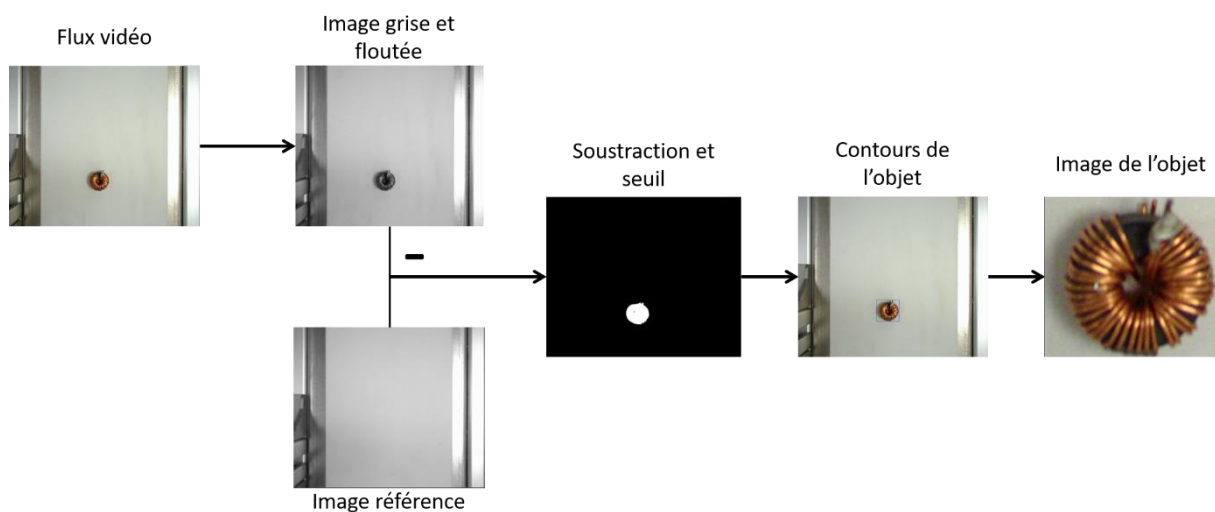


Figure 20: Procédé d'extraction des images des objets depuis le flux vidéo

3.2 CLASSIFICATION DES IMAGES

3.2.1 Réseau de neurones

3.2.1.1 Introduction sur les réseaux de neurones

Les réseaux de neurones convolutifs (CNN) ont montré d'excellentes capacités pour la

reconnaissance d'image [146]. Ces dernières années nous avons assisté à un essor de nouveaux types de CNN offrant toujours de meilleures capacités [147]. Et ce spécifiquement pour la classification d'images complexes [148] dans des domaines aussi variés que le médical [149], l'imagerie satellite [150] ou la télésurveillance [151]. C'est dans ce contexte que nous avons décidé d'utiliser cette technologie pour le tri des EC. La variété des EC à trier et la complexité des flux d'EC nécessitant une classification précise et rapide, l'utilisation de réseaux de neurones convolutifs dans le processus de tri des EC offre un potentiel élevé pour la reconnaissance et la classification de ces images complexes en plusieurs catégories distinctes. En optimisant et en adaptant les CNN spécifiquement pour cette tâche, nous espérons contribuer significativement à l'avancement de cette problématique du tri d'EC complexes[152].

Pour mieux comprendre le fonctionnement d'un CNN, il est nécessaire de revenir à la brique de base d'un réseau de neurones artificiels : le nœud ou neurone. Ce modèle a été défini en 1943 par McCulloch et Pitts [153]. Un neurone peut être défini comme une fonction mathématique f avec n paramètres. Les entrées x_i sont alors sommées et pondérées par des poids w_i avant d'être transformées grâce à une fonction de transfert, aussi appelée fonction d'activation a :

$$f(x) = a\left(\sum_{i=0}^n x_i w_i\right) \quad (1)$$

Cette fonction d'activation prend souvent la forme d'une fonction de type sigmoïde $\sigma(x) = \frac{1}{1+e^{-x}}$ introduite à l'origine pour représenter le comportement d'un neurone biologique [154]. Afin de permettre aux neurones artificiels de modéliser des comportements plus complexes, des fonctions non linéaires telles que la fonction ReLU $ReLU(x) = \max(0, x)$ [154] ont ensuite été intégrées et sont désormais largement utilisées dans les réseaux de neurones.

Une fois que la définition d'un neurone artificiel est établie, le besoin de modéliser des schémas complexes, similaires à ceux réalisés par les réseaux de neurones biologiques, a conduit à l'agencement des neurones artificiels en réseaux (ANN pour « artificiel neural network ») (Figure 21). Ces réseaux sont composés de plusieurs couches de neurones, c'est-à-dire que la première couche prend en entrée un vecteur multidimensionnel et produit des valeurs de sortie qui sont utilisées comme valeur d'entrée par la deuxième couche et ainsi de suite. Les couches situées entre la couche d'entrée et la sortie sont couramment appelées les couches cachées. Un réseau constitué d'un empilement de couches cachées va être dit profond (en général plus de deux ou trois couches cachées) [147].

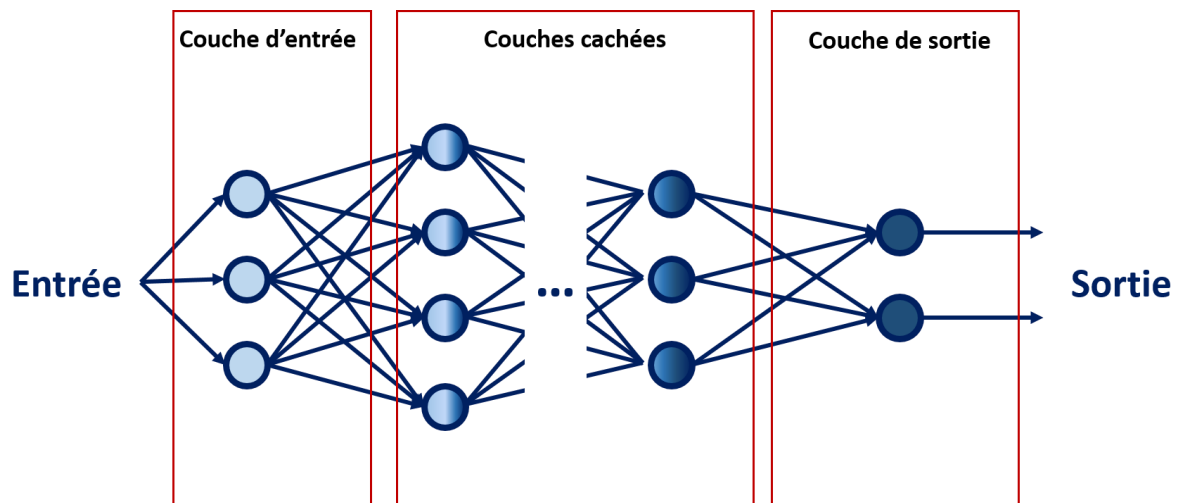


Figure 21: Schéma de l'architecture d'un réseau de neurones multi couches

3.2.1.2 Introduction et définitions sur l'apprentissage supervisé

Les valeurs de sortie d'un réseau de neurones dépendent des poids w_i que chaque neurone va utiliser lors de l'opération qu'il réalise. Pour que la valeur de sortie soit en accord avec l'entrée, il faut que les poids de l'ANN soient définis précisément. Cette définition des poids peut se faire lors de l'entraînement du réseau. Lors de cette phase d'apprentissage, les poids du réseau sont optimisés pour qu'à une valeur d'entrée une valeur de sortie correspondante soit associée. Plusieurs types d'apprentissage existent :

- L'apprentissage supervisé : Le modèle est entraîné sur un jeu de données étiquetées, où chaque exemple d'entrée est associé à une sortie connue.
- Apprentissage non supervisé : Le modèle est exposé à des données non étiquetées et doit découvrir des structures ou des motifs significatifs par lui-même afin de regrouper les données similaires.
- Apprentissage semi-supervisé : Une combinaison des deux, où le modèle est entraîné sur un ensemble de données partiellement étiquetées, ce qui peut être utile lorsque l'étiquetage manuel est coûteux ou difficile.
- Apprentissage par renforcement : Le modèle apprend à prendre des décisions en interagissant avec un environnement, en recevant des récompenses ou des sanctions en fonction des actions prises. Il nécessite une chaîne de retour pour chaque décision.

Ces différentes approches d'apprentissage sont adaptées à des problèmes spécifiques dans le cas de notre application l'apprentissage supervisé semble le plus adapté. En effet, le problème consiste à classer des EC dans leurs catégories respectives que l'on connaît déjà. On peut aussi construire un jeu de données spécifique à notre application pour entraîner notre réseau de neurones.

La forme la plus simple d'ANN est un réseau composé d'une seule couche, appelé

perceptron. Il peut être utilisé pour des classifications binaires et a été introduit par Rosenblatt [155]. L'entraînement de ce genre de réseau de neurones commence par l'initialisation des poids en leur associant une valeur aléatoire comprise entre 0 et 1 (Figure 22). On entraîne ensuite le réseau sur un jeu de données annotées dans lequel chaque entrée x^j est associé à un résultat vrai attendu l^j .

La première prédiction se fait alors avec simplement avec : $p^j(0) = f(x^j)$.

Les poids des différents neurones sont ensuite actualisés en regard de la vraie prédiction attendue de la façon suivante $w_i(t + 1) = w_i(t) + (l^j - p^j(t))x_i^j$, $i \in \{0, \dots, n\}$.

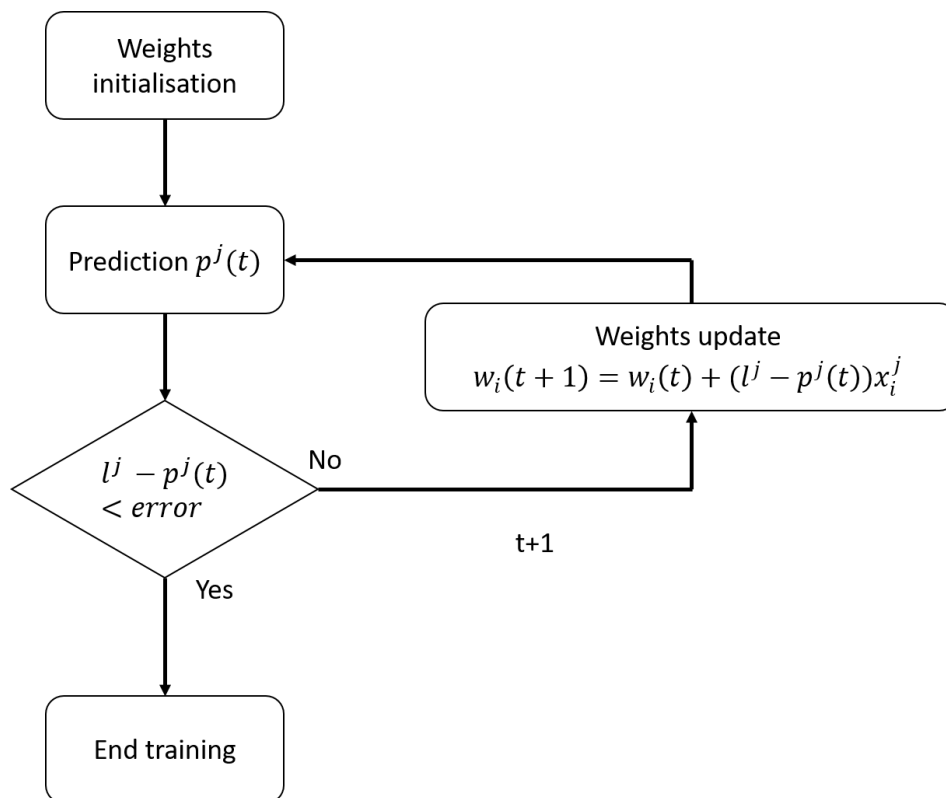


Figure 22 : Diagramme de l'entraînement d'un perceptron

La simplicité des perceptrons les rend facile à utiliser mais limite aussi la complexité des prédictions qu'ils sont capables de faire. C'est pourquoi les perceptron multi-couches (multi layer perceptron - MLP) ont été introduits. Ces réseaux profonds sont composés d'un empilement de perceptrons de tailles différentes connectés entre eux. Un poids w_{ij} est associé à la connexion entre les neurones x_i et x_j . Un MLP comporte trois types de couches : (i) celle d'entrée qui prend comme argument les données d'entrée ; (ii) la couche de sortie permettant la prédiction et ; (iii) les couches cachées situées entre les couches d'entrée et de sortie.

Pour un réseau composé de n couches le modèle calcule l'activation du neurone j de la couche $k + 1$ en fonction des activations ou sorties de la couche précédente comme suit :

$$x_j^{(k+1)} = a\left(\sum_{i=0}^{n^k} x_i^k w_{ij}^{k,(k+1)}\right) \quad (2)$$

Avec $w_{ij}^{k,(k+1)}$ le poids associé à la liaison entre le neurone j de la couche $k + 1$ et le neurone i de la couche k et n^k est le nombre de neurones dans la couche k .

Pour entraîner ce type de réseau de neurones, il a été montré que l'utilisation d'une descente du gradient stochastique est adaptée [156], [157]. Souvent aussi appelée backpropagation, c'est la généralisation de la méthode d'entraînement d'un perceptron. Pour une fonction d'évaluation de l'erreur ou perte L comparant le résultat de la prédiction au résultat espéré, les poids $w_{ij}^{k,(k+1)}$ sont mis à jour en propageant l'erreur mesurée sur la dernière couche aux couches précédentes avec une méthode de descente du gradient pour atteindre un minimum. La méthode de descente de gradient permet d'ajuster itérativement les paramètres du modèle dans la direction opposée du gradient de la fonction de perte par rapport à ces paramètres. Cela implique de prendre des pas successifs dans cette direction afin de trouver le minimum de la fonction de perte et donc d'optimiser les performances du modèle.

$$\Delta w_{ij} = -\alpha \frac{\partial L}{\partial w_{ij}^{k,(k+1)}} \quad (3)$$

La dérivée partielle de l'erreur est propagée aux couches successivement depuis la couche de sortie en utilisant le théorème de dérivation des fonctions composées. Depuis les années 1980, date de développement de cette méthode, à nos jours, cette méthode d'entraînement est la plus utilisée avec seulement quelques modifications apportées permettant de l'optimiser, telles que les optimisations ADAM [158] ou Nesterov [159], qui utilisent une forme avancée de descente de gradient, et parviennent à converger plus rapidement vers des solutions optimales en considérant les informations sur les précédents pas pendant la descente.

3.2.1.3 Les réseaux de neurones convolutifs

Avec les ANN comme fondation, de nombreux modèles de réseaux de neurones ont été développés en introduisant des couches spécifiques, tels que les CNN en adaptant leur structure pour les Réseaux de Neurones Récurents (RNN). Dans le cas des CNN qui nous intéresse pour notre étude, une couche de convolution est spécialement ajoutée pour l'étude de matrices comme par exemple une image formée de trois matrices chacune correspondant à une couleur. Sa structure particulière permet de

prendre en compte la distribution spatiale des données.

Un CNN est composé de trois types de couches : les couches convolutives notées C, les couches de mise en commun (pooling) notées S et les couches entièrement connectées notées F dans la Figure 23. Les couches entièrement connectées correspondent à des couches classiques de MLP. Les CNN sont généralement construits suivant le même schéma, une alternance de couches convolutives et de pooling (mise en commun) au début et ensuite des couches complètement connectées jusqu'à la sortie.

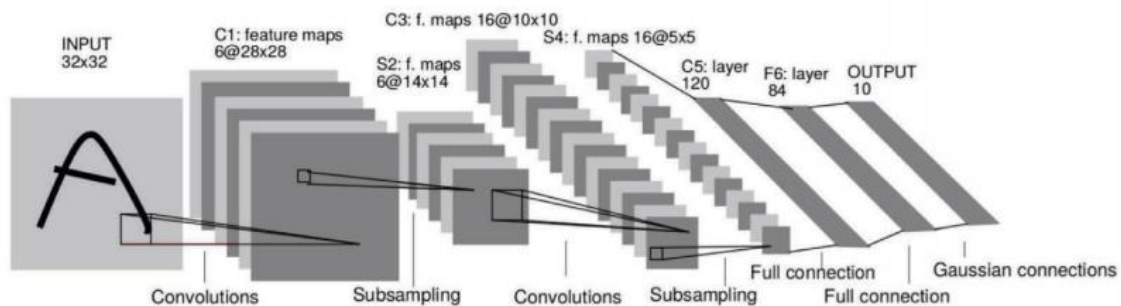


Figure 23: (Extraite avec permission de LeCun 1998 [160]). LeNet-5 CNN pour la reconnaissance de chiffres manuscrit.

Une couche convolutive est définie par deux paramètres : une image d'entrée I de dimension $m * n$ et un noyau W (kernel) et retourne en sortie une image O suivant cette formule :

$$O(i, j) = (I * W)(i, j) = \sum_m \sum_n I(m, n)W(i - m, j - n) \quad (4)$$

Les paramètres d'une couche de convolution qui sont entraînaables sont les noyaux équivalents aux poids des perceptrons. Comme dans le cas des couches d'un MLP, les couches convolutives sont aussi soumises à une fonction d'activation souvent non linéaire. Par sa conception, une couche convolutive permet de détecter les motifs locaux sur les images grâce à la connectivité locale introduite par l'utilisation des noyaux et le partage des poids de pixels proches. Cette particularité permet aux couches convolutives d'être très efficaces dans la reconnaissance de motifs dans les images et donc la classification d'images.

Après chaque couche convolutive se trouve en général une couche de pooling prenant en entrée la carte des caractéristiques (*features map*) correspondant à la sortie de la couche convolutive. La couche de pooling permet de réduire la dimension spatiale de

l'image et ainsi créer une image reprenant les caractéristiques apprises par la couche précédente tout en réduisant le nombre de paramètres et de calculs. Pour ce faire, les couches de pooling font glisser un filtre sur l'image moyennant la valeur des pixels voisins. Récemment, la plupart des CNN utilisent la fonction *max-pooling* s'étant montrée plus efficace.

$$MaxPooling(X)_{i,j} = \max_{m,n}(X_{i*dx+m,j*dy+n}) \quad (5)$$

Avec X l'image d'entrée, (i, j) les coordonnées du pixel dans l'image de sortie, dx et dy les valeurs du pas de filtre suivant les deux axes de l'image.

L'apprentissage d'un CNN se fait de la même manière que pour un MLP en utilisant la méthode de backpropagation permettant d'entraîner tous les poids aussi bien des couches convolutives que des couches de type perceptron sur un jeu de données d'entraînement.

3.2.1.4 L'utilisation des CNN dans le tri des EC.

De part les propriétés des CNN et la littérature de leur utilisation pour le tri des EC, nous avons opté pour l'utilisation d'un CNN dans notre étude. Cette décision a été motivée par plusieurs avantages observés dans des travaux similaires. Parmi les méthodes analysées, le travail de Işıl KARABEY AKSAKALLI et al. (2021) [161] utilisant le réseau YOLOv4 a démontré une précision de 98,7% avec une rapidité remarquable de traitement d'image. Cependant, il est important de noter que cette approche présente des inconvénients tels que sa complexité, sa consommation de ressources élevée et sa difficulté à s'adapter à des scénarios différents. D'autres approches, comme celle de Dhruv Makwana et al. (2023) [162] avec le réseau PCBsegClassNet, ont mis en avant la simplicité, la rapidité et la faible consommation de mémoire. Cependant, ce réseau présente aussi des limitations, telles que son manque de robustesse face aux variations d'échelle et d'orientation des composants. Ces études ne s'appliquent pas aux EC directement mais aux PCBs entiers et cela apporte de nouvelles contraintes comme la segmentation de l'image pour la détection des EC Himanshu Sharma and Harish Kumar (2024) [163]. Ces résultats soulignent l'importance de choisir judicieusement le réseau en fonction des besoins spécifiques du tri, tout en tenant compte de l'importance d'une base de donnée robuste lors de l'entraînement du réseau.

3.2.2 Jeu de données








L'entraînement des CNN se fait par apprentissage supervisé. C'est-à-dire, comme vu dans la section précédente, sur un jeu de données annotées permettant de comparer la prédiction du réseau par rapport à la prédiction vraie correspondant à l'entrée. Le jeu de données d'entraînement est une base de n exemples, chaque exemple étant un couple (vecteur x_i , prédiction vraie y_i) $\{(x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)\}$. Le but de l'entraînement

est de chercher une fonction $f : X \rightarrow Y$ avec X appartenant à l'espace des entrées et Y à celui des sorties grâce au mécanisme défini dans la section précédente.

Dans cette étude de classification des composants électroniques, l'espace des entrées est composé d'images de composants et celui des sorties des différents noms des composants. Dans notre étude, nous avons opté pour l'examen de 14 catégories de composants différents (

Tableau 6). Les composants que nous avons choisis de considérer couvrent à la fois ceux qui sont couramment trouvés dans les déchets électroniques, comme les condensateurs, les circuits imprimés, les résistances et les inductances, ainsi que des sous-catégories de ces composants ayant des compositions élémentaires différentes que notre procédé global (tamisage, tri optique et tri par MEXRT) peut efficacement différencier. Par exemple, certains condensateurs céramiques ont une apparence similaire mais des compositions ou des structures différentes et méritent d'être traités séparément dans les procédés de recyclage en aval. Il est important de noter que l'apparence visuelle des EC ne reflète pas leur composition. Les inscriptions ou les codes couleurs sont utilisés pour différencier les EC sur leurs spécifications (celles pour lesquelles ils sont commercialisés) et les fabricants ne donnent pas d'information sur la composition élémentaire de leurs EC étant souvent un secret industriel. De plus, pour des EC ayant les même spécification, les compositions peuvent varier d'un constructeur à l'autre ou au cours du temps en fonction du prix des matières premières. Notre sélection de composants à étudier prend également en compte la composition et l'importance économique ou stratégique du recyclage des composants. C'est le cas, par exemple, des unités centrales de traitement (CPU) qui, bien qu'elles soient peu fréquentes dans les déchets électroniques, sont précieuses en raison de leur forte teneur en or. Comme vu dans le Chapitre 2, pour des raisons pratiques et d'efficacité du procédé de tri, les EC sont séparés en catégories de tailles par des tamis à mailles de tailles 40 mm, 10 mm, 5 mm et 1 mm. Seules les trois catégories comprises entre 40 mm et 1 mm sont étudiées car ce sont elles qui concentrent les composants d'intérêt et qui ont une taille suffisante pour être triés par le démonstrateur. Le tri des EC se fait donc sur chaque sous-fraction de taille.

Tableau 6: Liste des composants étudier avec une image de référence et leurs tailles

Taille	Composant	Image
40 mm > X > 10 mm	CPU	
40 mm > X > 10 mm 10 mm > X > 5 mm 5 mm > X > 1 mm	Circuit imprimé	
40 mm > X > 10 mm 10 mm > X > 5 mm	Connecteur	
40 mm > X > 10 mm	Relais	
40 mm > X > 10 mm	MPC	
40 mm > X > 10 mm 10 mm > X > 5 mm	Inductance	
40 mm > X > 10 mm 10 mm > X > 5 mm	Condensateur Al	

$10\text{ mm} > X > 5\text{ mm}$ $5\text{ mm} > X > 1\text{ mm}$	SLCC	Ba SLCC	
		Nd SLCC	
		Non Ba SLCC	
$5\text{ mm} > X > 1\text{ mm}$	Condensateur Ta		
$5\text{ mm} > X > 1\text{ mm}$	MLCC	Non Ba MLCC	
		Ba MLCC	
$5\text{ mm} > X > 1\text{ mm}$	Résistance		

Pour le tri optique, les composants sont groupés en neuf catégories différentes. Afin de construire notre base de données, nous avons rassemblé 3720 images réparties de manière équilibrée entre les différentes catégories. Soit 413 ± 180 images par catégorie avec un maximum de 740 images pour les connecteurs et un minimum de 191 pour les CPU. La base de données a été créée en utilisant à la fois des composants neufs et d'autres récupérés de cartes de circuits imprimés après démantèlement. La résolution des images dépendant de la taille de l'EC, toutes les images ont été redimensionnées pour faire 128×128 pixels afin qu'elles puissent être utilisées comme entrée du CNN. Différents types de démantèlement (chimique, thermique et mécanique) ont été pris

en compte afin de considérer les différents dommages qui peuvent être induits par ces méthodes. En effet, l'apparence de certains EC peut être altéré par le type de démantèlement utilisé ; des composants corodés par le démantèlement chimique, cassés par les démantèlements physiques ou encore calcinés ou fondus à cause des démantèlements thermiques [136]. Ces images ont été prises dans des conditions similaires à celles du processus de tri réel, avec les composants défilant sur un tapis roulant sous le même éclairage que celui utilisé lors du tri, et notre caméra capturant les images 75 images par seconde avec le filtre Bayer activé. Les conditions de prise des images pour la base de donnée sont importantes afin de limiter la variabilité et prendre en compte dans notre environnement contrôlé les problèmes de luminosité ou de reflets sur les composants qui peuvent nuire à la reconnaissance [164]. Cette base de données est donc spécifique à notre système et permet de limiter la quantité de données en limitant la variabilité des paramètres extérieurs. De plus en limitant la variabilité des paramètres tels que la lumière, le CNN utilisé pourra concentrer son apprentissage sur les EC et non la variabilité qu'il peut y avoir au sein d'une même classe. C'est ce jeu de données qui est ainsi utilisé pour entraîner les CNN utilisés dans le processus de tri optique des composants. Un CNN est entraîné pour trier chaque sous-fraction de taille avec les catégories d'EC présentes (Tableau 7). Ceci permet d'avoir de meilleures performances en simplifiant les flux et la diversité d'EC que chaque CNN doit classifier.

Tableau 7 : Composition des sous-fractions de tailles pour le tri optique

Sous-fraction de tailles	Composants présents
1 mm – 5 mm	MLCC, Connecteurs, Circuits intégrés, SLCC, Résistances
5 mm – 10 mm	Inductances, Connecteurs, Circuits intégrés, SLCC, AI condensateurs
10 mm – 40 mm	Inductances, Connecteurs, Circuits intégrés, AI condensateurs, Relais/MPC

3.2.3 Construction et dimensionnement du réseau

De nombreux CNN existent pour la classification d'images et qui, dans leur quête de précision, sont devenus très complexes. Cette complexité dans leur structure induit aussi une complexité dans les calculs nécessaires pour leur entraînement mais aussi lors de leur utilisation pour la classification d'images. Dans le cas de notre processus de classification, comme précisé précédemment, la vitesse de classification est un élément clef surtout à une échelle industrielle. Il est donc nécessaire de trouver le CNN le plus adapté à notre application, c'est-à-dire le plus rapide mais préservant une précision suffisante. La nature des réseaux de neurones ne permet pas de mesurer leur complexité par le nombre d'opérations et de l'écrire en notation de type $O(n)$ pour

comparer plusieurs réseaux entre eux. En effet cette notation ne tient pas compte de la structure du réseau, du type de neurones, du nombre de paramètres, ou de l'objectif visé. Pour comparer des réseaux de neurones entre eux il faut donc trouver un mode de comparaison adapté à l'objectif de l'étude. Dans notre cas, si un CNN a une précision supérieure à 95 % sur notre jeu de données, on peut considérer qu'il a une précision suffisante pour notre application, le paramètre principal étant la vitesse. Dans ce cas, la complexité peut alors être mesurée par le nombre de paramètres pour les architectures similaires. C'est-à-dire pour des réseaux composés du même type de couches, en l'occurrence des couches convolutives et des couches de pooling. En outre, une méthode plus précise consiste à évaluer simplement le temps que met un CNN pour reconnaître une image pour une même architecture d'ordinateur.

Plusieurs réseaux de neurones ont été comparés en termes de nombre de paramètres et de temps requis pour classifier une image. En plus de ces réseaux déjà existants, j'ai créé et entraîné un CNN en utilisant une architecture basique (quelques couches convolutives) sur le jeu de données présenté précédemment. L'entraînement des CNN pour comparaison s'est fait sur la base de données des EC ayant une taille comprise entre 5 mm et 10 mm étant celle contenant le plus de catégories ayant un aspect similaire et contenant le moins d'images au total (1815 images). Parmi ces images 20 % sont utilisées pour la validation des performances.

L'architecture du réseau a été élaborée avec pour visée de parvenir à une balance entre simplicité et profondeur, afin d'éviter des temps de prédiction excessifs tout en ayant la capacité d'acquérir les informations essentielles pendant l'entraînement sur les données. Après plusieurs essais avec une configuration rudimentaire composée de couches convolutives et de pooling successives, une configuration en trois couches s'est avérée garantir une précision sur les données d'entraînement supérieure à 95 % (Figure 24) ce que ne permettaient pas les modèles plus petits. Les modèles plus profonds n'apportant que peu d'amélioration à la précision tout en faisant exploser le nombre de paramètres et donc le temps de prédiction ainsi que le sur-apprentissage. Cet architecture initiale a ensuite été affinée pour améliorer le niveau de précision, notamment par l'atténuation du surapprentissage [165]. Le surapprentissage se produit lorsque le modèle n'arrive pas à généraliser ce qu'il a appris avec le jeu d'entraînement sur le jeu d'évaluation. Les caractéristiques apprises lors de l'entraînement sont spécifique à ce jeu et ne se généralisent pas sur des exemples différents. Le surapprentissage se traduit souvent par une grande différence de précision obtenue sur le jeu d'entraînement et sur celui de validation. Cette différence de comportement s'observe aussi sur la courbe de perte, la perte sur le jeu d'entraînement diminue constamment alors que celle calculée sur le jeu de validation se met à augmenter à partir d'un certain point.

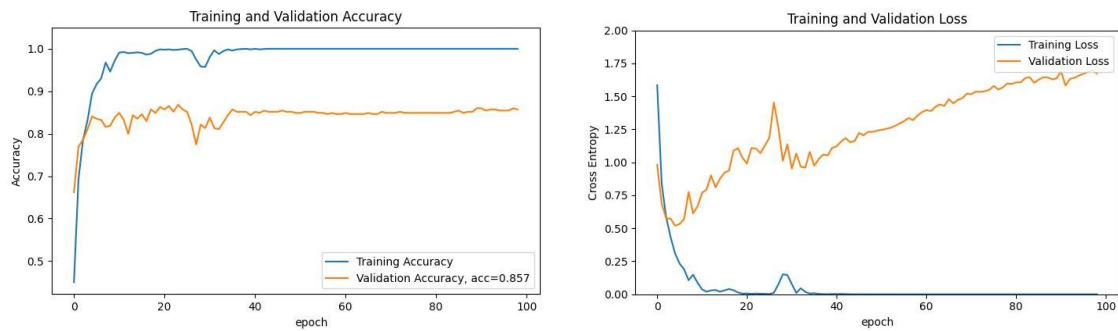


Figure 24: Evolution de la précision et perte sur le jeu d'entraînement et de validation lors de l'entraînement du CNN sans modification (jeu de données 5 mm-10 mm).

Pour résoudre les problèmes liés au surapprentissage, diverses méthodes sont disponibles. En premier lieu, il est possible de réduire les dimensions du réseau. Un réseau plus complexe, en raison de son plus grand nombre de paramètres, a tendance à capturer aisément des caractéristiques complexes, mais il peut également mémoriser des particularités spécifiques à l'ensemble d'entraînement, ce qui n'est pas généralisable. Cependant, dans notre contexte, la taille du réseau est déjà déterminée par les impératifs de précision. Une autre solution est d'introduire du dropout, qui consiste à désactiver aléatoirement un certain nombre de neurones entre deux couches. Cette approche permet de prévenir le surapprentissage en empêchant le réseau de mémoriser des caractéristiques non généralisables, en oubliant certains poids à chaque itération de l'entraînement. Le taux de dropout, un paramètre à définir entre 0 et 1, correspond à la proportion de neurones à désactiver. Par exemple, un taux de dropout de 0,5 signifie que la moitié des neurones sera désactivée aléatoirement à chaque itération. L'ajout d'un taux de dropout de 0,4 après chaque couche de pooling permet de réduire le surapprentissage sans accroître la complexité du réseau (Figure 25).

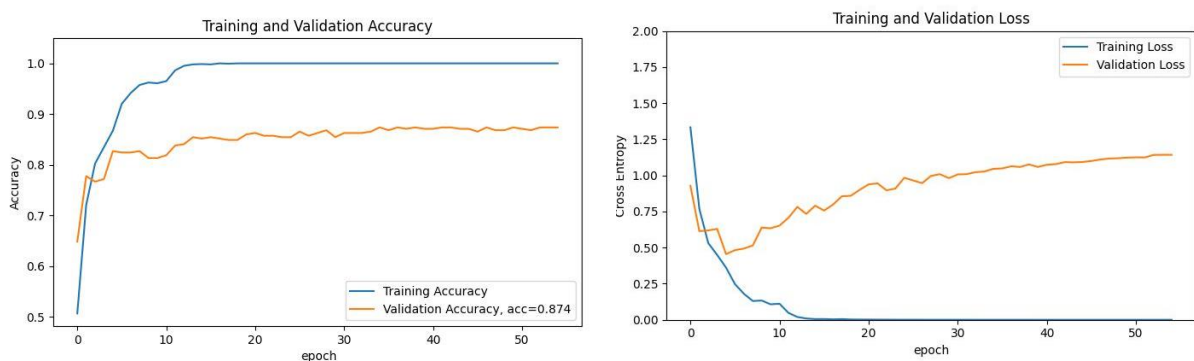


Figure 25: Evolution de la précision et perte sur le jeu d'entraînement et de validation lors de l'entraînement du CNN avec dropout.

Seul l'ajout de dropout ne suffit pas à réduire le sur-apprentissage de notre CNN

maison bien que la précision ait légèrement augmentée comparée à celle du CNN initial. Il est aussi possible d'utiliser un early stopping (arrêt précoce) lors de l'entraînement du modèle pour éviter le surapprentissage. Cet arrêt précoce appelle une fonction de rappel spécifique (callback) dès lors que la performance du modèle sur l'ensemble de validation cesse de s'améliorer. Si les performances sur l'ensemble de validation stagnent ou commencent à se dégrader, le callback déclenche l'arrêt précoce en mettant fin à l'entraînement. Cela permet de préserver la généralisation du modèle en évitant qu'il ne devienne trop spécialisé dans les données d'entraînement. Dans notre cas le callback utilisé suit l'évolution de la précision, lorsque la précision n'évolue plus après un certain nombre d'itérations l'entraînement est arrêté et les poids du modèle avec les meilleures performances sur l'ensemble de validation sont restaurés (Figure 26).

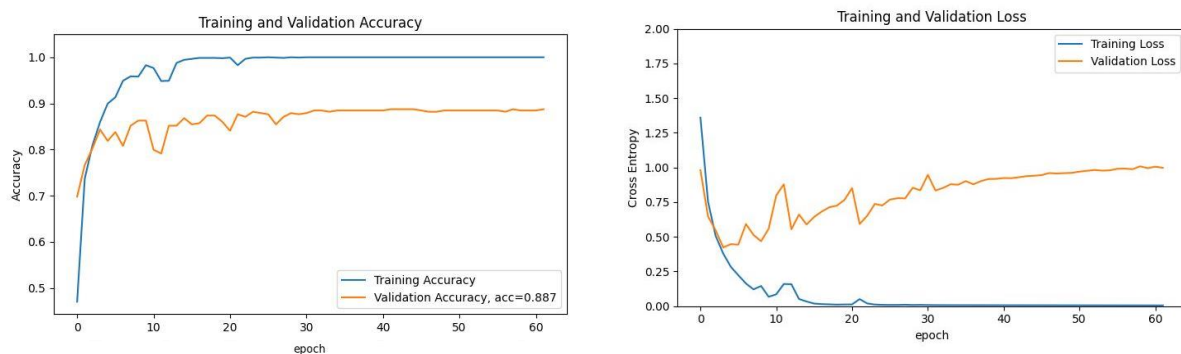


Figure 26: Evolution de la précision et perte sur le jeu d'entraînement et de validation lors de l'entraînement du CNN avec dropout et early stopping.

Une autre méthode utilisée pour réduire le sur-apprentissage de notre modèle est l'utilisation de régularisation, c'est-à-dire de réduire le pas avec lequel la couche de neurones apprend pour limiter le poids de chaque neurone individuel. Dans notre cas, nous avons choisi d'appliquer spécifiquement la régularisation L2 sur les couches convolutives de notre CNN. La régularisation L2 est une régularisation dite quadratique permettant de limiter l'apprentissage des neurones comme le fait le dropout en remettant certains neurones à la valeur nulle, la régularisation limite la vitesse d'apprentissage pour limiter le surapprentissage. La régularisation quadratique permet en particulier de limiter les neurones ayant un poids trop important avec la formule :

$$R = \lambda \sum_{i=1}^n w_i^2 \quad (6)$$

Avec λ le coefficient de régularisation, w_i les poids de la couche étudiée et n le nombre de poids sur cette couche (Figure 27).

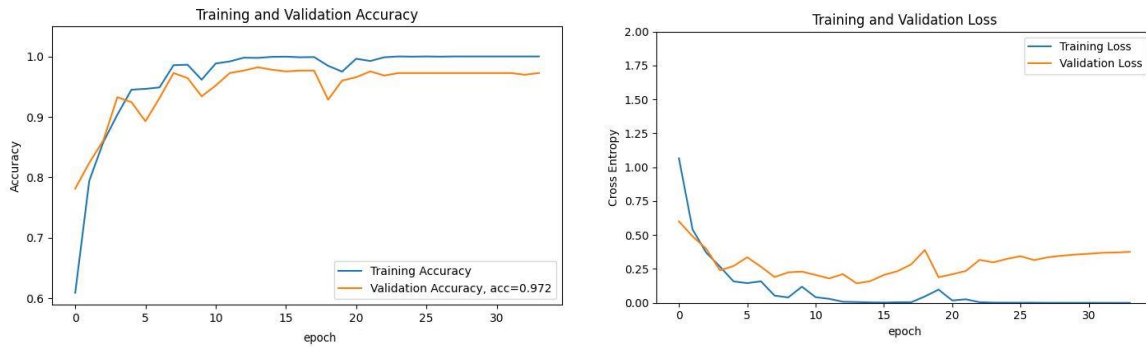


Figure 27: Evolution de la précision et perte sur le jeu d'entraînement et de validation lors de l'entraînement du CNN avec dropout, early stopping, régularisation.

Lors de l'entraînement de notre CNN, le problème majeur provient de la similitude entre les connecteurs et les circuits imprimés, ce qui entraîne une classification incorrecte. Cette situation diminue la précision globale et perturbe aussi la reconnaissance des autres composants. Ainsi, il a été décidé de les traiter conjointement lors du tri optique. De plus, leurs compositions chimiques élémentaires sont proches, avec les circuits imprimés incluant des connexions et du plastique en plus des semi-conducteurs de type silice et d'autres métaux en très faible quantités. L'examen des courbes d'apprentissage et de perte des CNN révèle une divergence entre la précision sur l'ensemble d'entraînement et celle sur l'ensemble de validation lorsque les circuits imprimés et les connecteurs ne sont pas traités ensemble. Cette divergence indique un surapprentissage [165]. Cela se produit lorsque les connecteurs et les circuits imprimés présentent des similitudes visuelles d'après la matrice de confusion (Tableau 8).

Tableau 8: Matrice de confusion du CNN sur le jeu de données de validation pour les composants ayant une taille comprise entre 5 mm et 10 mm

Vraie classe \ Prédictions	Prédictions				
	Inductances	Connecteurs	Circuits imprimés	SLCC	Al condensateurs
Inductances	0,96	0,00	0,00	0,04	0,00
Connecteurs	0,00	0,42	0,35	0,12	0,12
Circuits imprimés	0,00	0,22	0,67	0,00	0,11
SLCC	0,02	0,00	0,04	0,92	0,02
Al condensateurs	0,00	0,07	0,05	0,05	0,84

Le modèle apprend des caractéristiques spécifiques à l'ensemble d'entraînement qui ne sont pas généralisables. L'entraînement des CNN en combinant les circuits imprimés et les connecteurs permet ainsi d'améliorer non seulement la précision globale, mais aussi de réduire le surapprentissage permettant une meilleure généralisation de la prédiction (Figure 28).

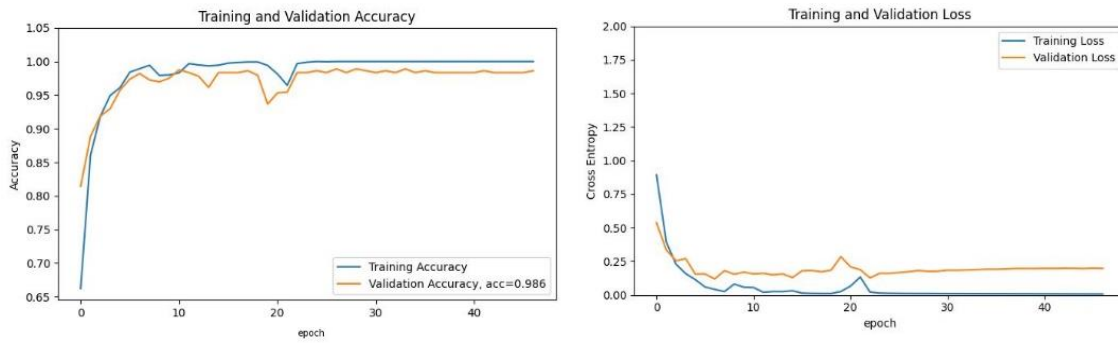


Figure 28: Evolution de la précision et perte sur le jeu d'entraînement et de validation lors de l'entraînement du CNN avec dropout, early stopping, régularisation et circuits imprimés traités avec les connecteurs.

Pour limiter le surapprentissage, on peut aussi jouer sur le jeu de données d'entraînement. Une méthode couramment utilisée est appelée "l'augmentation des données (data augmentation)". Cette approche vise à augmenter la taille du jeu d'entraînement artificiellement en appliquant des transformations aux images originales. Les transformations appliquées aux images sont des rotations d'un angle, des recadrages aléatoires et des changements de contrastes aléatoires.

Le CNN maison dans sa forme finale (Tableau 9) c'est-à-dire après ajout du dropout, early stopping, régularisation, augmentation du jeu de données, permet une précision moyenne de 99,4 % sur notre jeu de validation (Figure 29) et un très faible surapprentissage. Ce CNN maison avec son architecture simple ne peut pas rivaliser avec des réseaux plus développés sur des jeux de données plus imposants et plus complexes mais il est suffisant pour notre application ciblée. Ce niveau de précision est proche des niveaux de précision atteints par les CNN à la pointe de l'état de l'art comme AlexNet ou autres GoogleNet.

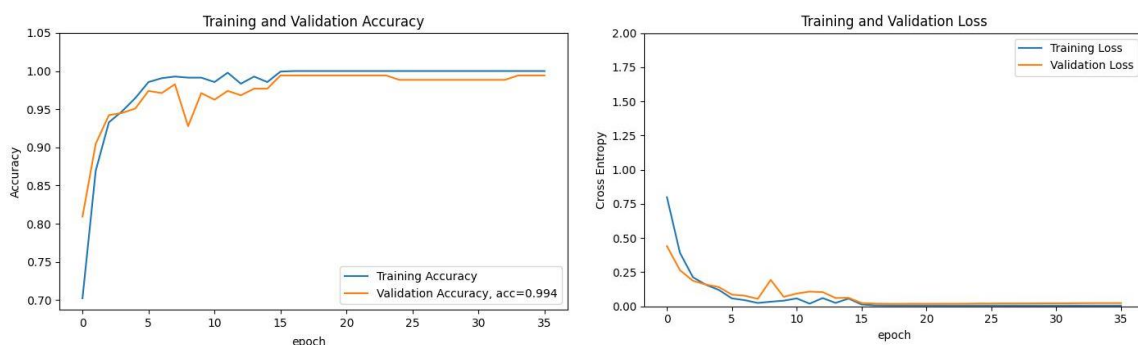


Figure 29: Evolution de la précision et perte sur le jeu d'entraînement et de validation lors de l'entraînement du CNN après ajout du dropout, early stopping, régularisation, et circuits imprimés traités avec les connecteurs et augmentation du jeu de données.

Tableau 9: Architecture du CNN maison développé

Couche	Paramètres	Sortie
Entrée	None	(None,128,128,3)
Convolution_2D_1	Filtres : 32 Taille : 3x3 Stride : 1 Padding : same Activation : Relu Regularisation : L2, 0.00001	(None,126,126,32)
Maxpooling_2D_1	Type : max Taille : 2x2 Stride : 1	(None,63,63,32)
Dropout_1	Rate : 0.4	
Convolution_2D_2	Filtres : 64 Taille : 3x3 Stride : 1 Padding : same Activation : Relu Regularisation : L2, 0.00001	(None,61,61,64)
Maxpooling_2D_2	Type : max Taille : 2x2 Stride : 1	(None,30,30,64)
Dropout_1	Rate : 0.4	
Convolution_2D_3	Filtres : 64 Taille : 3x3	(None,28,28,64)

	Stride : 1 Padding : same Activation : Relu Regularisation : L2, 0.00001	
Maxpooling_2D_3	Type : max Taille : 2x2 Stride : 1	(None,14,14,64)
Dropout_1	Rate : 0.4	
Flatten	None	(None,12544)
Dense	Activation : Relu Regularisation : L2, 0.00001	(None,128)
Dense	Activation : Softmax	(None, nombre classes)

Cette conception épurée (Tableau 10) réduit la complexité des calculs nécessaires pendant la classification d'images, ce qui diminue le temps requis, tout en maintenant une précision suffisante (> 95%) pour une identification précise des éléments dans le cadre de notre application de tri. Notre CNN affiche les performances les plus élevées en termes de vitesse de reconnaissance, avec un temps de 0,011 seconde par image. En comparaison, le réseau AlexNet, parmi les plus rapides disponibles, nécessite 0,017 seconde par image sur le même ordinateur et dans les mêmes conditions d'utilisation. Ces mesures de vitesse sont calculées en prenant la moyenne du temps nécessaire pour classer 100 images, sans inclure la phase de prétraitement spécifique à chaque CNN.

Tableau 10: liste des CNN étudiés avec leur nombre de paramètres et vitesse de prédiction

Nom réseau	Nombre paramètres	Temps reconnaissance image (s)
AlexNet	61 100 840	0.017
VGG Net 19	143 667 240	0.11
GoogleNet	6 624 904	0.043
ResNet	25 557 032	0.077
DenseNet 201	20 013 928	0.17
YOLO V5	7 225 885	0.029
CNN maison	1 662 596	0.011

Dans la suite de l'étude ce sera donc ce CNN maison qui sera utilisé lors du processus du tri des composants électroniques. Ce même CNN a été entraîné sur des sous-fractions de tailles de notre base de données de composants électroniques, trois CNN maisons chacun dédié à la classification des EC d'un sous-fraction ont été entraînés. L'objectif est de créer un CNN dédié à la classification de chaque fraction. Cette approche de CNN spécifique pour chaque fraction aide à simplifier la complexité du mélange de composants par rapport au flux de travail initial. Cela permet à chaque CNN d'atteindre une meilleure précision en gérant un nombre réduit de classes de composants.

3.3 RESULTATS DU TRI OPTIQUE POUR LES COMPOSANTS ELECTRONIQUES

Les performances de ces CNNs pour le tri des composants électroniques ont ensuite été évaluées lors de tests avec des composants ne faisant partie ni du jeu de données d'entraînement ni du jeu de validation ou de test, dans des conditions réelles. Ces tests permettent de valider l'architecture, la viabilité et la robustesse du procédé pour le tri optique des composants.

Ensuite, chaque CNN a été évalué sur le prototype de tri dans des conditions réelles sur un jeu de 405 EC (35 ± 11). L'analyse des matrices de confusion a fourni des informations supplémentaires sur la façon dont les composants sont classés et sur les erreurs les plus courantes commises par les CNN. Pour ce faire, nous nous sommes basés sur des mesures comme la précision et le rappel. Un indicateur riche en informations est la F-mesure [166], qui évalue l'équilibre entre précision et rappel pour chaque composant. Elle correspond ici à évaluer le fait qu'une classe de composants contient bien le plus possible de composants escomptés et ne soit pas polluée par des composants qui auraient été mal triés.

$$F - \text{mesure} = \frac{2 * \text{precision} * \text{rappel}}{\text{precision} + \text{rappel}} \quad (7)$$

$$\text{precision} = \frac{TP}{TP + FP} \quad (8)$$

$$\text{rappel} = \frac{TP}{TP + FN} \quad (9)$$

Avec TP les vrais positifs, FP les faux positifs et FN les faux négatifs.

Dans ce contexte, les composants SLCC sont apparus comme étant ceux qui sont le plus souvent mal classés, avec une F-mesure de 0,95, la plus éloignée de la valeur idéale de l'unité. Cette tendance est principalement due à la grande variabilité de leurs formes et couleurs, conduisant à de nombreux faux négatifs.

Tableau 11: Matrice de confusion pour le tri utilisant le CNN en conditions réelles sur les composants ayant une taille comprise entre 1 et 5 mm

		5-1 mm				
Prédiction \		MLCC	IC/Connecteurs	Resistances	SLCC	F-mesure
Vraie classe						
MLCC		1.0	0	0	0	0,99
IC/Connecteurs		0.02	0.96	0	0.02	0,97
Resistances		0	0	1.0	0	1,00
SLCC		0	0.05	0	0.95	0,95
Rappel		0.98	0.98	1.0	0.95	

Tableau 12 : Matrice de confusion pour le tri utilisant le CNN en conditions réelles sur les composants ayant une taille comprise entre 5 et 10 mm

Prédiction \ Vraie classe	10-5 mm					F-mesure
	AI condensateurs	IC/Connecteurs	Inductances	SLCC		
AI condensateurs	1.0	0	0	0		0,95
IC/Connecteurs	0.03	0.90	0	0.07		0,98
Inductances	0	0	0.95	0.05		0,96
SLCC	0	0	0	1.0		0,95
Rappel	0.97	1.0	1.0	0.93		

Tableau 13 : Matrice de confusion pour le tri utilisant le CNN en conditions réelles sur les composants ayant une taille comprise entre 10 et 40 mm

Prédiction \ Vraie classe	40-10 mm						F-mesure
	AI condensateurs	IC/Connecteurs	Inductances	CPU	Relay/MPC		
AI condensateurs	1.0	0	0	0	0		0,98
IC/Connecteurs	0	0.98	0	0	0.02		0,99
Inductances	0	0	1.0	0	0		1,00
CPU	0.08	0	0	0.92	0		0,96
Relay/MPC	0	0	0	0	1.0		0,98
Rappel	0.97	1.0	1.0	1.0	0.96		

Les résultats de précision sur l'ensemble des données d'entraînement et sur les composants réels mettent en évidence des écarts importants, en particulier pour les SLCC. Ces divergences proviennent de la variabilité en formes et couleurs qu'on peut retrouver dans les composants réels. Ces différences soulignent combien il est crucial de constituer un jeu de données complet pour assurer l'applicabilité à grande échelle de notre méthode de tri dans un contexte industriel.

3.4 CONCLUSION

Le tri optique présente donc une solution efficace et facile à implémenter pour le tri des composants électroniques. Le choix de la caméra, la préparation des images et le développement d'un CNN adapté avec un jeu de données d'entraînements sur mesure au processus de tri permet une classification précise et rapide des différents composants. Et ce, même dans des conditions de tri réel incluant des des EC en

mouvement sur le tapis, des orientations aléatoires des composants. Le procédé de tri optique ainsi développé permet un tri avec une précision moyenne de 97,4 % et une vitesse de 60 composants par seconde lors d'un tri en ligne, un composant après l'autre.

Ce procédé de tri présente des limites. La robustesse de cette méthode réside dans la base de données utilisée lors de l'entraînement des CNN. Toutefois, si de nouveaux composants sont introduits, leur reconnaissance sera être moins fiable, ce qui souligne l'importance d'une mise à jour régulière de la base de données dans un contexte industriel. Cette adaptabilité constitue le principal atout de cette approche sous condition d'entraîner de nouveau les CNN. De plus, l'amélioration continue de la vitesse et de la précision reste envisageable à travers l'utilisation de matériel plus performant, selon les exigences spécifiques. Ce procédé se place déjà comme à la pointe de l'état de l'art quand on le compare aux études précédentes qui permettaient de trier jusqu'à 6 catégories d'EC avec une précision de 95 % et une vitesse de 0.2 EC/s [136].

Bien que ce procédé soit efficace pour classer les composants actuels, il ne permet pas de trier en fonction de leur composition chimique. Il peut arriver que des composants similaires présentent des compositions élémentaires différentes. Par conséquent, il est essentiel de développer une méthode permettant de caractériser à la fois les composants et leur composition chimique pour répondre à cette nécessité. C'est pour cette raison qu'un procédé de tri par spectrométrie par transmission des rayons X a été développé.

4 CHAPITRE 4 : LE TRI PAR SPECTROSCOPIE MULTI-ENERGIES PAR ABSORPTION DES RAYONS-X

4.1 INTRODUCTION

Obtenir des informations précises sur la composition des composants électroniques revêt une importance capitale pour garantir un processus de tri efficace. Malgré leur similitude apparente, les composants électroniques peuvent présenter des variations significatives dans leur composition élémentaire en fonction de leurs caractéristiques électroniques, de leurs fabricants et des fluctuations des coûts des matières premières. Le tri basé sur la spectrométrie des rayons X, une technique solidement établie dans l'industrie minière pour différencier les minerais grâce à la transmission des rayons X, se présente comme une méthode prometteuse grâce à des détecteurs discriminant de 2 à 5 énergies [167], [168]. Les récentes avancées ans le développement des détecteurs de rayons X ont permis de créer un détecteur défini à la fois spatialement et en énergies. Permettant de discriminer jusqu'à 128 niveaux d'énergies entre 20 keV et 160 keV (Chapitre 2). La facilité de mise en œuvre et la rapidité d'acquisition font de cette approche une méthode propice à des applications industrielles à grande échelle.

4.2 SPECTROSCOPIE PAR RAYONS X

4.2.1 Types et sources de rayonnement

Pour mettre en œuvre le tri par spectroscopie par transmission des rayons X (XRT), il est crucial de produire les rayons X nécessaires. Pour ce faire, il existe deux méthodes principales. La première implique l'utilisation de rayonnement synchrotron, où des électrons sont accélérés dans un champ magnétique pour créer les rayons X. Cependant, cette méthode est coûteuse et nécessite d'importantes installations. La seconde méthode, plus abordable, utilise des tubes à rayons X. C'est cette approche que nous avons adoptée dans notre prototype de tri.

Le principe de fonctionnement d'un tube à rayons X repose sur la création d'électrons, leur accélération et ensuite le freinage de ces électrons sur une cible créant le rayonnement X. Dans les tubes à rayons X, la production d'électrons se fait par chauffage d'un filament (cathode) métallique par émission thermoionique. Cette émission génère un courant d'électrons (A/m^2) suivant la loi de Richardson [169] :

$$J = A_G T^2 e^{-\frac{W}{kT}} \quad (10)$$

Avec T la température du métal en kelvins, W le travail de sortie du métal en électrons-volts, k est la constante de Boltzmann et A_G la constante de Richardson. La température du filament est due à la puissance générée par l'effet Joule qui se calcule comme suit :

$$P = I^2 * R \quad (11)$$

Où I (A) est l'intensité du courant qui traverse le fil et R (Ω) sa résistance électrique. Par conséquent, la température et ainsi l'émission d'électrons par le filament dépendent directement de l'intensité du courant utilisé.

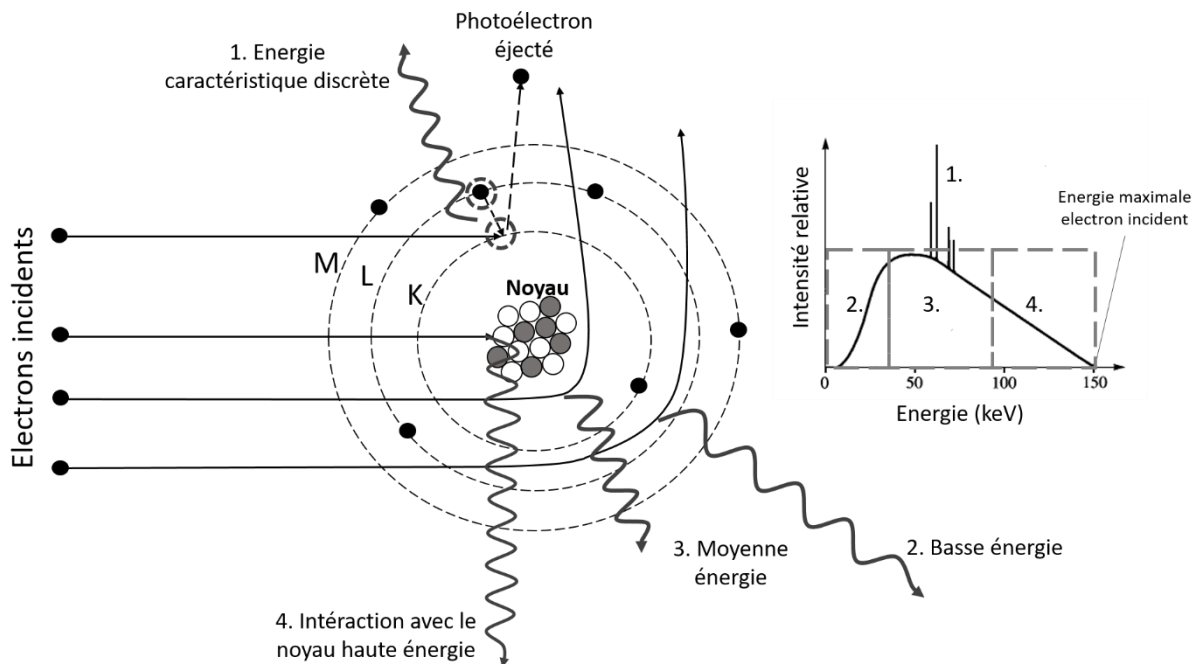


Figure 30 : Mécanismes de production des rayons-X lors de l'interaction d'électrons avec une cible et équivalence sur le spectre d'émission.

Les électrons ainsi produits sont ensuite accélérés dans une cavité sous vide grâce à la différence de potentiel entre la cathode et l'anode. Les électrons accélérés viennent ensuite frapper l'anode. Lorsque les électrons accélérés arrivent sur la cible, ils sont déviés par les champs électriques des noyaux du matériau cible et ainsi émettent un photon (Figure 30) [170]. Cette émission est appelée émission de freinage continue ou bremsstrahlung. L'énergie des photons émis dépend de l'énergie de l'électron incident et du matériau cible. L'énergie des électrons étant de E_0 (eV), les photons émis auront une longueur d'onde minimale λ_0 (nm) de :

$$\lambda_0 = \frac{hc}{E_0} = \frac{hc}{eU} \quad (12)$$

Avec $h = 6,64 \times 10^{-34}$ J.s la constante de Planck, c (m/s) la célérité de la lumière dans le vide, e la charge de l'électron et U (V) la tension entre les deux électrodes. Ce genre d'émission permet de créer un spectre continu avec des photons dont l'énergie varie de 0 eV à E_0 . Ce type d'émissions est donc généralement très utile lors de spectroscopie nécessitant une large gamme d'énergies mais peut être néfaste lorsqu'une seule énergie est recherchée.

Le tube à rayons X émet des radiations caractéristiques propres au matériau de l'anode, en plus des émissions bremsstrahlung mentionnées précédemment. Ces émissions caractéristiques sont produites lorsque les électrons transitent d'un niveau énergétique supérieur à un niveau inférieur au sein d'un atome. Le photon émis possède une énergie correspondant à la différence entre les niveaux d'énergie impliqués dans cette transition. Ce mode d'émission est spécifique à chaque atome, car il est déterminé par les niveaux d'énergie des atomes excités (Figure 30). Ces émissions caractéristiques présentent des niveaux énergétiques distincts, ce qui peut poser des problèmes de précision en spectroscopie si cette dernière exige une plage étendue d'énergies pour un fonctionnement optimal. De plus, étant spécifiques au matériau constituant l'anode, elles ont le potentiel de causer des interférences si elles sont détectées conjointement avec les émissions provenant des matériaux à analyser au cours de la spectrométrie. C'est pourquoi ces émissions caractéristiques sont souvent filtrées à la sortie des tubes à rayons X.

Le choix du générateur à utiliser dans notre étude repose sur les spécificités de la XAS multi-énergies utilisée. Cette méthode nécessite l'émission d'un large spectre continu de rayons X compatible avec la plage de détection. Comme expliqué en détail dans le Chapitre 2, le détecteur est conçu pour capturer des rayonnements dans une plage d'énergies s'étendant de 20 keV à 160 keV. Afin de garantir une correspondance parfaite entre les capacités du détecteur et les énergies de photons générées, nous avons sélectionné un générateur approprié.

Le générateur retenu est le tube à rayons X VJX 124-IXS160BP200P124, qui offre une puissance maximale de 200 W et peut générer des photons avec des énergies allant jusqu'à 160 keV. Cette plage d'énergies inclut intégralement celles détectables par notre équipement de détection (20 keV à 160 keV). Le générateur peut être ajusté en termes de tension (ce qui influence l'énergie maximale des photons émis) dans une gamme de 80 kV à 160 kV. De plus, il peut être piloté en intensité, ce qui permet de contrôler le flux d'électrons produits, comme expliqué dans l'équation 1. Cette flexibilité de pilotage en tension et en intensité nous permet d'optimiser les conditions d'expérimentation pour obtenir les données les plus précises et informatives possibles lors de nos mesures MEXRT.

4.2.2 Transmission des rayons X

La spectroscopie par transmission des rayons X permet d'accéder à la composition interne de matériaux. En effet, lorsque les photons d'un rayonnement X traversent un matériau une partie d'entre eux est absorbée. Cette absorption dépend de la composition élémentaire du matériau et l'étude des photons transmis par rapport aux photons absorbés permet de remonter à la composition du matériau. Les matériaux traversés par un rayonnement X les transmettent suivant la formule de transmittance suivante [171] :

$$T(E) = \frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\frac{\mu(E)}{\rho}d} \quad (13)$$

Où E est l'énergie des photons incidents, I (W/m^2) l'intensité du flux de photons transmis, I_0 (W/m^2) l'intensité du flux de photons émis, ρ (kg/m^3) la densité du matériau, d (cm) l'épaisseur du matériau et μ (cm^{-1}) le coefficient d'atténuation linéique du matériau.

Le coefficient d'absorption est propre à chaque élément et peut se définir de la façon suivante [171]:

$$\frac{\mu}{\rho} = \sigma_{tot}/uA \quad (14)$$

Où σ_{tot} (cm^2) représente la section efficace totale de l'atome pour l'interaction avec les photons, $u = 6,022 * 10^{23} mol^{-1}$ l'unité de masse atomique et A (kg) la masse atomique de l'atome étudié. σ_{tot} peut être décomposé en plusieurs parties dépendantes des différents types d'interactions des photons avec l'atome [172].

$$\sigma_{tot} = \sigma_{coh} + \sigma_{incoh} + \sigma_{pe} + \sigma_{pair} + \sigma_{trip} + \sigma_{ph.n} \quad (15)$$

Avec les section σ_{coh} de diffusions cohérentes (Rayleigh), σ_{incoh} de diffusions incohérentes (Compton), σ_{pe} l'effet photoélectrique, σ_{pair} pour la production de pair positron-électrons, σ_{trip} pour la production de triplet positron-électrons-électrons et $\sigma_{ph.n}$ la section photo nucléaire (Figure 31).

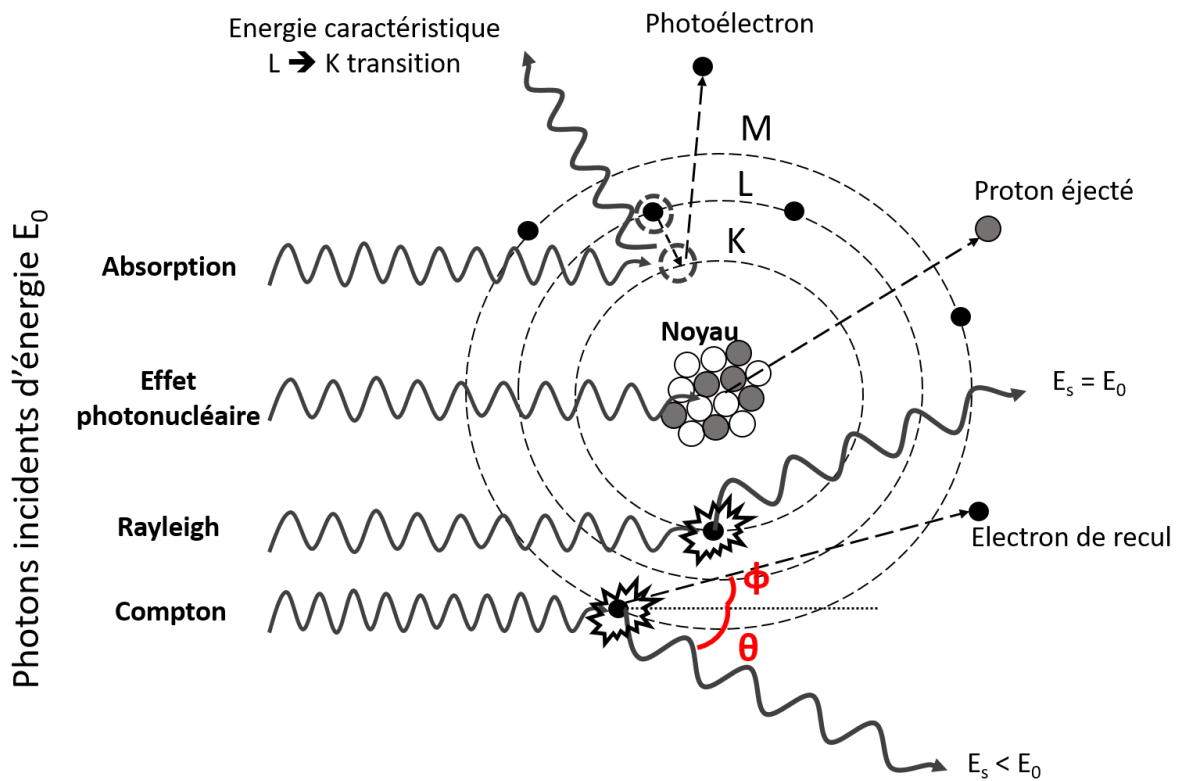


Figure 31 : Mécanismes d'atténuation des rayons X lors de l'interaction avec un matériau.

L'effet photoélectrique correspond à l'expulsion d'un photoélectron lorsqu'un photon d'énergie supérieure à l'énergie d'ionisation entre en contact avec un électron. L'énergie du photoélectron alors émis est égale à celle du photon incident moins l'énergie d'ionisation. Un électron d'une couche supérieure vient alors combler le trou laissé par le photoélectron et émet un photon d'énergie correspondant à la différence d'énergie entre les deux niveaux.

La diffusion cohérente de type Rayleigh se manifeste par la déviation d'une onde suite à son interaction avec une particule dont la dimension est considérablement plus petite que sa longueur d'onde. Cette interaction s'effectue sans changement de l'énergie de l'onde. Cette forme particulière de diffusion est qualifiée d'élastique, ce qui signifie que l'énergie du photon diffusé reste inchangée par rapport à celle du photon incident. Lorsque l'énergie du photon est très inférieure à l'énergie de liaison de l'électron, ce photon transmet son énergie à l'électron associé, induisant ainsi une oscillation en résonance forcée. Cet électron émet alors un photon dans une direction différente tout en conservant inchangée son énergie initiale. Ce mode de diffusion demeure significatif jusqu'à une énergie d'environ 20 keV [173], c'est pourquoi il ne sera pas considéré dans notre étude.

La diffusion incohérente de type Compton correspond [174], à la déviation d'un photon par un électron lié à un atome mais impliquant un changement d'énergie. Lors de son

interaction avec un électron, le photon incident transmet alors une partie de son énergie à l'électron et change de direction avec un angle θ . La relation entre le changement de longueur d'onde et l'angle de diffusion du photon peut être calculée comme suit :

$$\Delta\lambda = \frac{4\hbar\pi}{m_e c} \sin^2 \frac{\theta}{2} \quad (16)$$

Avec $\Delta\lambda$ la différence de longueur d'onde du photon, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ la constante de Plank réduite avec $h = 6,63 * 10^{-34}$ J.s, m_e (kg) la masse de l'électron et c la célérité de la lumière dans le vide. Cette diffusion incohérente joue elle un rôle très important.

La production de paires électron-positron et triplets intervient lorsqu'un photon entre en collision avec une particule avec une énergie supérieure à deux fois celle de la particule au repos. Pour un électron il faut une énergie d'au moins 1,022 MeV. Le photon est alors complètement absorbé et une paire électron-positron neutre est créée. Aucun photon dans notre étude n'atteint cette énergie ainsi la création de couples électrons-positrons ou de triplets n'est pas pris en compte.

Lorsqu'un noyau atomique absorbe un photon (absorption photonucléaire), cela conduit généralement à l'éjection d'un ou plusieurs neutrons et/ou protons. Cependant, il est important de noter que cette interaction ne représente qu'une petite fraction, généralement entre 5 % et 10 %, de la section efficace totale de l'interaction photonique avec l'atome. De plus, cette contribution se situe principalement dans une plage d'énergie relativement restreinte, généralement entre 5 MeV et 40 MeV [175]–[177]. Pour cette raison, dans le cadre de notre étude, nous ne prenons pas en compte l'absorption photonucléaire.

Dans les études théoriques et simulations, seuls les phénomènes de diffusion Compton et photoélectrique sont pris en compte. Les autres méthodes de diffusion ne jouant pas de rôle important aux énergies de travail (20 keV à 160 keV) elles ne sont pas considérées dans cette étude. Ces phénomènes dépendant de la nature de l'élément traversé par les rayons-X, ils jouent un rôle primordial dans la caractérisation par spectroscopie par absorption des rayons-X.

4.2.3 Caractérisation par spectroscopie par absorption des rayons-X

Lorsque l'énergie d'un photon incident correspond à l'énergie de transition d'un électron depuis un niveau du cœur de l'atome vers un niveau supérieur, un seuil d'absorption est observé, et l'électron est éjecté [178]. Ces seuils prennent le nom de la couche électronique à laquelle ils sont liés (K, L ou M) et sont souvent appelés en anglais K-edge (L-edge ou M-edge). Ces seuils sont spécifiques à l'espèce atomique, leur étude permet donc de différencier des éléments. Mais on peut aussi étudier

l'environnement de l'atome si l'on utilise un détecteur assez précis en énergie [179].

Une fois éjecté, l'électron peut être diffusé par les atomes voisins, ce qui peut entraîner des phénomènes de diffusion multiple ou simple, en fonction de son énergie. Cette diffusion crée des oscillations dites de Kronig dans le spectre d'absorption. Cette région du spectre est appelée XANES (Spectroscopie d'Absorption des Rayons-X à Proximité du Seuil) [180].

À des énergies plus élevées, la diffusion simple prédomine, et l'analyse du spectre fournit des informations sur les distances interatomiques, ce qui constitue la région de l'EXAFS (Spectroscopie d'Absorption des Rayons-X Étendue en Énergie). Ces techniques d'étude d'absorption des rayons X offrent une analyse détaillée de la structure atomique des matériaux et des espèces qui les composent (Figure 32).

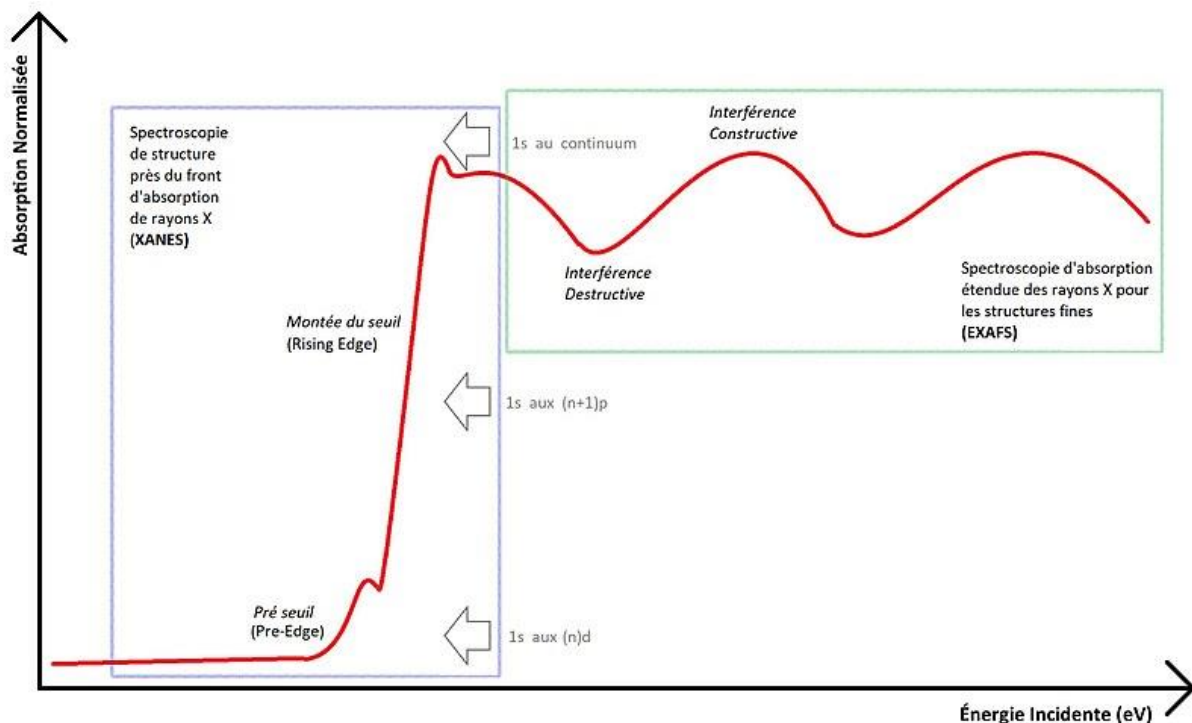


Figure 32 : Les régions principales d'un spectre XAS. Reproduit de <https://fr.wikipedia.org/> sous licence CC BY-SA 4.0 Deed par Ranotila.

La résolution maximale de notre détecteur étant de 1.1 keV comme présenté dans le chapitre 2, les seules valeurs mesurables par notre prototype sont les énergies des seuils d'absorption k. La résolution nécessaire pour l'étude des zones XANES et EXAFS se faisant avec une précision de quelques eV n'étant pas possible. Néanmoins, les seuils k d'absorption permettent de différencier les éléments les uns des autres de par leur unicité (Figure 33) [181].

Elément K-edge (eV)																	
H																	He
13,6																	24,6
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
54,8	111,0											188,0	283,8	401,6	532,0	685,4	866,9
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
1072,1	1305,0											1559,6	1838,9	2145,5	2472,0	2822,4	3202,9
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
3607,4	4038,1	4492,8	4966,4	5465,1	5989,2	6539,0	7112,0	7708,9	8332,8	8978,9	9658,6	10367,1	11103,1	11866,7	12657,8	13473,7	14325,6
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
15199,7	16104,6	17038,4	17997,6	18985,6	19999,5	21044,0	22117,2	23219,9	24350,3	25514,0	26711,2	27939,9	29200,1	30491,2	31813,8	33169,4	34561,4
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
35984,6	37440,6		65350,8	67416,4	69525,0	71676,4	73870,8	76111,0	78394,8	80724,9	83102,3	85530,4	88004,5	90525,9	93105,0	95729,9	98404,0
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
101137,0	103921,9		NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA

*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	38924,6	40443,0	41990,6	43568,9	45184,0	46834,2	48519,0	50239,1	51995,7	53788,5	55617,7	57485,5	59389,6	61332,3	63313,8
**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	106755,3	109650,9	112601,4	115606,1	118678,0	121818,0	125027,0	128200,0	131590,0	135960,0	139490,0	143090,0	146780,0	150540,0	154380,0

Figure 33 : Tableau périodique des éléments avec leur seuils k correspondants.

4.2.4 Détection des rayons-X

Il existe diverses approches pour la caractérisation par rayons-X, toutes partageant la nécessité d'un générateur de rayons X et d'un système de détection pour quantifier les photons une fois qu'ils ont interagi avec le matériau à caractériser. Ces méthodes, qui ont évolué depuis leurs premières applications en imagerie médicale, où l'on utilisait des détecteurs non discriminants en termes d'énergie tels que les films photographiques et les écrans fluorescents mais pas capables de discriminer les photons en fonction de leur énergie. Parmi ces détecteurs permettant d'avoir une résolution en énergie, on trouve les compteurs proportionnels à gaz [182], les scintillateurs [183] et les détecteurs à semi-conducteur [184]. Plus récemment, de nouveaux types de détecteurs alliant résolution spatiale et spectrale [185], [186]. Ces nouveaux types de détecteurs sont basés sur des semi-conducteurs comme le CdTe. C'est le cas du détecteur utilisé dans cette étude. Ces technologies de détection offrent plusieurs avantages significatifs, notamment leur non-destructivité et leur capacité à fournir des informations détaillées sur la composition chimique et la structure des matériaux. Dans le domaine de la spectroscopie par rayons-X, quatre principales approches sont couramment utilisées : l'absorption des rayons-X (XAS), l'émission des rayons-X (XES), la fluorescence des rayons-X (XRF) et la diffraction des rayons-X (XRD). Ces techniques jouent un rôle essentiel dans la caractérisation avancée des matériaux. Mais parmi ces méthodes peu permettent de caractériser rapidement et sur toute sa longueur un matériau.

4.2.4.1 Présentation du détecteur et principe

Le détecteur utilisé lors de cette étude est basé sur une technologie de semi-conducteur au CdTe. Cette technologie développée dans le courant des années 1990 est maintenant une brique essentielle dans la détection de rayons-X [187]. Comme pour un détecteur de lumière visible, les détecteurs de rayons-X absorbent les photons et des paires électron-trou sont formées dans le semi-conducteur. Le semi-conducteur

est soumis à un champ électrique qui va faire migrer l'électron, la quantité d'électrons va ensuite être mesurée pour déterminer le nombre de photons captés.

La résolution énergétique d'un détecteur de rayons-X basé sur le CdTe est déterminée par les propriétés intrinsèques du matériau, telles que l'énergie de la bande interdite et le produit mobilité-durée de vie des porteurs de charge dans le matériau. Pour chaque photon absorbé à une énergie spécifique un certain nombre de paires électron-trou sont produites à une énergie correspondante (moyennant les pertes par diffusion ou autre). L'énergie des paires est alors mesurée et permet de remonter à celle du photon incident. La résolution énergétique est définie comme la largeur totale à mi-maximum (FWHM) du pic photoélectrique dans le spectre d'énergie du détecteur. La FWHM est une mesure de l'étalement du pic photonique. La résolution énergétique peut ensuite être améliorée en optimisant l'épaisseur et la concentration de dopage du matériau CdTe, ainsi qu'en minimisant le bruit électronique dans le circuit de lecture [126], [188]. La résolution en énergie et la vitesse d'acquisition de larges flux de photons sont des caractéristiques clés des détecteurs résolus en énergie. Ces propriétés permettent aux détecteurs de mesurer avec précision l'énergie de nombreux photons incidents sur le détecteur et de fournir des informations sur la distribution en énergie des photons. Ce qui en fait un outil parfait pour la XAS et des applications à visées industrielles demandant des cadences de caractérisation élevées.

Ces types de détecteurs offrent plusieurs avantages pour notre application. Grâce à son numéro atomique élevé et une densité élevée, le CdTe permet une efficacité quantique élevée pour des photons ayant une énergie inférieure à 180 keV même pour de faibles épaisseurs (< 3 mm). De plus, la résolution en énergie de ce type de détecteur est supérieure à celles des scintillateurs jusqu'alors utilisés. Cette technologie permet également de réduire la taille des détecteurs et de l'électronique associée, ouvrant ainsi la voie à des appareils plus compacts et à une meilleure résolution spatiale grâce à la création de pixels de plus petite taille [187].

Après plusieurs années de développement au sein du CEA-Leti [188], le détecteur que nous utilisons a vu le jour et est maintenant commercialisé sous licence par Detection Technology. Le détecteur ME100 est constitué d'une ligne de 128 pixels, chacun mesurant 0.8 mm de côté et fabriqué en CdTe avec une épaisseur de 3 mm. La ligne de pixel mesure donc 10 cm. Il a la capacité de détecter les photons et de discriminer leurs énergies grâce à 128 canaux d'énergie répartis entre 20 keV et 160 keV. Ce dispositif permet ainsi, en empilant les lignes de pixels, de reconstruire des images de matériaux en utilisant la transmission de rayons-X, tout en conservant la capacité de discrimination des énergies des photons [189]. Ces images sont alors appelées images hyperspectrales, c'est-à-dire qu'elles contiennent à la fois des informations spatiales mais chaque pixel contient aussi les informations spectrales correspondantes au matériau. Cette plage de détection permet de détecter les seuils d'absorption k des

éléments ayant un numéro atomique supérieur au Technétium (seuil $k = 21,04$ keV).

Ces détecteurs ont trouvé des applications dans plusieurs domaines comme la sécurité [188], le médical [190] ou encore la caractérisation de matériaux [191]. La caractérisation de matériaux par XAS grâce aux détecteurs résolus en énergies permettent en particulier la classification ou le tri de matériaux de de façon simple et rapide, tout en fournissant des informations détaillées sur la composition chimique des échantillons. À une échelle moins poussée, avec seulement quelques niveaux d'énergie, cette technique est déjà utilisée dans l'industrie minière, par exemple, pour différencier les matériaux en temps réel, améliorant ainsi les processus d'extractions des minerais [167]. L'utilisation de détecteurs bi-énergie permet de détecter un élément dans un matériaux grâce à l'identification de son seuil k . Cette méthode de caractérisation fonctionne pour l'identification d'un élément par son seuil k ou par la transmittance du matériaux mais ne permet pas de déterminer plusieurs seuils k ou des information plus complexes pour des mixtures. C'est le cas des EC contenant des mixtures complexes d'éléments. De plus les différents EC ne contiennent pas les mêmes éléments et un tri bi-énergie ne suffirait pas les différencier. C'est dans ce contexte que le détecteur multi-energies a été intégré à notre procédé de tri.

4.2.4.2 *Intégration du détecteur sur le prototype*

Le détecteur ME100 de chez Detection Technologie utilisé dans le procédé est installé dans un blindage présenté dans le Chapitre 2. Les dimensions de ce blindage et la géométrie du prototype imposent la distance entre le générateur et le détecteur : la distance générateur-objet est de 20 cm et la distance générateur-détecteur est de 30 cm soit un grossissement de 1,5. Cette grandeur étant fixée, afin d'éviter une saturation du détecteur ce qui nuirait aux mesure, il est nécessaire de réguler le flux de photons incidents en jouant sur le flux émis.

La sélection de l'énergie maximale des photons du générateur à 100 keV est motivée par la présence du k -edge des éléments étudiés, qui se situe entièrement en dessous de cette valeur. Cette approche vise à minimiser le nombre de photons ayant une énergie supérieure, réduisant ainsi le risque de diffusion indésirable pouvant interférer avec les mesures. Le flux de photons est régulé en fonction de l'intensité du tube, avec une saturation du détecteur fixée à $5 \cdot 10^6$ coups/s/pix et une linéarité de 86 % à $2 \cdot 10^6$ coups/s/pix. Dans le contexte de la géométrie imposée par le prototype, une tension de 100 kV et un courant de 0.3 mA ont été choisis. En effet, cette configuration positionne le flux incident à la limite de la saturation, assurant que tous les flux absorbés par les objets ne dépassent pas la saturation. Cette décision garantit une exploitation maximale du flux tout en maintenant la linéarité du détecteur dans une plage optimale.

4.3 IMAGES HYPERSPECTRALES

Les images hyperspectrales (HSI) peuvent être définies comme étant des images d'une scène prise à un grand nombre de longueurs d'ondes différentes. Elles sont souvent représentées sous forme tridimensionnelle comme un empilement de la même scène aux différentes longueurs d'onde. On peut extraire de chaque pixel un spectre. Ces images renferment donc des informations à la fois spatiales et spectrales sur la scène étudiée.

4.3.1 Définitions

Les HSI ont vu le jour dans les années 1980 grâce au développement du détecteur Airborne Imaging Spectrometer (AIS) par la NASA, suivi par l'Airborne Visible/Infrared Imaging Spectrometer (AVIRIS) [192]. Ces systèmes ont ouvert la voie à la création de HSI dans le proche infrarouge pour l'étude de vastes régions de la Terre. Depuis lors, l'imagerie hyperspectrale a connu un essor considérable et est désormais largement utilisée dans divers domaines.

Aujourd'hui, l'imagerie hyperspectrale a des applications diversifiées, notamment dans l'étude des sols, où elle permet de caractériser la composition des sols et de surveiller les changements environnementaux, ainsi qu'en astrophysique, où elle est utilisée pour l'observation des objets célestes et l'analyse de leur spectre lumineux souvent dans l'infrarouge [193]. Dans le domaine biomédical, les HSI sont devenues un outil précieux pour la détection et la caractérisation de maladies, ouvrant la voie à des avancées significatives en médecine et en recherche médicale [194]. Plus récemment, l'imagerie hyperspectrale a également trouvé des applications prometteuses dans le recyclage, en particulier dans le recyclage des déchets électroniques, où elle peut contribuer à l'identification et à la séparation efficace des matériaux [191].

Ces HSI peuvent être acquises sur une large gamme de longueurs d'onde, en fonction des éléments étudiés et des applications visées. Le domaine de longueurs d'onde couvre une vaste plage, allant de l'infrarouge [195] jusqu'aux rayons-X [196], en passant par le visible et les ultraviolets [197]. Comme pour les images classiques, les HSI sont définies par leur résolution spatiale, qui correspond à la plus petite taille d'un objet discernable et est influencée par la taille des pixels du détecteur. Dans le cas du détecteur ME100 utilisé la résolution spatiale est de 0.8 mm et avec le grossissement artificiel de 1,5 la taille minimale détectable est de 0,53 mm. Mais aussi par leur résolution spectrale, déterminée par le nombre de bandes spectrales et leur espacement sur la gamme du spectre électromagnétique [198].

4.3.2 Informations utiles pour le tri

Les HSI combinent des informations spatiales couplées à des données spectrales. Cela

signifie qu'elles peuvent fournir des informations sur les objets en fonction de leurs formes mais elles vont plus loin en incorporant des informations spectrales propres à la composition de l'objet étudié. Par exemple, dans le cadre d'imagerie de la terre par satellite en infrarouge, les surfaces terrestres réfléchissent la lumière d'une manière qui leur est propre, créant ainsi des signatures spectrales distinctes pour chaque type de surface [199]. Cette caractéristique unique permet d'obtenir des informations supplémentaires sur la composition des différents objets qui composent l'image. Dans le cadre du tri des déchets électroniques, ces informations peuvent permettre de discerner des composants ayant une apparence similaire mais des compositions différentes [89], [118], [195].

4.3.3 Etat de l'art dans la classification de matériaux par HSI

Il existe plusieurs méthodes de classification pour les HSI, chacune opérant à différents niveaux de détail. La première étape de classification vise à analyser les spectres de chaque pixel de l'image pour extraire des informations sur la composition élémentaire. Plusieurs approches classiques sont couramment utilisées à cet effet, notamment la dérivation des spectres, qui permet de détecter des pics ou des signatures spectrales spécifiques à certains éléments chimiques [200], [201]. Une autre approche consiste à utiliser la transformée en ondelettes, une technique qui décompose le spectre en ondelettes de différentes amplitudes et fréquences. Cette méthode permet d'identifier des caractéristiques spectrales liées aux propriétés physiques et chimiques des matériaux [202].

En outre, certaines méthodes reposent sur le démixage des spectres pour déterminer leur composition chimique. Parmi les méthodes couramment utilisées, on trouve la décomposition et l'analyse en composantes principales (PCA) ainsi que les régressions partielles des moindres carrés [203]. La PCA vise à trouver une base dans laquelle les spectres sont décorrélés et dont les premiers termes sont les plus importants en terme de quantité d'information. Pour ce faire, on prend la matrice des spectres $X \in \mathbb{R}^{n \times p}$ avec n le nombre des spectres et p la taille des spectres. La détermination des composantes principales commence par le calcul de la matrice des covariances des n spectres :

$$D = \begin{bmatrix} cov(X_1, X_1) & \dots & cov(X_1, X_n) \\ \dots & \dots & \dots \\ cov(X_n, X_1) & \dots & cov(X_n, X_n) \end{bmatrix} \quad (17)$$

On calcule ensuite les valeurs propres et les vecteurs propres de cette matrice. Ces valeurs propres et vecteurs propres correspondent par ordre décroissant aux vecteurs sur lesquels la projection des vecteurs de la base de données (spectres) présentent la plus grande variance. Cela signifie qu'en projection selon ce vecteur on garde une plus

grande diversité d'information des spectres initiaux. Il suffit ensuite de projeter la matrice des spectres initiaux sur une base tronquée des L premiers vecteurs propres W_L pour extraire les L premières composantes principales des spectres. La matrice tronquée T_L correspond alors à une projection décorrélée des vecteurs initiaux dans la nouvelle base suivant les vecteurs gardant le plus d'information [204].

$$T_L = XW_L \quad (18)$$

Ces méthodes, bien qu'elles puissent offrir une grande précision dans l'analyse spectrale et la caractérisation élémentaire des pixels, peuvent parfois être fastidieuses et ne pas toujours fournir des informations essentielles pour la classification globale des objets. Dans le cadre de l'analyse spectrale il est aussi possible d'éviter les analyses fastidieuses en utilisant des méthodes de décomposition des spectres sur une base de vecteurs de composés de référence connues. La méthode Spectral Angle Mapper (SAM) est un exemple de cette approche. Elle consiste à décomposer les spectres en une base de vecteurs correspondant à des spectres de référence. Les spectres de chaque pixel sont ensuite comparés aux spectres de la base en calculant l'angle entre les deux dans un espace préhilbertien de dimension égale à la taille du spectre. Les spectres ayant un angle plus faible sont considérés comme plus similaires. Cette méthode est souvent utilisée pour identifier différentes régions ou matériaux dans un cube de données hyperspectrales [205].

Pour faciliter la classification et réussir à classer des spectres plus complexes et de façon plus fine des méthodes d'apprentissage automatique ont été introduites. C'est le cas de plusieurs méthodes déjà utilisées dans des domaines de caractérisation de spectres ou de matériaux, les principales méthodes utilisées pour la classification de HSI étant : la recherche de plus proches voisins (nearest neighbours NN), les réseaux de neurones (RNN, CNN), random forest /decision tree, support vector machine SVM [206], [207].

Ces méthodes d'apprentissages peuvent être divisées en deux catégories : les méthodes par apprentissage supervisé ou non. L'apprentissage supervisé se fait en entraînant préalablement l'algorithme sur une base de données et cherchant à classer les nouveaux spectres dans les catégories prédéfinies. De cette façon, il est ainsi possible de remonter à des compositions élémentaires connues. C'est le cas par exemple des réseaux de neurones comme on l'a vu dans la partie précédente à propos de la classification d'images. Le même type d'algorithmes peut être utilisé pour la classification de spectres. Dans les dernières années, les CNN ont été les réseaux de neurones les plus utilisés pour la classification d'HSI [207]. Ils sont utilisés pour classer les spectres au niveau spectral grâce à des CNN à une dimension ou en ajoutant des composantes spatiales [208] avec des CNN 2D ou 3D permettant de remettre les spectres de chaque pixel dans leur contexte [209]. Ces algorithmes peuvent se montrer très puissants pour la classification de données complexes par leur propension à créer

des liens entre les différentes parties des données. Mais cela vient avec l'inconvénient de nécessiter une grande puissance de calcul.

Les réseaux de neurones récurrents (RNN), sont un autre type d'algorithmes de classification par apprentissage supervisé qui sont très en vogue dans la classification des spectres des HSI. En effet de par leur design les RNN permettent de prendre en compte les relations entre les différents points des spectres à plus longue distance que les CNN. Leur architecture se base sur des neurones artificiels mais sont agencés différemment des CNN. En effet, les RNN disposent d'une boucle de rétroaction qui permet d'utiliser la sortie précédente comme entrée pour le calcul suivant. Cette boucle de rétroaction permet aux RNN de prendre en compte les informations contextuelles dans les données séquentielles comme les spectres [210] (Figure 34). Mais ces algorithmes sont souvent lents car ils traitent l'information de façon séquentielle.

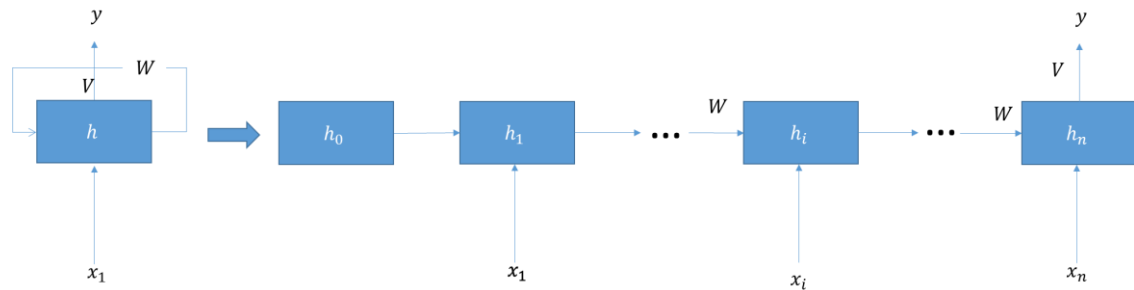


Figure 34 : Vue schématique d'un RNN pour une sortie unique y , avec pour entrée un vecteur $X \in \mathbb{R}^n$.

Une autre méthode largement adoptée est celle des k plus proches voisins (k nearest neighbours KNN) [211], qui vise à classifier les vecteurs (dans notre cas, les spectres) de manière non paramétrique, c'est-à-dire sans faire d'hypothèses sur la fonction qui associe chaque vecteur d'entrée à une classe. Cette approche repose sur une idée simple : stocker les vecteurs et leurs étiquettes dans un espace multidimensionnel. Une fois que le modèle KNN est entraîné, la classification d'un vecteur consiste à lui attribuer la classe majoritaire parmi les k plus proches voisins de ce vecteur, en utilisant généralement la distance euclidienne pour mesurer la proximité entre les vecteurs. L'algorithme KNN se caractérise par sa simplicité et son faible besoin en termes d'entraînement, car il ne nécessite que le stockage des données d'apprentissage. Cependant, il présente certaines limites importantes. En particulier, dans le cas de classes déséquilibrées, il peut être difficile d'attribuer la classe correcte à un vecteur si trop peu de voisins de la bonne classe sont présents à proximité. De plus, en haute dimension, l'utilisation de la distance euclidienne peut ne pas être appropriée, car la séparation entre les classes peut dépendre davantage d'une dimension spécifique que de la distance totale entre les points. Ces limitations nécessitent une réflexion sur l'adéquation de l'algorithme KNN en fonction des caractéristiques spécifiques du problème à résoudre.

Un autre algorithme souvent utilisé dans la classification de spectres pour les HSI est la méthode de la forêt d'arbres décisionnels (random forest) [212]–[214], qui consiste en le regroupement de plusieurs arbres décisionnels, fonctionne en utilisant les prédictions de chacun des arbres qui la composent. Chaque arbre dans la forêt génère sa propre prédiction. Chaque arbre est entraîné séparément. Les arbres décisionnels sont entraînés suivant une méthode d'apprentissage supervisé. Cette entraînement fonctionne en une succession de divisions de l'ensemble initial, chaque division prend place à un nœud et se base sur une condition jusqu'à un nœud terminal qui définit la classe des objets présents à ce niveau. On utilise en général l'algorithme classification regression tree (CART) [215] qui se base sur un arbre binaire, c'est-à-dire que chaque nœud non terminal possède deux issues. Chaque nœud cherche la meilleure division en optimisant un critère dans les sous-ensembles. Deux critères principaux sont utilisés, le premier est l'entropie de Shannon définie comme suit :

$$H = - \sum_{i=1}^n p_i \log(p_i) \quad (19)$$

avec p_i la probabilité de la classe i , L'autre critère d'optimisation est l'indice de diversité de Gini :

$$G = 1 - \sum_{i=1}^n p_i^2 \quad (20)$$

L'algorithme reproduit ce processus pour chaque sous-ensemble jusqu'à ce que le critère d'arrêt soit atteint, une profondeur maximale de l'arbre ou un nombre minimal d'objets par nœud. Dans une forêt d'arbres, les arbres sont en général entraînés sur des ensembles légèrement différents et ensuite la prédiction de la forêt est un vote majoritaire des arbres. Les random forest ont l'avantage d'éviter le sur apprentissage par contre à cause de la grande quantité d'arbres nécessaires, c'est un algorithme qui nécessite de la puissance de calcul.

Parmi les algorithmes de classification fonctionnant par apprentissage supervisé, la machine à vecteurs de support ou support vector machine (SVM), est l'un des algorithmes les plus utilisés pour la classification d'images hyperspectrales [207]. L'idée principale d'un SVM est de créer des hyperplans dans l'espace des vecteurs à classer [216]. Ces hyperplans, définis comme des frontières de décision, visent à séparer les différentes classes d'objets dans l'espace en maximisant la marge entre les points les plus proches de chaque hyperplan. Dans le cas le plus simple des classificateurs linéaires, on cherche à placer les objets d'un côté ou l'autre de l'hyperplan par la formule suivante : $h(x) = w^T x + w_0$ avec $x \in \mathbb{R}^N$ le vecteur d'entrée et $w \in \mathbb{R}^N$ un vecteur poids. Un vecteur x est alors de classe 1 si $h(x) \geq 0$ et de classe -1 sinon. L'apprentissage de cet algorithme vise donc à apprendre les poids de la fonction h afin que chaque vecteur

de l'ensemble d'apprentissage soit du bon côté de l'hyperplan en fonction de son label. Le SVM peut aussi s'étendre à des données non linéairement séparables en changeant la forme de l'hyperplan. C'est pour ces raisons que les SVM sont des algorithmes très utilisés dans les problèmes non-linéaires ou de haute dimensionnalités ce qui est le cas dans les HSI.

L'apprentissage peut également être non supervisé, les pixels similaires sont alors regroupés en catégories ayant des propriétés similaires même si ces catégories peuvent ne pas avoir de signification physique réelle. Un exemple d'algorithme de classification non-supervisé souvent utilisé pour le mapping des HSI est la méthode de partitionnement en k-moyennes (k-means clustering) [217], [218]. L'objectif de cette méthode est de diviser un ensemble d'objets en k groupes de manière à minimiser la distance entre les points du groupe et leur barycentre respectif.

$$\arg \min_S \sum_{i=1}^k \sum_{x_j \in S_i} \|x_j - \mu_i\|^2 \quad (21)$$

Avec μ_i le barycentre du groupe S_i .

Pour ce faire, on commence par initialiser k points (au hasard par exemple) comme étant les positions moyennes des partitions (m_1^i, \dots, m_k^i). Et à chaque itération on affecte aux objets les plus proches de ces points moyens la classe de celui-ci.

$$U_j^t = \{x_p : \|x_p - m_j^t\| \leq \|x_p - m_{j^*}^{t-1}\|, \forall j^* = 1, \dots, k\} \quad (22)$$

Enfin on calcule la nouvelle moyenne de chaque groupe.

$$m_j^{t+1} = \frac{1}{|U_j^t|} \sum_{x_j \in S_i} x_j \quad (23)$$

Dans le cadre du mapping des HSI, le k-means clustering permet de segmenter les images en groupes de pixels ayant des spectres similaires. Cependant il peut être difficile de choisir correctement le nombre de clusters nécessaires à la bonne représentation d'une image donnée et de plus ces types de mapping ne prennent pas en compte les relations spatiales entre les pixels [219].

Ces méthodes ont le potentiel de se compléter mutuellement et de fonctionner en synergie. L'orientation actuelle de la recherche se concentre particulièrement sur l'optimisation et la complémentarité des diverses techniques d'analyse. Par exemple, une approche efficace consiste à effectuer une première cartographie de l'image sans

considérer le contexte spatial, puis à utiliser un CNN 2D pour enrichir la classification en incorporant des informations spatiales [220]. Pour aller plus loin de nouveaux algorithmes combinant deux méthodes comme les quasi-récurrent neural networks (QRNN) combinant les RNN et des couches convolutives permettent de meilleures performances de précision et de vitesse [221]. Ces réseaux de neurones tirent parti des atouts des RNN pour le traitement de données séquentielles mais en ajoutant des couches convolutives remplaçant les opérations récursives sur chaque élément de l'entrée. Ces convolutions permettent ainsi de limiter les opérations séquentielles et accélérer les algorithmes.

L'ensemble de ces méthodes trouve principalement son développement dans le domaine de la télédétection et de l'imagerie satellite. Par conséquent, la majeure partie de ces recherches vise à classifier des pixels dans un contexte spécifique, plutôt qu'à déterminer la catégorie d'une image complète. Cette tendance persiste même lorsque ces méthodes sont adaptées à des applications telles que le tri des déchets électroniques [119]. Cependant, de nouveaux besoins émergent pour le traitement d'images 3D ou hyperspectrales dans leur intégralité, plutôt que de se limiter à une classification pixel par pixel. Cette évolution est particulièrement cruciale dans des domaines tels que la médecine, où des images 3D et hyperspectrales sont de plus en plus utilisées pour des diagnostics et des analyses avancées. Il est intéressant de noter que, malgré ces nouvelles nécessités, peu d'études ont été consacrées à cette approche globale, et celles qui existent se limitent souvent à des applications de base comme des 3DCNN [149], principalement dans le domaine de l'imagerie médicale.

4.4 CLASSIFICATION DES HSI POUR LE TRI DES COMPOSANTS ELECTRONIQUES

Parmi les méthodes utilisées dans l'état de l'art le choix dans notre étude s'est porté vers les méthodes les plus rapides et permettant de classifier les images entières. En effet, les HSI contiennent beaucoup d'informations mais sont aussi très lourdes et leur traitement peut prendre du temps. C'est un problème dans une optique de tri à l'échelle industrielle. Il est donc nécessaire de limiter les opérations inutiles et un traitement trop lourd. Pour cette raison nous avons évité les solutions se basant sur le mapping des HSI demandant un traitement de chaque spectre individuellement.

4.4.1 Prétraitement des HSI

La quantité considérable d'informations contenues dans les images hyperspectrales offre une vue détaillée des objets étudiés, mais cela peut également représenter un défi en termes de traitement rapide des données. Par conséquent, une étape cruciale dans le processus de classification consiste en un prétraitement des images hyperspectrales, visant à améliorer la qualité tout en réduisant le volume d'informations. L'objectif principal de ce prétraitement est de simplifier les étapes de reconnaissance, qui peuvent être fastidieuses et demander de grandes puissances de

calcul ou du temps.

4.4.1.1 *Prétraitement spatial*

Plusieurs méthodes de prétraitement existent afin d'améliorer la qualité des HSI tant au niveau spatial que spectral [222], [223]. En ce qui concerne le prétraitement spatial, l'approche la plus simple consiste à isoler les régions d'intérêt pour les extraire. Cette méthode permet d'éliminer une partie de l'image qui ne contient pas d'informations pertinentes pour l'étude de l'objet. Des méthodes telles que l'élimination de l'arrière-plan en utilisant un seuil de transmission, sont couramment employées [224], [225]. À l'inverse, il est également possible d'extraire uniquement les pixels ayant une faible transmission, correspondant ainsi à l'objet étudié. Ces méthodes, bien que peu gourmandes en puissance de calcul, consistent simplement à balayer l'image et à évaluer les valeurs de chaque pixel. Toutefois, elles peuvent présenter des limites en termes de précision ou conserver des parties de l'image qui ne sont pas pertinentes.

Pour obtenir des résultats plus précis, des méthodes avancées sont disponibles, notamment l'utilisation de CNN pour l'extraction de variables d'intérêt [150] ou de la segmentation d'images [226]. Par exemple la segmentation en super pixels (Figure 35). Pour cela on peut utiliser des algorithmes tels que le Simple linear iterative clustering (SLIC) [227] qui consiste à regrouper les pixels similaires et proches en pixels plus gros pixels : des super pixels. Pour ce faire, l'algorithme commence par initialiser les centres des clusters avec un espacement régulier sur l'image. Ensuite, dans un voisinage de deux fois la distance entre deux centres, on applique un k-mean clustering local pour créer les super pixels. Le nombre de pixels finaux peut être contrôlé en modifiant le nombre de centres de départ. Ceci permet de réduire la quantité d'information de l'image en réduisant le nombre total de pixels et donc de spectres différents. Malgré ses capacités en réduction de la taille des données et sa simplicité, cette méthode reste gourmande en calculs. Dans un contexte de tri industriel, appliqué ce type de prétraitement à chaque image d'EC prendrait top de temps et limiterait la vitesse de tri.

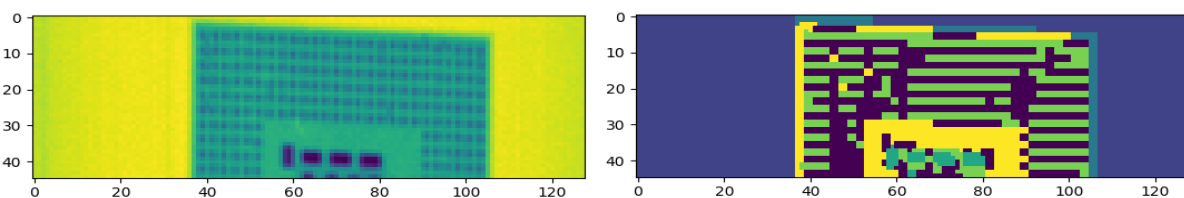


Figure 35 : Cartographie de l'HSI (128*50) d'un CPU par SLIC avec 6 catégories pour 1280 super pixels.

Afin de réduire la complexité des méthodes de cartographie, telles que la méthode SLIC, nous avons exploré l'utilisation de spectres théoriques extraits de la base de

données NIST [172] pour les utiliser comme base de référence pour les appliquer à la méthode SAM. Ces spectres théoriques utilisés intègrent à la fois la diffusion incohérente et l'effet photoélectrique. L'approche de cartographie utilisant ces spectres théoriques présente l'avantage d'une exécution plus rapide, étant basée sur un nombre restreint de produits scalaires pour chaque pixel de l'image. Cependant, il convient de noter que cette méthode peut présenter des limites en termes de précision, principalement en raison des limitations en résolution spectrale du détecteur, qui peuvent entraîner une moindre précision des k-edges par rapport aux spectres de référence. Ceci entraîne une mauvaise reconnaissance des différents spectres même pour des EC peu complexes (Figure 36). De plus, la complexité de la composition des EC peut rendre difficile la distinction précise des éléments individuels en conditions réelles. En effet, on observe que l'élément prédit avec le plus petit angle, c'est-à-dire le plus probable, est le lanthane. Cet élément n'est pas présent dans la céramique mais son seuil se trouve entre celui du néodyme et celui du baryum qui composent la céramique. Le manque de résolution en énergie et la convolution des deux spectres fait que le spectre de la mixture va avoir un pic proche de celui qui correspond au seuil k du lanthane plutôt que celui des deux autres éléments. Cette méthode n'a donc pas été retenue dans notre procédé de tri non plus.

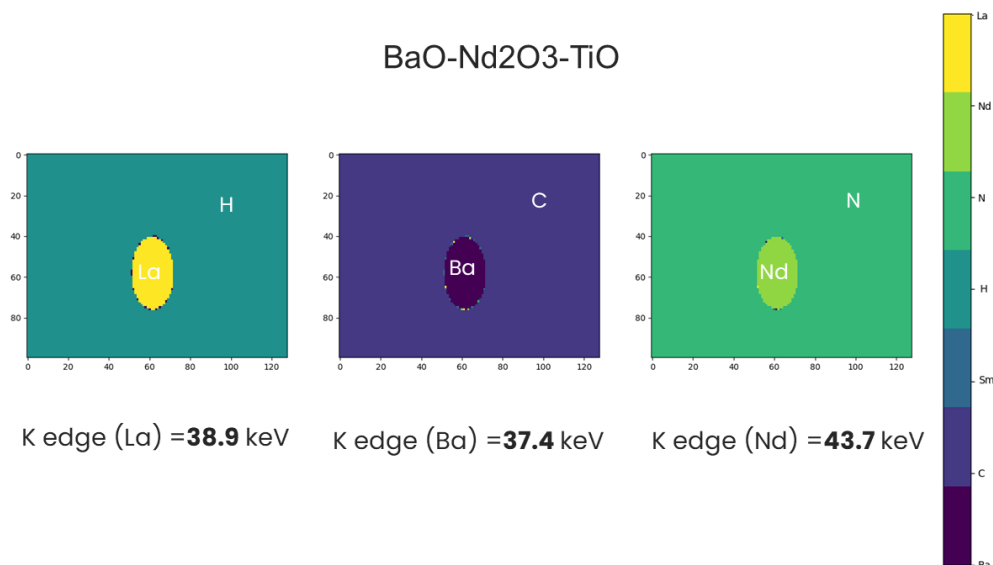


Figure 36 : Cartographie de l'HSI d'une céramique de titanate de baryum contenant du néodyme par SAM, de gauche à droite les trois premières prédictions en fonction de plus petit angle pour chaque pixel. L'échelle de couleur correspond à chaque élément sur l'échelle pour chaque pixel.

Limiter la complexité des HSI pour leur classification peut aussi passer par l'extraction de parties de l'image qui contiennent les informations essentielles. L'extraction de

régions d'intérêt (ROI) permet de limiter la complexité spatiale en ne traitant pas toute l'image et en se concentrant seulement sur les pixels comportant le plus d'information. Mais le choix des ROI est parfois complexe et diffère entre différentes images. Il existe donc plusieurs méthodes permettant de faire cette extraction automatiquement et avec le plus de précision possible.

C'est le cas des mécanismes d'attention qui se sont révélés prometteurs dans la classification des HSI en raison de leur capacité à extraire automatiquement les ROI [228]. Ces méthodes font usage de réseaux de neurones profonds pour apprendre et extraire de manière optimale les ROI des images lors de la classification via un CNN. Lors de chaque étape de convolution, une couche d'attention est appliquée à l'entrée X_t , où $X_t \in \mathcal{R}^{H*W*C}$ avec H le nombre de pixels en hauteur, W le nombre de pixels en largeur et C le nombre de canaux d'énergie. Cette couche d'attention est suivie d'une multiplication par un produit de Hadamard, qui permet de mettre en avant certaines zones de l'image. Les couches d'attention se composent de $M_s \in \mathcal{R}^{H*W*1}$ pour l'attention spatiale, définie comme :

$$M_s = \sigma(f(\text{AvgPool}(X); \text{MaxPool}(X))) \quad (24)$$

et l'attention spectrale, définie comme :

$$M_c = \sigma(\text{MLP}(\text{AvgPool}(X)) + \text{MLP}(\text{MaxPool}(X))) \quad (25)$$

avec $M_c \in \mathcal{R}^{1*1*C}$ (Figure 37). Des expériences préliminaires ont montré une amélioration significative de la précision de la classification en intégrant des couches d'attention dans les CNN pour les HSI. Une étude préliminaire a été menée avec 5 classes (Al condensateurs, connecteurs, Ba SLCC, Nd SLCC et inductances), en utilisant une base d'entraînement de 400 images avec augmentation de données (rotations, rognage et zooms). La précision d'un CNN 3D et du même CNN 3D associé à des mécanismes d'attention spatial et spectral ont été comparées sur le même jeu de validation. La précision s'élevait à 72,5 % pour le CNN 3D simple. En ajoutant de l'attention spatiale, la précision a atteint 90,2 %, et avec de l'attention spectrale, elle a atteint jusqu'à 98,1 %. Cependant, il convient de noter que ces algorithmes demandent une grande puissance de calcul et donc un temps de traitement élevé pour chaque HSI. En effet, si utiliser un CNN pour le traitement d'images optiques dans le procédé de tri n'est pas un problème, quand il s'agit de traiter des HSI contenant pour chaque pixel jusqu'à cent vingt-huit fois plus d'informations, les temps de traitements deviennent considérables. Pour une configuration identique du PC le CNN avec attention spatiale prend jusqu'à 1 s/HSI alors que le tri optique se fait en 0.01 s/image. Ces méthodes ne sont donc pas adaptées à des applications industrielles nécessitant de la rapidité de traitement des HSI.

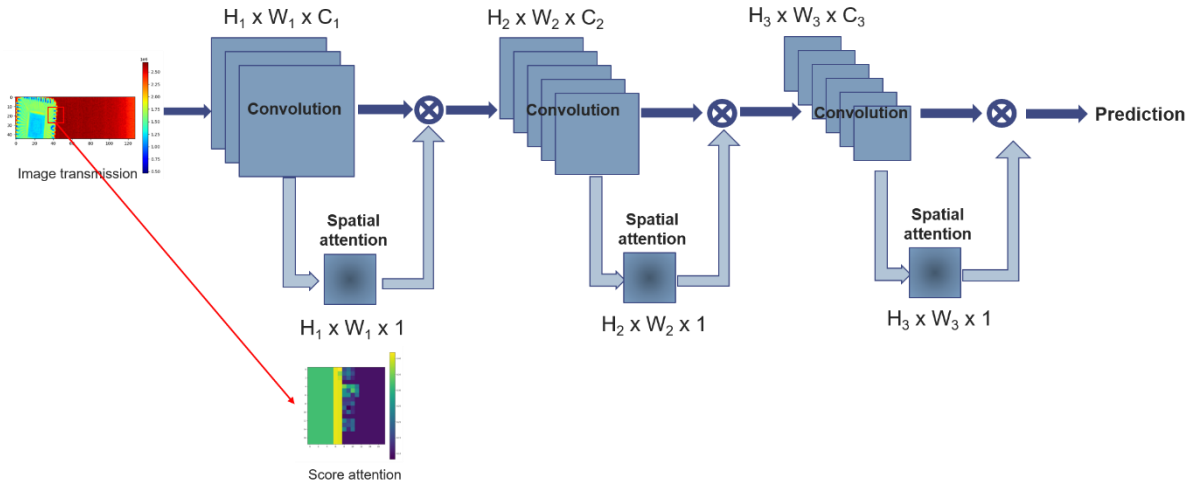


Figure 37 : Schéma d'un CNN avec couches d'attention spatiale pour une HSI.

Dans le contexte de l'étude il devient alors plus intéressant dans un premier temps de ne se concentrer que sur l'étude des spectres individuels ou en petits groupes. En effet, ils comportent une grande partie de l'information de l'HSI sans être trop lourds en comparaison à l'HSI totale. Il est alors possible d'extraire uniquement les spectres les plus représentatifs de l'EC étudié. Dans ce cas, l'extraction des ROI peut être automatisée de la façon suivante. Pour chaque pixel de l'image hyperspectrale, le nombre total de photons est intégré, créant ainsi une image 2D en niveaux de gris représentant la transmission totale. Il est supposé que le pixel avec le nombre de photons le plus bas appartient à l'EC, alors un carré de 3×3 pixels est extrait autour de ce pixel pour procéder à la caractérisation élémentaire à partir d'un spectre moyen. Ce qui est suffisant même pour un EC de taille 1×1 mm qui correspondrait avec le grossissement de 1,5 à environ deux pixels et demi. La $k^{\text{ème}}$ composante du spectre moyen, notée X_k , appartenant à l'ensemble des pixels choisis, a été calculée comme la moyenne des $k^{\text{ème}}$ composantes des spectres extraits :

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{i,j,k}}{n^2} \quad (26)$$

Avec $x_{i,j,k}$ présentant la $k^{\text{ème}}$ composante du spectre $X_{i,j}$, où $X_{i,j} \in \mathbb{N}^{128}$, correspondant au pixel $p_{i,j}$. La taille de l'échantillon, notée n , équivaut au nombre de pixels dans la zone d'intérêt étudiée, ce qui, dans le cas de la région d'intérêt de 3×3 pixels utilisée dans cette étude, correspond à $n = 3$. Le choix de l'extraction d'une ROI de 3×3 pixels permet de moyenniser et lisser le spectre étudié tout en homogénéisant la composition étudiée (Figure 38). De plus, ne pas dépasser cette taille permet de limiter la quantité de données traitée.

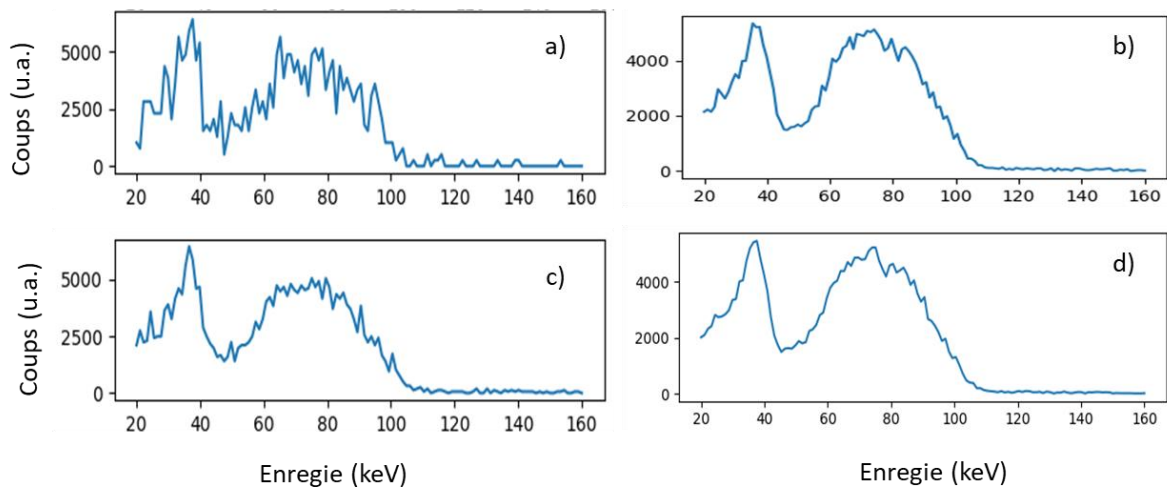


Figure 38 : a) spectre d'un pixel pour un condensateur à base de céramique BaTi et c), b), d) les spectres moyens pour des des régions carrées de côté 3, 5 et 7 pixels respectivement autour du pixel a).

Cette extraction des spectres permet de cibler le composant étudié en limitant le nombre de spectres étudiés et donc la quantité d'information. De plus l'extraction de plusieurs pixels autour du pixel de transmission minimale permet de prendre en compte l'inhomogénéité des EC et de lisser le bruit des spectres. Il est important de noter que cette méthode reste simpliste et n'est utilisable que pour l'étude des spectres et non pas de toute l'image comme dans le cas de classification par CNN 2D ou 3D.

4.4.1.2 Prétraitement spectral

En complément du prétraitement spatial, les HSI nécessitent également un prétraitement spectral. Cela s'avère essentiel à la fois pour extraire les informations pertinentes des données et pour améliorer leur qualité en vue d'une exploitation optimale. Ces étapes de prétraitement servent à réduire les erreurs liées aux dispositifs de mesure et à normaliser les données, les rendant ainsi comparables et plus facilement exploitables.

La puissance de la source de rayons-X utilisée, ainsi que la durée d'acquisition du détecteur, peuvent influencer le nombre de photons comptés. Pour permettre des comparaisons entre les résultats et l'application de formules théoriques, il est essentiel de travailler en transmittance $T = \frac{I_{transmis}}{I_{incident}}$ (Figure 39). Le flux transmis $I_{transmis}$ étant le nombre de photons intégrés sur un pixel après absorption par un objet. Et le flux incident $I_{incident}$ le nombre de photons intégrés sur un pixel sans absorption. $I_{transmis}$ est calculé en moyennant les spectres des pixels choisis comme présenté précédemment et $I_{incident}$ est déterminé de la façon inverse en cherchant le pixel de

plus forte transmission qui appartient alors à l'arrière-plan. De la même façon les spectres sont moyennés sur un carré de trois pixels de côté autour du pixel choisi. Cette approche permet de mesurer le flux de photons qui serait présent en l'absence de l'objet étudié, sachant que certains photons sont absorbés en traversant l'air et le tapis roulant sur le trajet même sans objet. Ce flux correspond donc bien au flux incident au niveau de l'objet garantissant des mesures fiables de la transmittance pour l'objet étudié et non tout le chemin des photons depuis la source.

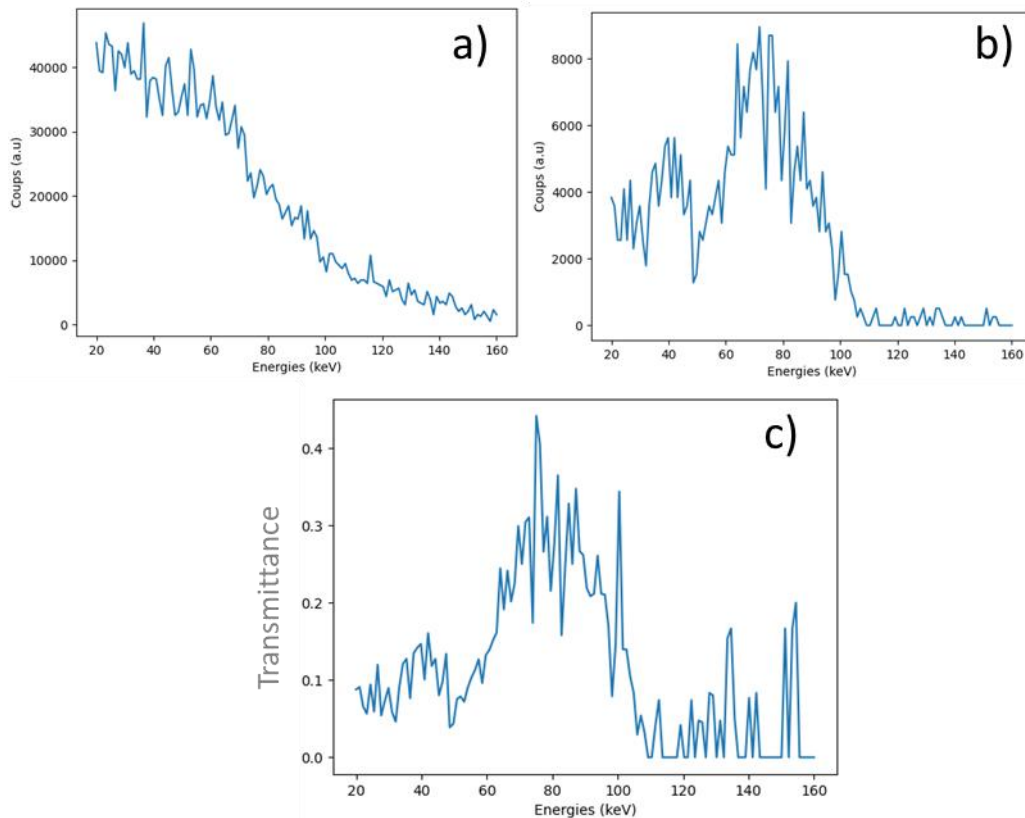


Figure 39 : Spectres d'une HSI de SLCC au Nd a) spectres d'un pixel de l'arrière-plan, b) spectre d'un pixel de l'EC et c) spectre en transmittance

Une fois les spectres extraits, comme ils sont généralement bruités, il est essentiel pour un traitement correct de lisser le bruit. La méthode la plus couramment employée à cette fin est le filtrage par le filtre Savitzky-Golay [229]. Ce filtre consiste à approximer le spectre sur une fenêtre donnée par un polynôme de degré p . La complexité de cet algorithme est de $O(p)$. En effet pour chaque point on choisit une fenêtre de points sur laquelle on vient approximer le polynôme (impliquant un nombre fixe d'opérations) et enfin la valeur du point étudié est ajustée en conséquence. Dans le contexte de nos spectres, des expérimentations ont révélé que la meilleure fenêtre pour ce filtre était de 11, avec un degré de polynôme de 3 (Figure 40). Ces caractéristiques du filtre permettent de lisser le bruit tout en préservant les pics d'intérêt.

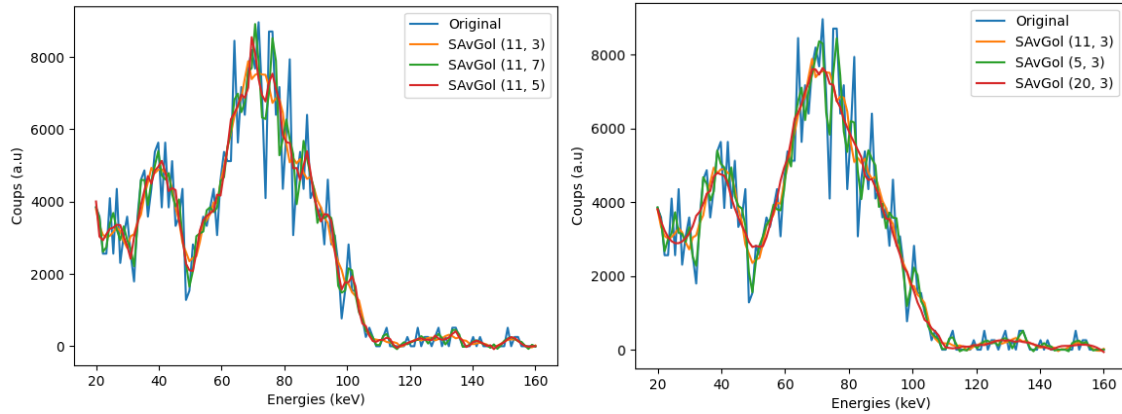


Figure 40 : Filtres Savitzky-Golay du spectre d'un pixel d'un SLCC au Nd pour différentes tailles de fenêtres et différents degrés de polynômes.

Une fois les spectres comparables et lissés, le prétraitement des données spectrales passe principalement par l'extraction de points ou régions d'intérêts des spectres pour en réduire la complexité. La PCA est une méthode très utilisée pour la réduction de dimensions car elle permet de garder une grande quantité d'information tout en réduisant à quelques points la dimension des spectres [203]. Il est ensuite plus simple de travailler avec ces spectres réduits en basses dimensions. Quelques tests ont été réalisés avec différents EC pour évaluer le potentiel de la PCA dans notre étude.

L'utilisation des deux premières composantes principales au lieu des 128 points des spectres réduit considérablement la taille des données. Dans le cas de la différenciation des MLCC à base de Ba et de celles qui ne sont pas basées sur du Ba, après l'extraction du spectre EC par la méthode définie précédemment, l'utilisation des 2 premières composantes principales permet de conserver jusqu'à 98,5 % des informations présentes dans le spectre initial. De plus, l'utilisation de seulement 2 dimensions est un moyen facile de représenter l'information sur un plan 2D et de procéder à un regroupement ultérieur. En effet, dans le cas de la différenciation du MLCC, deux groupes clairs sont visibles Figure 41. Dans cet exemple, les spectres de 50 MLCC de chaque type ont été extraits.

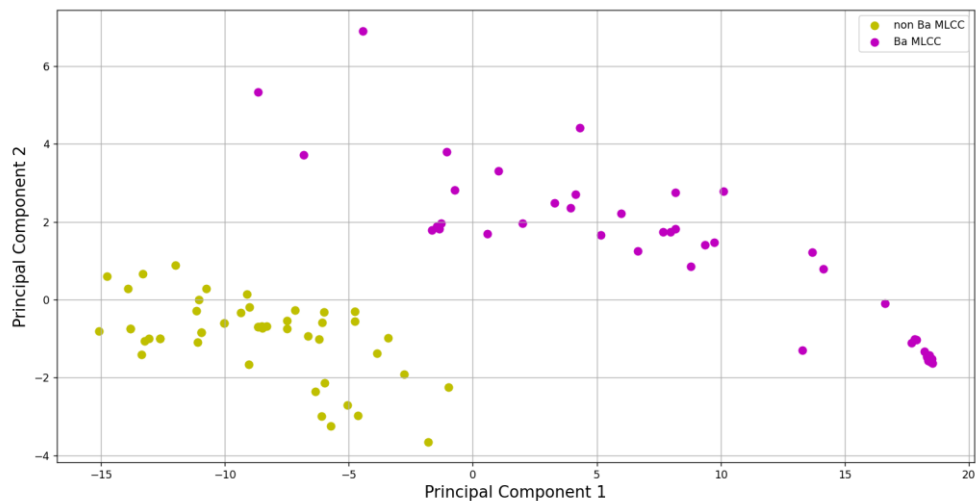


Figure 41 : Décomposition en deux composantes principales des spectres de MLCC au baryum ou non.

Bien que très efficace pour réduire la taille des données tout en conservant le maximum d'information, la PCA est une méthode qui demande beaucoup de calculs avec une complexité de $O(p^{2n})$ pour la covariance et $O(p^3)$ pour le calcul des valeurs propres avec n la taille des spectres et p le nombre de spectres. Ces opérations devant être faites à chaque étude spectre elles peuvent devenir coûteuses en temps de calcul. C'est pour cela que bien qu'efficace dans la réduction de dimensions, nous n'utilisons pas la PCA dans cette étude qui a pour vocation un traitement rapide des HSI pour une application industrielle. Il est nécessaire d'utiliser une méthode universelle applicable rapidement à chaque spectre étudié en extrayant par exemple les éléments important du spectre.

L'élimination récursive des caractéristiques (RFE) est un algorithme de sélection des caractéristiques ayant pour objectif principal d'identifier et d'éliminer les caractéristiques non pertinentes ou redondantes d'un ensemble de données, afin d'améliorer la précision et l'efficacité de modèles d'apprentissage automatique [230]. L'élimination des données non-essentielles se fait de façon récursive. En commençant par entrainer un modèle de classification du type SVM ou random forest sur un jeu de données de spectres. Chaque variable du spectre est retirée une par une et la précision du modèle est évaluée. La variable ayant le plus faible impact sur la précision de la classification est alors éliminée. Ces opérations sont alors répétées jusqu'à ce qu'un critère d'arrêt soit atteint (nombre de variables à garder ou précision du modèle).

Ce procédé est utilisé pour extraire les données importantes sur des spectres en caractérisation des matériaux [231]. Il a l'avantage de ne devoir être entraîné qu'une fois et peut ensuite être utilisé pour extraire les quelques variables utiles à la classification. Nous avons étudié cette méthode pour extraire les variables importantes

pour la caractérisation des spectres des EC. Pour cela nous avons extrait les spectres des HSI des EC et un pseudo-label leur a été attribué grâce à un algorithme de k-means clustering (bibliothèque scikit-learn pour 6 classes) afin de pouvoir appliquer les classificateurs du type SVM dans le cadre du RFE. Il a été choisi 6 classes arbitrairement afin de garder une certaine variabilité visuelle sur la cartographie des EC sans dénaturer l'architecture des EC. Cet algorithme existe dans la bibliothèque scikit-learn et peut être utilisé avec différents classificateurs comme les SVM mais aussi les random forest. Dans notre cas le classifieur utilisé est un SVM linéaire.

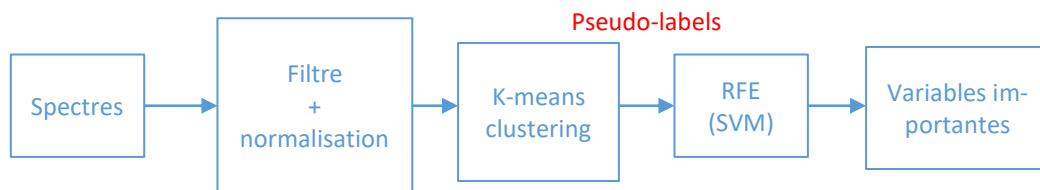
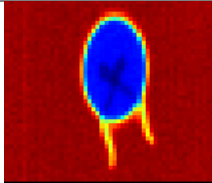
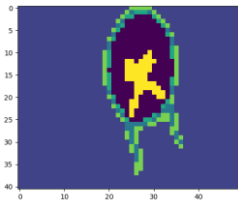
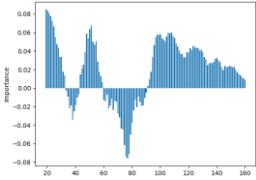
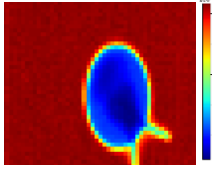
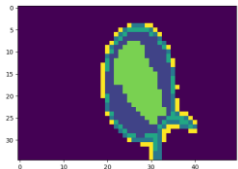
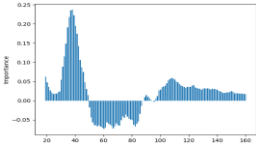
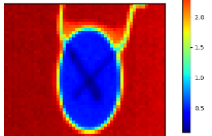
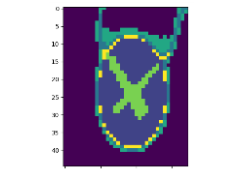
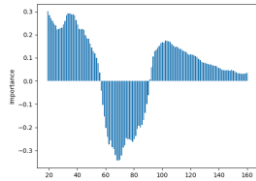
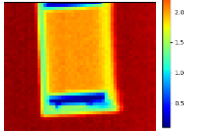
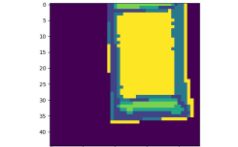
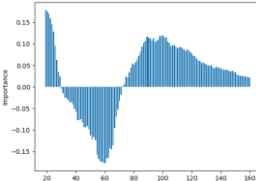
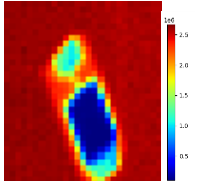
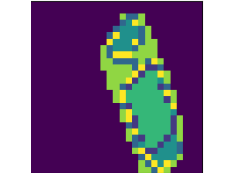
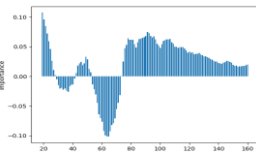
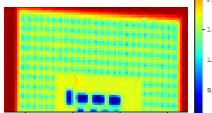
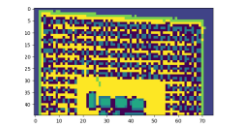
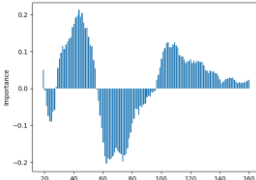


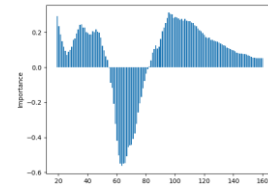
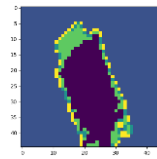
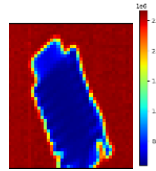
Figure 42 : Schéma du procédé d'extraction des variables importantes.

Dans le cas spécifique des EC, l'application de la méthode RFE ne se montre pas concluante en raison de la diversité des éléments et des spectres. En effet, chaque EC présente des variables d'importance qui lui sont propres et ne peuvent pas être généralisées (Tableau 14). La variabilité significative entre les différents types d'EC rend difficile l'identification de caractéristiques communes pouvant être éliminées sans compromettre la qualité des informations présentes dans le spectre. Cette complexité inhérente à la variété des éléments et des spectres nécessite une approche plus adaptative et spécifique pour extraire les variables pertinentes pour chaque type d'EC, tenant compte de leurs caractéristiques uniques. Par ailleurs, les énergies supérieures à 100 keV ne sont que des artefacts du détecteur la source ne générant pas de photons à ces énergies dans les conditions de mesure (source à 100 kV et 0.3 mA). L'importance de ces parties du spectre est aussi proche pour tous les EC montrant peu d'intérêt pour cette zone. Pour ces raisons, les spectres étudiés par la suite sont tronqués à 100 keV soit les 75 premières composantes des spectres.

Tableau 14 : Images en absorption des EC avec leur images respectives après clustering et importance des différentes variables de leurs spectres

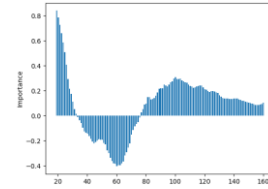
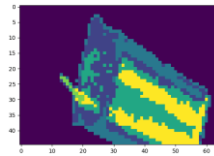
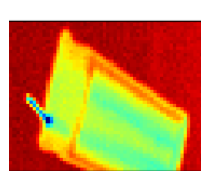
Composant	Image en transmission (coups)	Image labellisée k-mean clustering	Classement variables
Ba SLCC			
Nd SLCC			
Autres SLCC			
MPC			
Ta condensateur			
CPU			

Inductance



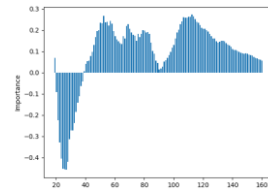
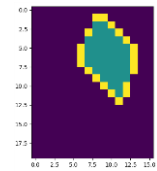
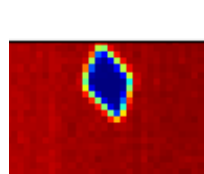
Energie (keV)

Al condensateur



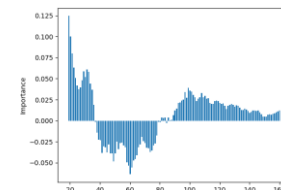
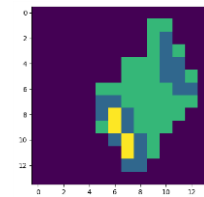
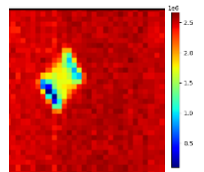
Energie (keV)

Ba MLCC



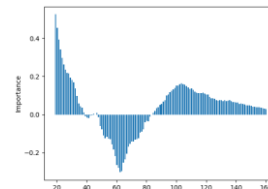
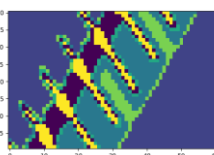
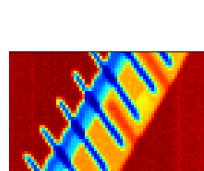
Energie (keV)

Non-Ba MLCC



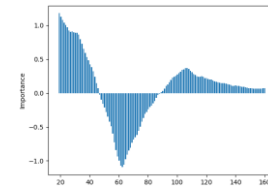
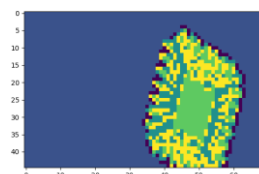
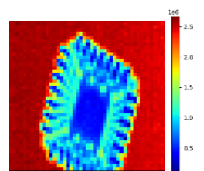
Energie (keV)

Connecteur



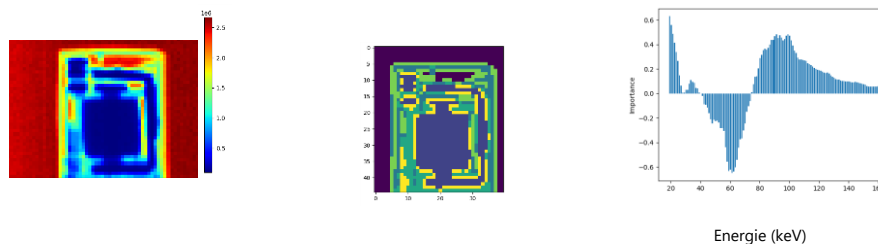
Energie (keV)

IC chip

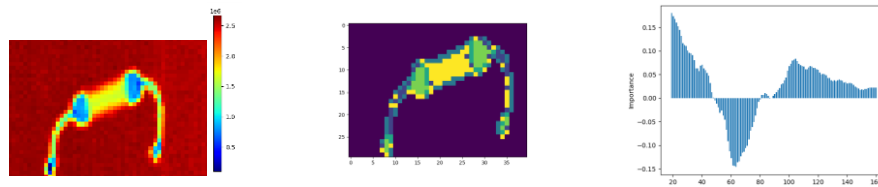


Energie (keV)

Relais



Résistance



Il est important de noter que même si le niveau d'importance des énergies peut être corrélé à des informations sur les éléments présents dans des EC spécifiques, ces importances n'ont pas de signification physique. De plus, une importance importante au-delà de 100 keV est due au bruit qui peut être très différent entre les différents spectres.

Le prétraitement des HSI, tant sur le plan spatial que spectral, joue un rôle crucial en extrayant les informations essentielles nécessaires à la classification tout en limitant la quantité d'informations à traiter lors des phases de classification plus complexes ultérieures. En optimisant la représentation spatiale et spectrale des données, ce prétraitement prépare le terrain en éliminant le bruit, en accentuant les caractéristiques pertinentes, et en réduisant la dimensionnalité du jeu de données. Cette approche permet de garder une grande quantité d'information de bonne qualité tout en facilitant les tâches de classification suivantes plus coûteuses en opérations.

4.4.2 Tri spectral des HSI

Pour différencier les EC selon leur composition élémentaire il est nécessaire de pouvoir extraire les informations relatives aux éléments ciblés des spectres des HSI. Deux informations principales sont accessibles grâce à notre détecteur : i) la transmittance et ii) le seuil k des EC.

L'absorption des EC est définie par leur épaisseur et leur composition élémentaire. Pour des matériaux de taille similaires d (cm) il est donc possible de les différencier à une même énergie E (eV). En effet le coefficient d'absorption massique est directement relié au numéro atomique Z et à la masse atomique m (kg) des éléments étudiés suivant la relation suivante [232].

$$\mu (E) \propto \frac{dZ^4}{mE^3} \quad (27)$$

Dans le cadre de l'application de la spectroscopie par absorption des rayons X au tri des EC, il a été observé, après le tri optique, que certains EC similaires du point de vue optique présentaient des compositions très différentes. Ils pouvaient cependant être différenciés par de simples variations d'absorption. Un exemple concret est celui des relais, composées principalement de fer et de cuivre, pouvant être confondu visuellement avec les condensateurs films. Ces derniers sont principalement constitués de polymère (61.02 %) et de zinc (27.04 %) en masse [233]. Ceci est vérifiable sur les images en transmission du tableau 14.

Un autre cas similaire concerne certain MLCC pouvant être composés de titanate de baryum (BaTiO_3), de TiO_2 , ou d'oxydes d'éléments plus légers tels que le manganèse ou le zinc [234].

De plus, il est à noter que seules les MLCC composées de BaTiO_3 sont sujettes à l'enrichissement avec des lanthanides afin d'améliorer leurs propriétés [235]. Les lanthanides ayant des numéros atomiques plus élevés que les autres éléments cités, le coefficient d'absorption de ces MLCC est encore plus important que celui des autres MLCC. Différencier ces types de MLCC permet donc de concentrer les MLCC contenant des terres rares dans un flux séparé facilitant leur récupération. Les premières simulations des coefficients d'absorption des éléments principaux (Figure 43), réalisées à l'aide du simulateur NIST [172], révèlent une nette différence pour ces EC avec un coefficient d'absorption plus élevé pour les inductances comparées aux condensateurs films et de même pour les MLCC au BaTiO_3 qui ont un coefficient d'absorption plus élevé que les autres types de MLCC.

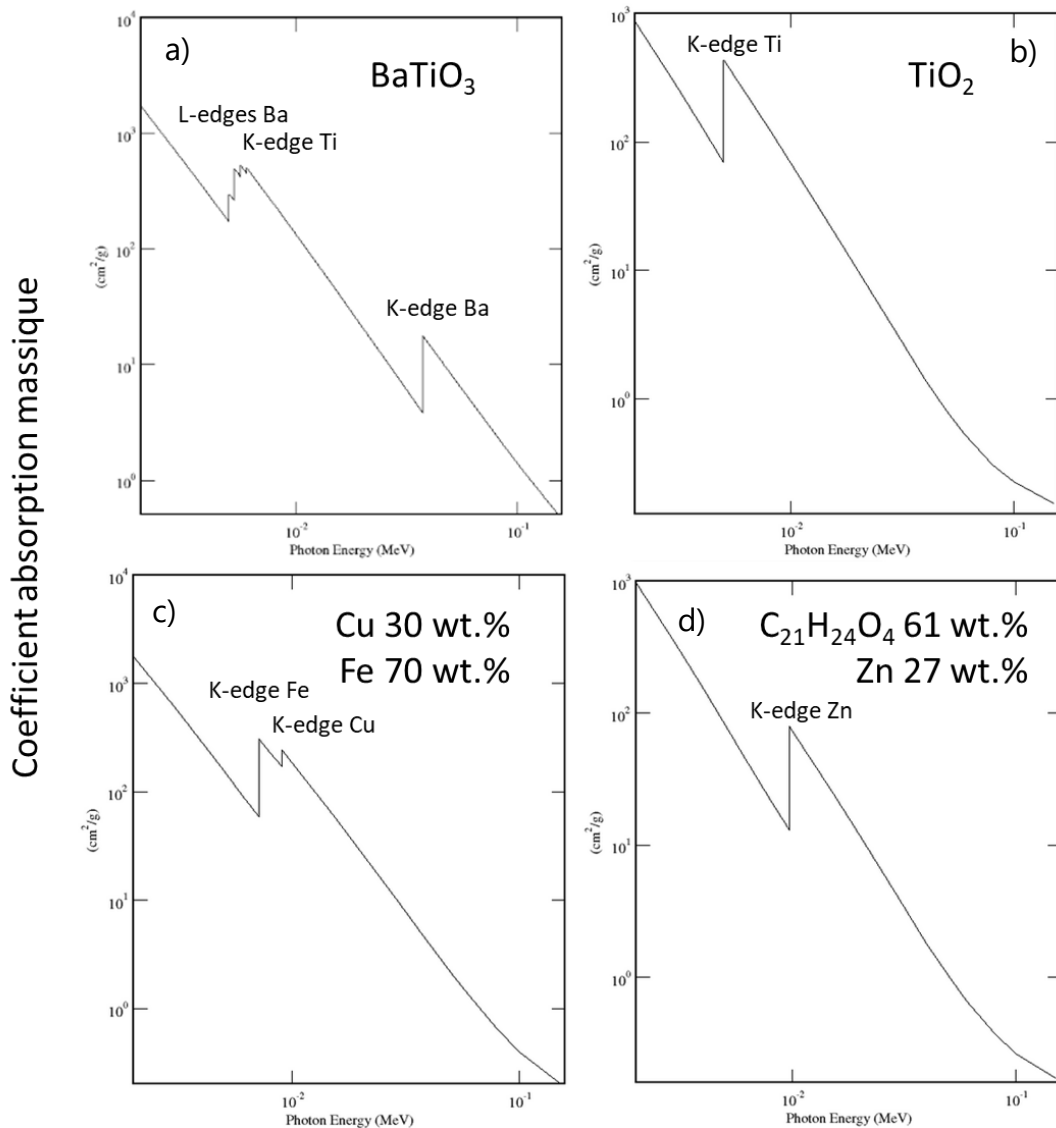


Figure 43: Simulation du coefficient d'absorption pour différents EC simulés, condenseur céramique a) avec et b) sans barium, c) relais et d) MPC.

Ces premières estimations théoriques ont alors été vérifiées par l'expérience. Les absorptions de ces différents EC ont été comparées afin d'évaluer la possibilité de les trier seulement grâce à leur absorption (Figure 43). A noter que nous travaillerons en absorption et non en coefficient d'absorption car bien que les EC aient des tailles similaires, il est difficile de remonter au coefficient de par les différences d'épaisseur et leur non connaissance. Le tri de ces EC se fait donc en comparaison entre eux et non par rapport aux valeurs théoriques des coefficients d'absorption. Il est important de noter que dans une même sous-fraction de taille, les EC ont des épaisseurs similaires. Lors de la comparaison de l'absorption, les éléments présents jouent alors un rôle bien plus important que les faibles différences d'épaisseurs.

Les HSI des EC ont été acquises sur le banc de tri pour des EC dont la nature est connue.

Les spectres utilisés pour l'étude sont extraits des HSI suivant le procédé présenté partie 4.4.1 par le choix du pixel de plus haute absorption et la moyenne du spectre sur les pixels l'entourant dans un carré de côté 3 pixels. Pour l'étude de l'absorption le nombre de photons total est intégré sur le spectre correspondant au nombre total de photons transmis par ces pixels en moyenne. Les acquisitions sont faites dans les conditions optimales présentées dans le Chapitre 2, soit le générateur fonctionnant à 100 kV et 0,3 mA et une vitesse d'acquisition de 2 ms par ligne. On retrouve ici les conclusions espérées grâce à la comparaison des spectres théoriques (Figure 44). Les EC composés des éléments ayant les numéros atomiques les plus élevés présentent des transmittances plus faibles et peuvent ainsi être différenciés. Cette méthode est comparable aux méthodes de tri par XAS existantes sur le marché.

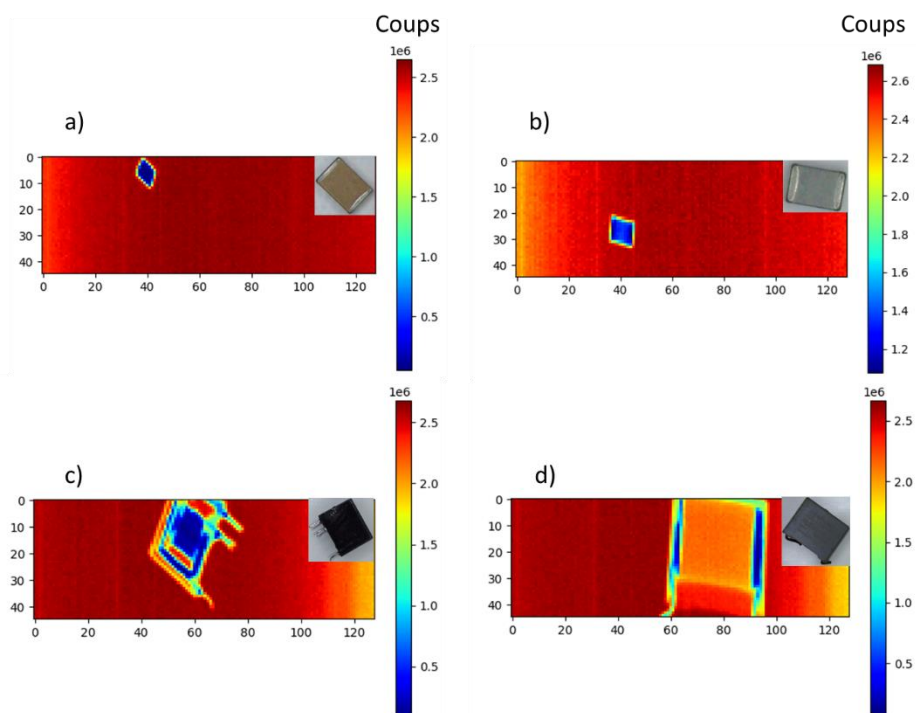


Figure 44 : Images en transmission (45*128 pixels) et leur photo correspondante pour a) un Ba MLCC, b) un MLCC ne contenant pas de Ba, c) un relais et d) un MPC.

En addition du tri par absorption, les EC peuvent être triés en fonction de leur composition élémentaire grâce aux signatures spectrales des éléments qui les composent (Figure 43). C'est le cas du K-edge des éléments lorsque celui-ci se trouve dans la plage de détection du détecteur. K-edge permet de différencier les éléments dont le seuil k est dans la plage de détection du détecteur. C'est le cas de tous les éléments dont le numéro atomique est supérieur à 42 (le seuil k du Tc est de 21,04 keV Figure 33). L'extraction automatique peut se faire simplement en cherchant les maxima locaux des spectres et en les comparant à une base de données de k-edges de référence.

De nombreux éléments présents dans les EC présentent un k-edge supérieur à 20 keV. C'est le cas en particulier les lanthanides (allant de 38.9 keV pour le lanthane à 63.3 keV pour le lutécium) souvent utilisés dans les SLCC permettant d'améliorer les propriétés diélectriques des céramiques utilisées [236]. Des SLCC dont la composition en Nd a été vérifiée par XRF ont été comparés à des SLCC sans Nd. Ces échantillons ont ensuite été étudiés sous MEXRT et leurs spectres extraits. Les énergies de coupures de k-edge sont visibles et différenciables mettant en évidence la possibilité de trier ces différentes céramiques dans les SLCC (Figure 45). Il en va de même pour les condensateurs au tantale dont le k-edge spécifique à 67.4 keV et la forte absorbance permettent de les reconnaître aisément. Ici, il est nécessaire d'utiliser un détecteur multi-énergies et non un détecteur bi-énergies. En effet, le nombre d'éléments (Ba, Nd, Ta, Bi, W...) dont le seuil k peut être détecté est important et utiliser seulement deux énergies ne sont pas suffisantes.

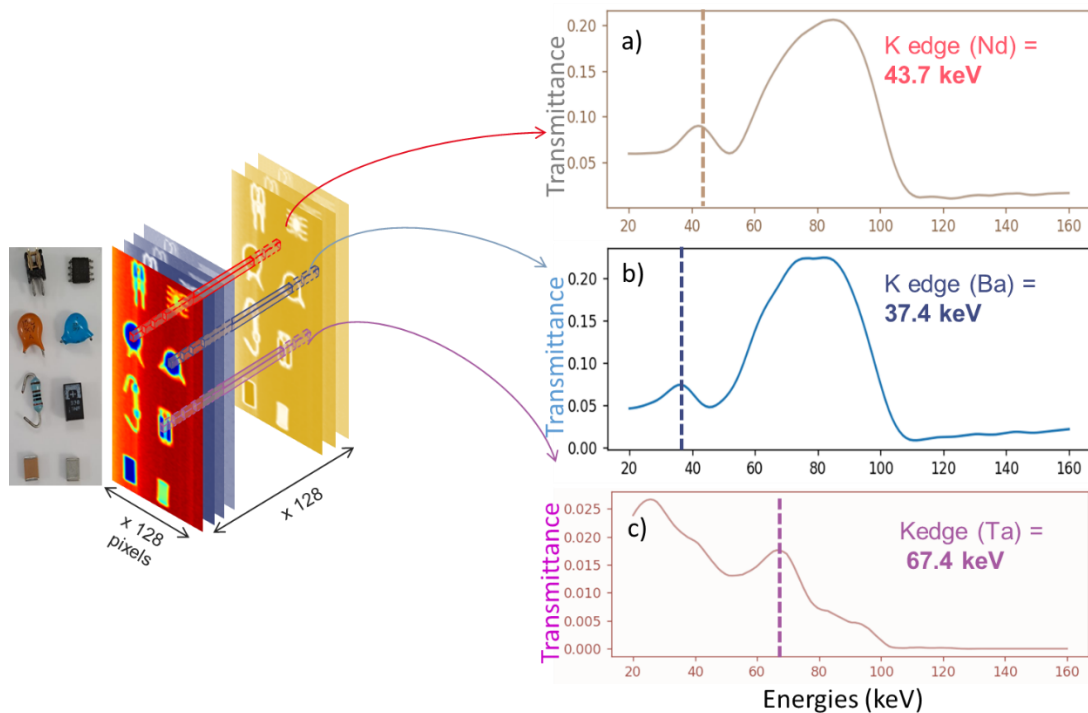


Figure 45 : Image et HSI de différents EC et spectres en transmittance pour a) un SLCC à base de Nd, b) un SLCC à base de Ba et c) un condensateur au Ta. Adaptée avec autorisation de [237].

Grâce à cette méthode d'extraction des maxima locaux pour les comparer avec des seuils k connus, sans prétraitement complexe des HSI, il est alors possible de différencier des EC qui ne pouvaient pas l'être seulement par tri optique. Avec le matériel utilisé, ce traitement se fait avec une vitesse de 0.25 s/EC soit 4 EC/s. Cette

vitesse de traitement permet de rester dans les clous au niveau des vitesses minimums de 0.8 EC/s en moyenne. Cette méthode de différenciation peut donc être intégrée dans le procédé de tri spécifiquement pour ces EC et limiter l'utilisation des rayons-X et ainsi limiter l'ajout de temps de traitement et de tri. De plus cette méthode de classification n'est pas appliquée à tous les EC ce qui permet de ne pas avoir besoin de tout ce temps pour la classification de tous les EC.

4.4.3 Intégration au procédé de tri

Après un premier tri optique on se retrouve avec des composants qu'il faut différencier par MEXRT. L'utilisation des rayons X avec absorption globale ou extraction des seuils k est décidée lors de la classification par tri optique. Un EC reconnu comme appartenant à une catégorie elle-même constituée de sous-catégories discernables seulement par rayons X va alors déclencher le tri par rayons X afin d'être classé. De même que l'étude sur le prototype avait été menée pour l'évaluation du procédé optique, une étude en conditions réelles avec 416 EC répartis sur les trois sous-fractions de tailles et les 14 catégories définies a été réalisée.

Les résultats de cette évaluation montrent une précision totale moyenne de 96.9 %. Ces composants comprennent les SLCC qui doivent être différenciées entre différents types en fonction de leur composition (reconnaissance des seuils k), les relais qui doivent être distingués des MPC (transmission globale), et les MLCC qui doivent être différenciés en fonction de la composition de leur céramique (reconnaissance des seuils k) et les condensateurs au tantale qui doivent être différenciés des autres condensateurs et des circuits intégrés (reconnaissance du seuil k) (Figure 46).

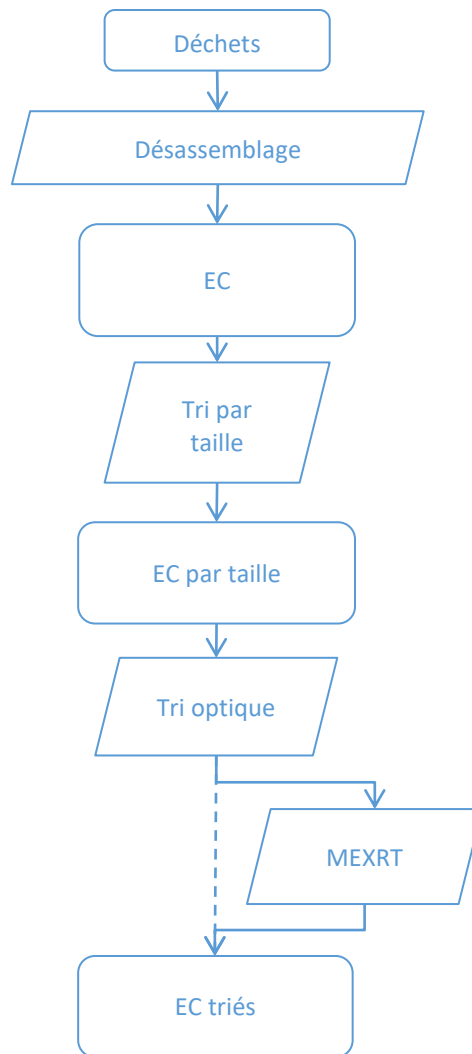


Figure 46 : Schéma du procédé de tri global.

Tout comme pour le tri optique, la validation du procédé a été réalisée avec des composants dont la composition et la nature étaient connues (200 EC par sous-fraction de taille), obtenant une précision supérieure à 90 % pour tous les EC, à l'exception des MLCC non-Ba dont la précision de reconnaissance est de 86 % (Figure 47). La moitié des EC sont reconnus avec une précision de 100 % Les résultats de précision globale pour le tri de chaque type d'EC attestent de la robustesse de ce procédé, qui permet l'accès à des EC jusque-là inaccessibles.

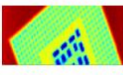







Composant	Image optique	Image MEXRT	Précision	Composant	Image optique	Image MEXRT	Précision
CPU			92 %	Nd condensateur céramique			100 %
IC chips			96 %	Ba condensateur céramique			92 %
Connecteurs			98 %	Non Ba condensateur céramique			90 %
Relays			100 %	Ta condensateur			100 %
Inductance			100 %	Ba condensateur céramique multicouche			100 %
Condensateur polymère métallisé			100 %	Non Ba condensateur céramique multicouche			86 %
Al condensateur			97 %	Résistance			100 %

Figure 47 : Images optiques et en transmission des rayons-X des différentes catégories d'EC et la précision de la reconnaissance par le procédé associée.

Les études de la précision du procédé global ont conduit à la création des matrices de confusion, fournissant une vue détaillée de la performance du procédé pour chaque sous-catégorie de taille. Les résultats montrent une précision globale moyenne de 98.4 % pour les EC de taille comprise entre 40 mm et 10 mm, 96.4 % pour les EC de taille comprise entre 10 mm et 5 mm et de 95.9 % pour les EC de taille comprise entre 5 mm et 1 mm.

Table 1 : 40-10mm matrice de confusion montrant une précision moyenne de 98.4 % de précision

		40-10 mm						
Prédiction \ Vraie classe		Al condensateurs	IC/Connecteurs	Inductances	CPU	Relais	MPC	F-mesure
Al condensateurs		1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98
IC/Connecteurs		0,00	0,98	0,00	0,00	0,00	0,02	0,99
Inductances		0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	1,00
CPU		0,08	0,00	0,00	0,92	0,00	0,00	0,96
Relais		0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00
MPC		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,97
Rappel		0,97	1,0	1,0	1,0	1,0	0,94	

Table 2 :10-5 mm matrice de confusion montrant une précision moyenne de 96.4 % de précision

10-5 mm								
Prédiction \ Vraie classe	Al condensateurs	IC/ Connecteurs	Inductances	Non Ba SLCC	Nd SLCC	Ba SLCC	MPC	F-mesure
Al condensateurs	0,97	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,99
IC/Connecteurs	0,00	0,96	0,00	0,04	0,00	0,00	0,00	0,94
Inductances	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Non Ba SLCC	0,00	0,10	0,00	0,90	0,00	0,00	0,00	0,90
Nd SLCC	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00
Ba SLCC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,08	0,96
MPC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,95
Rappel	1,0	0,93	1,0	0,90	1,0	1,0	0,91	

Table 3 :5-1 mm matrice de confusion montrant une précision moyenne de 95.9 % de précision

5-1 mm										
Prédiction \ Vraie classe	Résistances	IC/ Connecteurs	Non Ba SLCC	Nd SLCC	Ba SLCC	MPC	Ta cond	Ba MLCC	Non Ba MLCC	F-mesure
Résistances	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
IC/ Connecteurs	0,00	0,96	0,02	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,00	0,97
Non Ba SLCC	0,00	0,10	0,90	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,90
Nd SLCC	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00
Ba SLCC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,92	0,08	0,00	0,00	0,00	0,96
MPC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,95
Ta condensateur	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	0,92
Ba MLCC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,95
non Ba MLCC	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14	0,86	0,92
Rappel	1,0	0,98	0,90	1,0	1,0	0,91	0,86	0,90	1,0	

Ce processus global de tri permet une classification précise des 14 catégories d'EC étudiées contre seulement 8 différenciables par tri optique. Le gain sur le nombre catégories s'accompagne sur une légère baisse de la précision du fait de l'ajout du tri

par MEXRT. En effet, en conditions réelles le tri par MEXRT nécessite d'activer le détecteur de façon synchroniser avec la vitesse de défilement du tapis une fois le EC détecté par la caméra. De plus les probabilités d'erreurs de classification dues au tri optique et au tri par MEXRT se multiplient le tri par MEXRT étant dépendant de la classification optique.

Cependant, ce procédé permet de répondre aux demandes du cahier des charges avec une précision supérieure à 95 % et un temps de classification inférieur à 0,8 EC/s. Cependant, une difficulté se présente lors du tri par MEXRT pour les plus petits EC, qui se situent près de la limite de résolution du détecteur de 0.8 mm. Cette petite taille influe sur la qualité des spectres étudiés, et notamment sur la capacité d'obtenir plusieurs spectres exploitables lors de la moyenne autour du spectre présentant la plus forte absorption. Cette limitation peut avoir un impact sur l'étude des spectres, soulignant ainsi la nécessité d'une attention particulière lors du tri de ces plus petits EC par MEXRT.

Ce procédé global se révèle efficace, offrant une précision dans le tri des EC grâce au MEXRT et permettant une classification plus avancée basée sur leur composition élémentaire. Sa simplicité en fait un élément facile à implémenter sur une chaîne de tri industrielle. Toutefois, il présente des limites liées à la taille de certains composants et se fonde exclusivement sur les informations spectrales des HSI exploitées par une simple lecture des spectres. Une évolution possible consisterait à exploiter pleinement le potentiel des HSI en intégrant des méthodes d'intelligence artificielle pour le traitement des spectres. Ceci permettrait d'aller au-delà des informations spectrales simples, ouvrant ainsi la voie à une classification plus complexe et nuancée. De plus, l'exploration des données spatiales des HSI pourrait également être intégrée, améliorant ainsi la robustesse du procédé de tri et sa capacité à distinguer des composants de tailles différentes. Cette approche permet d'optimiser davantage le procédé de tri, le rendant plus adaptable et performant face à une variété de composants électroniques ne nécessitant pas de base de donnée et d'entraînement.

4.4.4 Le machine learning appliqué au tri des HSI

Pour améliorer la précision du tri des HSI et dépasser les limites de l'étude spectrale précédemment présentée, des tests ont été réalisés en utilisant des algorithmes d'apprentissage machine. L'objectif était de tirer pleinement parti de toutes les informations disponibles dans les HSI. En effet, l'étude spectrale s'est révélée complexe en raison de la résolution limitée du détecteur ne permettant pas d'analyser les pics proches séparément. De plus, les éléments peu concentrés sont difficiles à observer. Cependant, malgré ces défis, l'exploration des données spectrales demeure cruciale pour maximiser la richesse des informations contenues dans les HSI.

Une première étude a été menée sur les spectres provenant de céramiques enrichies

avec différentes terres rares, présentant une difficulté de différenciation en raison de leurs k-edge proches et de la résolution limitée du détecteur. Ces céramiques ont été synthétisées par le Dr. Xia Dong à Singapour, avec des compositions se rapprochant de celles que l'on peut retrouver dans les diélectriques des condensateurs à base de céramiques [236]. Il s'agit de cylindres de 1 cm de diamètre et de 0,3 mm de hauteur, dont les compositions sont répertoriées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Formule et composition en terres rares des céramiques.

Céramique	Terre rare composition (% m)
$Ba_{3.75}La_{9.5}Ti_{18}O_{54}$	37,07
$Ba_{3.75}Nd_{9.5}Ti_{18}O_{54}$	37,95
$Ba_{3.75}Sm_{9.5}Ti_{18}O_{54}$	38,93
$Ba_{3.75}Dy_{9.5}Ti_{18}O_{54}$	40,79
$Ba_{3.75}Yb_{9.5}Ti_{18}O_{54}$	42,32
$Nd_4Ti_9O_{24}$	41,46
$BaTi_2O_5$	0,00

Une base de données a été établie en extrayant les spectres des HSI. Pour chaque HSI, tous les pixels ayant une transmittance totale inférieure à 0.2 sont estimés comme appartenant à la céramique, et leurs spectres sont extraits pour être intégrés à l'ensemble de données d'entraînement. Ces spectres sont ensuite filtrés par Savitzky-Golay (fenêtre de 11 et polynôme de degré 3). La base de données se compose de 2960 spectres labellisés en one-hot, reflétant la présence des six éléments courants dans les céramiques (Ba, Dy, La, Nd, Sm, et Yb). Le Ti, présent dans tous les échantillons, n'est pas pris en compte. L'entraînement des différents modèles s'effectue sur 80 % des spectres, tandis que la validation se déroule sur le reste des spectres.

Le domaine du tri des spectres par apprentissage machine a fait l'objet de nombreuses études [238], [239], mettant en évidence que les algorithmes les plus performants pour la classification sont principalement les réseaux de neurones, en particulier les Convolutional Neural Networks (CNN) et les Long Short-Term Memory (LSTM). Ces architectures ont démontré leur capacité à traiter efficacement les données spectrales et à capturer les caractéristiques pertinentes pour une classification précise. Trois algorithmes ont été comparés dans cette étude pour la classification des spectres. Tout d'abord, un réseau de neurones convolutif unidimensionnel (CNN 1D) a été utilisé.

L'efficacité des CNN 1D a été démontrée dans la caractérisation de matériaux par plusieurs méthodes de spectroscopie [240]–[242]. Dans notre application, nous appliquons ce CNN à l'identification des différents éléments composant les céramiques. La structure du CNN est détaillée dans le Tableau 16, elle a été optimisée pour maximiser la précision et limiter le surapprentissage (Figure 45). La compilation du CNN se fait avec un optimiseur ADAM et une perte « binary_crossentropy ». Pour un modèle multi-label, où plusieurs labels peuvent être associés à un objet, l'objectif est de traiter chaque label comme une distribution de Bernoulli indépendante. L'optimisation est donc réalisée de manière binaire et indépendante pour chaque label.

Le Tableau 16 résume l'architecture du CNN 1D utilisé. Les spectres utilisés sont des spectres tronqués à 100 keV d'où le nombre de 75 canaux.

Tableau 16: Structure CNN 1D pour la classification des spectres.

Couche	Paramètres	Sortie
Entrée	None	(None,75,2)
Convolution_1D_1	Filtres : 64 Taille : 3 Stride : 1 Padding : same Activation : Relu	(None,73,128)
Maxpooling_1D_1	Type : max Taille : 2 Stride : 1	(None,36,128)
Dropout_1	Rate : 0.4	
Flatten	None	(None, 1792)
Dense	Activation : Relu	(None,256)
Dense	Activation : sigmoid	(None, nombre classes)

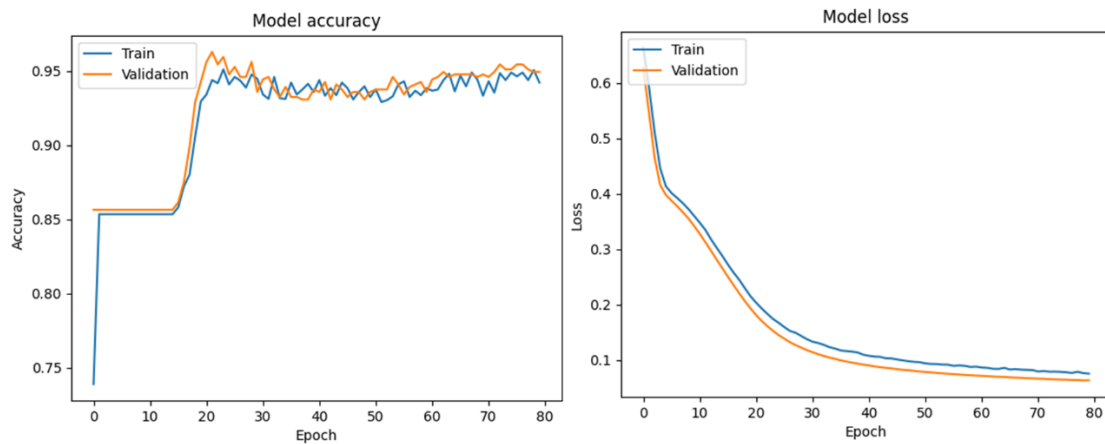


Figure 48 : Evolution de la précision et de la perte lors de l'entraînement du CNN 1D.

Bien que le CNN 1D présente une vitesse de classification rapide, avec un temps de 0.01 s/spectre, il offre une précision de 95.6 %. Sa structure, conçue pour gérer efficacement les interactions à courte distance avec les convolutions, s'avère moins adaptée pour traiter les interactions à longue distance présentes dans un spectre tels que des pics multiples corrélés ou des tendances plus globales de la courbe. Il peut cependant offrir une alternative rapide pour le tri spectral des HSI.

Les réseaux de neurones récurrents (RNN) et les Long Short-Term Memory (LSTM) sont réputés pour leur capacité à saisir les relations à longue distance dans les listes ou les spectres en raison de leur structure récurrente [243], [244]. Ces architectures sont particulièrement adaptées pour traiter des séquences de données, car elles conservent une mémoire des informations passées. Dans le cadre de cette étude, la couche LSTM de la bibliothèque Keras de TensorFlow a été utilisée pour exploiter ces avantages et améliorer la capacité de classification des spectres en suivant l'architecture présentée dans le Tableau 17 qui a été optimisé pour maximiser la précision en limitant le sur-apprentissage et la taille de réseau (Figure 49).

Tableau 17: Structure LSTM pour la classification des spectres.

Couche	Paramètres	Sortie
Entrée	None	(None,75,2)
LSTM	Filtres : 2048 Activation : tanh	(None,2048)
Dense	Activation : Relu	(None,4096)
Dense	Activation : sigmoid	(None, nombre classes)

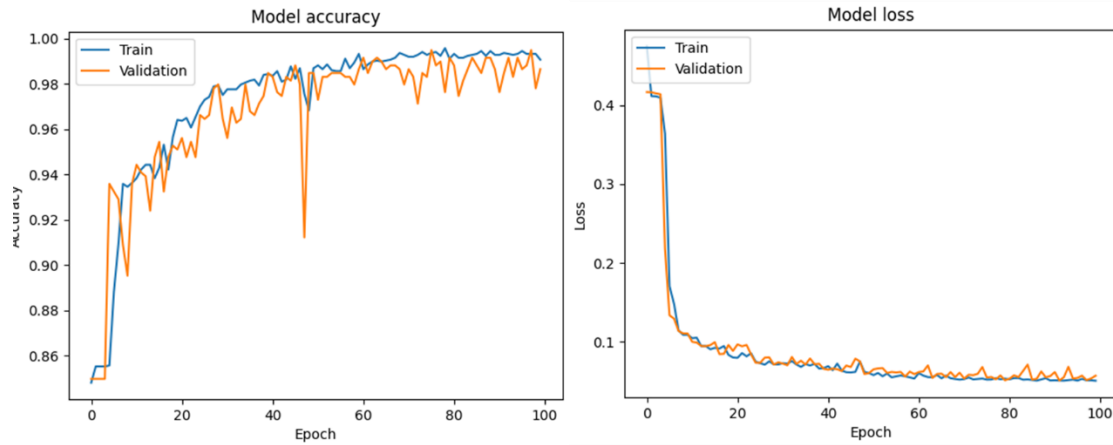


Figure 49 : Evolution de la précision et de la perte lors de l'entraînement du RNN.

Bien que les RNN/LSTM excellent dans la capture des relations à longue distance qui leur permet d'atteindre une précision de 99.2 %, leur principal inconvénient réside dans la complexité de leur architecture récurrente, ce qui les rend parfois inefficaces en termes de rapidité de traitement. La vitesse de classification d'un spectre par cet algorithme est de 0,05 s/spectre ce qui en fait une alternative précise mais lente pour une application industrielle comparée au CNN.

Défini par Bradbury et al. en 2017 [221], les quasi-récurrent neural networks (QRNN) ont été conçus pour exploiter les avantages des CNN qui sont rapides, tout en gardant les informations à longue distance permises par les LSTM. La structure du QRNN 1D est définie pour une séquence d'entrée $X \in \mathbb{R}^{T \times n}$ avec T vecteurs à n dimensions. Ici chaque composante de X représente une valeur du spectre associée à une énergie. Le vecteur d'entrée subit ensuite une étape de convolution pour créer trois sorties $Z = \tanh(W_Z * X)$, $F = \sigma(W_F * X)$ et $O = \sigma(W_O * X)$. La sortie du réseau est définie comme $h_t = o_t \otimes c_t$, avec $c_t = f_t \otimes c_{t-1} + (1 - f_t) \otimes z_t$ (Figure 50) avec \otimes un produit de tenseurs. Les valeurs paramètres des différentes couches ont été optimisées pour maximiser la précision et limiter le sur-apprentissage avec une vitesse de classification la plus faible possible.

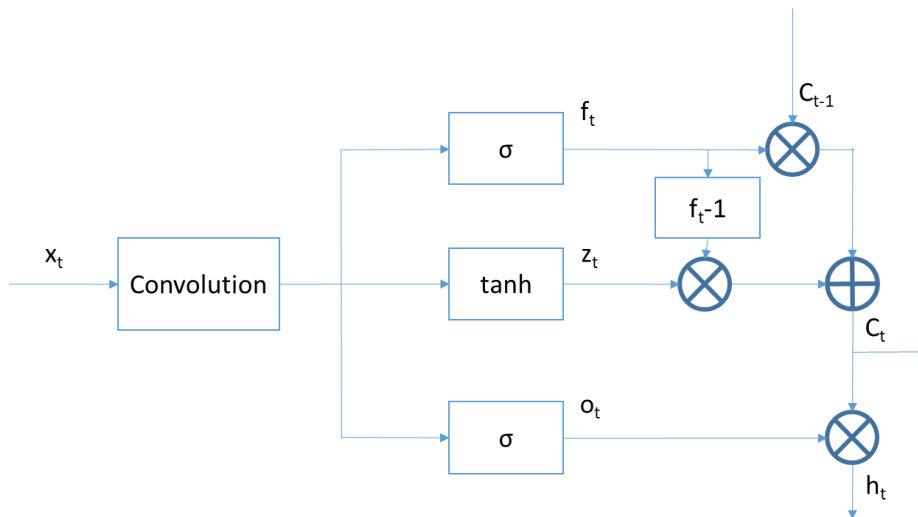


Figure 50 : Schéma de fonctionnement du QRNN 1D étudié.

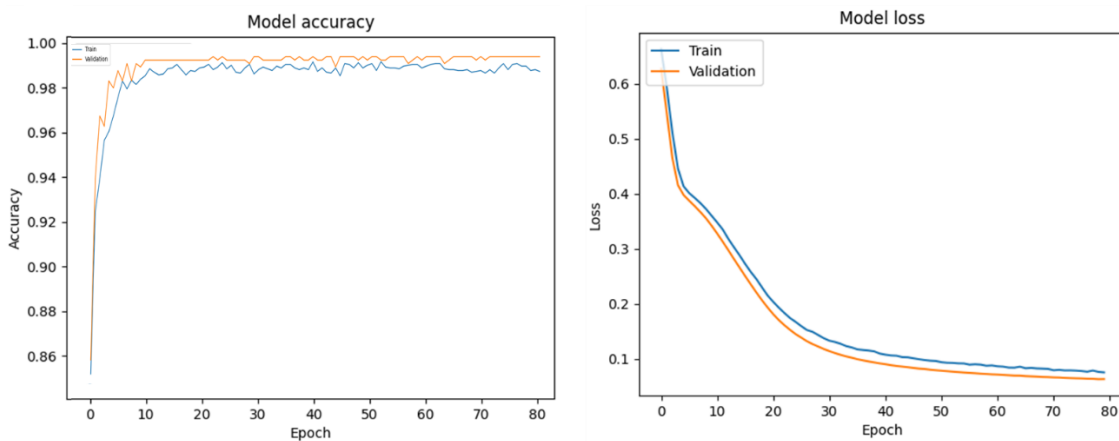


Figure 51 : Evolution de la précision et de la perte lors de l'entraînement du QRNN.

L'utilisation de QRNN 1D offre une combinaison optimale des avantages des LSTM et des CNN dans la classification des spectres. Elle présente une vitesse nettement supérieure à celle du LSTM étudié, atteignant 0,03 s/spectre, ainsi qu'une précision accrue par rapport au CNN, avec près de 99 % de précision sur le jeu de validation. Ces performances font des QRNN une alternative à la fois performante au niveau de la précision et plus rapides que les LSTM. Les QRNN pourraient alors être un choix privilégié pour la classification multi-labels des spectres dans notre contexte. En effet, lors d'un tri basé sur l'étude des spectres des EC il pourrait être judicieux d'appliquer la classification à différents spectres pour prendre en compte les inhomogénéités et réduire les erreurs possibles. Pour cela, le temps de classification par spectre est alors primordiale et doit être le plus faible possible.

Bien que les QRNN 1D présentent des perspectives intéressantes, il est essentiel de souligner que cette approche spectrale ne permet que la classification de spectres individuels. Les EC étant hétérogènes, il n'est pas viable dans un contexte industriel de traiter chaque spectre des HSI pour les classer qui demanderait trop de temps par image. Afin d'intégrer les informations spatiales et spectrales de manière holistique, il est donc nécessaire de traiter l'ensemble de la HSI simultanément. En se basant sur les résultats antérieurs et les études menées sur les HSI [245], l'utilisation de QRNN 3D semble être une option prometteuse qui mérite d'être explorée par la suite.

4.5 CONCLUSION

L'utilisation de la spectroscopie multi-énergies par transmission des rayons-X se révèle être une méthode permettant d'obtenir des informations approfondies sur la composition des EC, favorisant ainsi un tri plus précis en regroupant les EC en fonction de leur composition élémentaire. Cette méthode proche du tri bi-énergies utilisé dans l'industrie minière ou du recyclage permet d'aller plus loin et de différencier plusieurs éléments dans une même mixture ou dans un même flux de EC. Plusieurs méthodes ont été présentées et peuvent être utilisées à cet effet, adaptées aux besoins spécifiques et aux ressources de calcul disponibles, allant de l'étude simple de l'absorbance en passant par l'étude des spectres et de la recherche de maxima locaux jusqu'à l'utilisation d'algorithmes d'intelligence artificielle pour la classification des spectres.

Bien que ce procédé présente quelques limitations, notamment en termes de durée d'acquisition et de traitement des HSI, ces problèmes peuvent être limités en utilisant des algorithmes de traitement des données appropriés. Ce chapitre démontre que ces méthodes, complémentaires au tri optique, peuvent s'intégrer efficacement dans le processus de tri des EC, apportant une précision supplémentaire et rendant le procédé capable de différencier un plus grand nombre de types d'EC (jusqu'à 14 types différents avec la MEXRT contre seulement 8 avec le tri optique). Le tout en gardant une précision supérieure à 95 %. L'étude à une plus grande échelle est nécessaire pour vérifier les hypothèses sur l'enrichissement et la réduction de la complexité élémentaire des flux, contribuant ainsi à faciliter les étapes ultérieures du traitement et du recyclage.

5 CHAPITRE 5 : RESULTATS GENERAUX SUR LE PROCEDURE DE TRI

5.1 INTRODUCTION

Avec les bases établies par l'étude approfondie des différentes méthodes de classification et présentée dans le chapitre précédent, notre attention s'est alors tournée : (i) vers l'évaluation du procédé combinant ces différentes méthodes de tri ainsi que ; (ii) une étude du procédé à plus grande échelle et en conditions réelles. L'objectif principal de ces études était d'évaluer la faisabilité et la viabilité du procédé de tri dans le contexte d'une application industrielle. Chacune des méthodes de tri, lorsqu'appliquée individuellement, a en effet démontré des performances notables dans des conditions contrôlées, soulignant ainsi la possibilité de la transposition de ces résultats vers des environnements réels. De plus, il est important d'examiner la pertinence de ce tri au-delà du regroupement entre eux d'EC similaires. Par conséquent, ce chapitre aborde le procédé dans son ensemble et dans le contexte industriel du tri des EC, mettant en lumière les résultats concernant la concentration des flux en éléments ciblés et la réduction de la complexité des flux à traiter. Ces informations sont cruciales pour déterminer si le procédé est viable pour faciliter des processus de recyclage en aval plus simples, offrant ainsi un accès à de nouveaux éléments jusqu'alors perdus.

5.2 RESULTATS PUBLIES

Les résultats de ces différentes méthodes de tri combinées ont été publiés dans différents journaux. Ces résultats comprennent un premier tri spécifiquement dédié à l'extraction des condensateurs céramiques basé sur du titanate de baryum et du néodyme permettant de recycler de façon économiquement viable, et pour la première fois, le néodyme qui jusqu'alors était présent en trop faible concentration dans les flux de DEEE pour être recyclé. Le second article quant à lui décrit un procédé de tri global permettant de différencier jusqu'à 14 types d'EC différents et démontrant l'efficacité de ce tri dans l'enrichissement des flux triés ainsi que la réduction de leur complexité élémentaire.

5.2.1 Tri des condensateurs au néodyme

Cette première étude part du constat que moins de 1 % du néodyme est recyclé dans le monde à l'heure actuelle alors que près de 12 wt% du néodyme est utilisé dans les condensateurs. Dans ce premier article, le procédé de tri permet d'extraire les condensateurs céramiques (single layer ceramic capacitors SLCC) grâce au tri par vision industrielle couplée au algorithmes de classification des images et d'ensuite différencier les différents types de SLCC pour en extraire spécifiquement celles contenant du néodyme.

Pour ce faire, le tri mis en place tire parti de la spécificité des formes des SLCC très reconnaissables et facilement extraits du flux initial d'EC grâce à la vision industrielle et un réseau de neurones convolutif permettant de classer les images. Une fois extraits du flux principal, les SLCC contenant du Nd peuvent être séparés des autres grâce à l'utilisation du MEXRT et l'extraction des spectres pour la reconnaissance du K-edge du Nd en transmission. Cette combinaison permet d'extraire les SLCC contenant du Nd avec une précision de 90.8 %. Une fois regroupés, les SLCC au Nd présentent une concentration de 15.1 wt% en Nd, ce qui est déjà une grande augmentation par rapport au flux initial composé de la totalité des EC dans lequel le Nd n'est pas détectable par ICP-OES (avec une limite de détection de 1 ppm). Après cette étape de tri et une série d'étapes d'enrichissements par procédés physiques (broyage, tri magnétique et par élutriation (différence de vitesse de sédimentation)), la céramique contenant le Nd a alors été lixiviée de façon sélective par acide nitrique afin d'extraire le Nd. Une fois précipité et calciné, il est directement obtenu avec une pureté de 99.5 %.

Cette article met en exergue l'intérêt économique du tri dans les procédés de recyclage des DEEE, notamment pour les terres rares, comme exemple d'éléments présents en faible concentration dans la masse totale, mais très concentrés ponctuellement dans certains EC. Grâce à la combinaison du tri et d'un procédé de recyclage hydrométallurgique sur mesure pour ces EC, une simulation du procédé ne prenant en compte que l'extraction du néodyme montre que le procédé global est rentable économiquement à un niveau industriel.

Dans cet article, Dr. Dong Xia, Research Fellow au laboratoire commun CEA/NTU SCARCE, est l'investigateur principal qui a proposé d'étudier le recyclage du Nd présent dans les SLCC et qui a développé la partie de procédé hydrométallurgique ainsi que de sa simulation. Quant à la partie sur le tri, j'en ai été le principal acteur avec le soutien de Dr. Ange Maurice, lui aussi Research Fellow au laboratoire commun CEA/NTU SCARCE, au tout début de l'élaboration du prototype de tri ainsi que pour les premières études de tri. Dr. Andréa Brambilla du CEA/LETI a, quant à lui, apporté ses conseils sur les techniques relatives au détecteur MEXRT sachant qu'il est l'un des concepteurs de cette nouvelle technologie. Le projet a été encadré et guidé pendant toute sa durée par Dr. Jean-Christophe P. Gabriel (Professeur invité à NTU) ainsi que par Prof. Alex Qingyu Yan pour la partie simulation des réactions mises en jeu.

Ci-dessous se trouve une traduction de l'Anglais vers le Français de l'abstract de cet article.

Abstract :

Le néodyme étant un métal stratégique coûteux indispensable à notre société, l'enjeu clé est de sécuriser son approvisionnement et de rendre son utilisation durable. Cependant, avec moins de 1% de recyclage actuel, nous sommes loin d'atteindre cet

objectif. Bien que des travaux soient en cours pour recycler les alliages magnétiques Nd des moteurs électriques, peu d'attention a été accordée au recyclage des petits composants à base de céramique contenant du Nd, malgré leur part de 12% sur le marché du Nd. Dans cet article, nous démontrons un processus de recyclage économiquement viable du Nd à partir de tels composants présents dans les déchets électroniques. Nous avons abordé le problème de la dilution élevée de Nd dans les déchets électroniques complexes par le déploiement en amont du désassemblage simultané, de la vision par machine et du tri simultané par transmission d'énergie X multi-niveaux (une première), suivi d'une valorisation précise en vertu des différences de magnétisme, de densité et de ténacité à la fracture. Les concentrés résultants sont principalement des céramiques diélectriques (BaO-Nd₂O₃-TiO₂), contenant 38,3% en poids de Nd. Bien que les céramiques soient généralement réfractaires, le Nd peut être simplement lixivié dans HNO₃ concentré à partir de ces diélectriques avec une haute sélectivité dans des conditions optimisées. Ensuite, le Nd peut être récupéré par précipitation d'oxalate, tandis que 60% de HNO₃ peut être régénéré. Pour élaborer sur le mécanisme de la lixiviation, les cinétiques, la thermodynamique et la nature des liaisons ont été étudiés par des calculs théoriques. L'efficacité globale de récupération de Nd atteint 91,1%, aboutissant à du Nd₂O₃ de qualité commerciale (> 99,6%). Plus important encore, l'itinéraire de recyclage est estimé rentable dans les quatre ans sur la base de marges conservatrices. Ce travail offre une stratégie prometteuse pour récupérer des métaux stratégiques rarement recyclés vers une conception en circuit fermé.

Ci-dessous se trouve l'article publié sous licence open access dans Chemical Engineering Journal 2022.

SUSTAINABLE ROUTE FOR ND RECYCLING FROM WASTE ELECTRONIC COMPONENTS FEATURED WITH UNIQUE ELEMENT-SPECIFIC SORTING ENABLING SIMPLIFIED HYDROMETALLURGY

Dong Xia^{a,*}, Nicolas M. Charpentier^a, Ange A. Maurice^a, Andrea Brambilla^b, Qingyu Yan^a, Jean-Christophe P. Gabriela^{c,*}

^a SCARCE Laboratory, Energy research institute @ NTU, Nanyang Technological University, 50 Nanyang Drive, 639798, Singapore

^b Université Grenoble Alpes, CEA Leti, 38054 Grenoble, France

^c Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN 91191, Gif-sur-Yvette, France

* Corresponding authors

E-mail addresses: xiadong@ntu.edu.sg (D. Xia), jean.gabriel@cea.fr (J-C. P. Gabriel)

Abstract:

Neodymium being an expensive strategic metal indispensable for our society, the key issue is to secure its supply and make its usage sustainable. However, with less than

1% of it currently being recycled, we are far from achieving this. Although some work is underway to recycle electrical engines' large Nd-based magnet alloys, little attention has been given to recycling small Nd-containing ceramic-based components, despite their 12% share of the Nd market. Herein, we demonstrate an economically viable Nd recycling process from such components found in electronic wastes. We tackled the issue of high Nd dilution in complex e-wastes through the upstream deployment of simultaneous disassembly, machine vision and multi-energy X-ray transmission sorting (first-of-its-kind), followed by precise beneficiation in virtue of the difference in magnetism, density and fracture toughness. The resulting concentrates are mainly dielectric ceramics ($\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$), containing 38.3% of Nd. Although ceramics are refractory in general, Nd can be simply leached in concentrated HNO_3 from these dielectrics with high selectivity under optimized conditions. Subsequently, Nd can be recovered by oxalate precipitation while 60% of HNO_3 can be regenerated. To elaborate on the mechanism of the leaching, the related kinetics, thermodynamics and bonding nature were investigated through theoretical computations. The overall Nd recovery efficiency reaches 91.1% ending up with commercial-grade Nd_2O_3 ($> 99.6\%$). More importantly, the recycling route is estimated profitable within four years based on conservative margins. This work provides a promising strategy to recover rarely recycled strategic metals towards a closed-loop design.

Keywords: Neodymium sustainability, Ceramic capacitor, Multi-energy X-ray transmittance (ME-XRT), Precise beneficiation, Selective leaching, Integrated recycling route

INTRODUCTION

Rare earth elements (REEs) play a vital role in revolutionizing modern technologies involving communications, electrical vehicles, renewable energy, state-of-the-art materials and other applications that impact our daily life [1-4]. Although not being scarce in geological terms, REEs have gained global attention as strategic resources due to the uneven regional distribution of economically viable ores, and concerns about scarcity in supply chains [5-7]. The global market for REEs is estimated at 221 thousand tons for the year 2020, which is essential to industries worth trillions of dollars [8]. Among the 17 REEs, Nd is acknowledged as one of the most critical in terms of its importance to clean energy production and its supply chain associated risks [9], and demand is anticipated to rise by 700% from 2010 to 2035 [10]. In response to tightened Chinese export quotas, many countries have gathered pace in diversifying their supply chains [11].

Given the technical difficulties in mining and separation, and the associated adverse environmental consequences, a few countries, like the U.S., are boosting their REE production from primary resources, while other countries that lack REE resources, like Europe and Japan, are gearing up REE recycling from secondary resources [12,13]. This

is particularly beneficial if the recycled REEs are those that are in short supply [14,15]. Therefore, some research has been seen in recent years of recycling Nd from end-of-life permanent magnets and rechargeable batteries, with a focus on utilizing chemical routes [16-20]. The recycling potential is obvious, but substantial chemical use and effluent treatment inhibits a profitable industry. Other endeavours were devoted to resolving the high variability of input materials [21,22], or targeting green REE production and recycling, such as bioleaching [23,24], peptide-based mineralization [25], selective crystallization [26], selective absorption through nanoengineered cellulose [27] and selective ligand chemistry based on thermodynamic or kinetic control [28,29]. Nevertheless, the current recycling rate of Nd is still extremely low (~1% in Europe) due to the challenge to economical integrating of the new processes into existing processes [30]. Certainly, sustainable Nd recycling routes are urgently required to achieve a circular Nd economy.

Beyond magnets and batteries, there is also an important potential, yet ignored, for recycling Nd from ceramic-based electronic components, which accounts for 12 % of total Nd end uses [31]. Ceramics that contain Nd are a family of microwave dielectric materials commonly used in mobile phones, base stations and other electronic and communication applications [32]. With the arrival of the 5G era and the trend of electronic miniaturization, the applications of these ceramics will increase astronomically due to their excellent dielectric properties [33,34]. Unlike recycling of large magnets or battery alloys which have easier access to their resources, these waste dielectrics are discarded with a deluge of highly complex e-wastes, in which Nd is so diluted that it is at trace concentrations. Despite existing industrial processes that dismantle e-wastes, pre-concentration of Nd from individual components is far more challenging to achieve because element-specific sorting technology does not exist [35,36]. Indeed, sensor-based sorting has found industrial applications [37], but they are not element-specific (except for laser induced breakdown spectroscopy, but this spectroscopy can only perform near surface analysis) [38]. X-ray imaging may provide elemental identification because the concomitant photon energies span the spectroscopic features of most elements, but little actual application to e-waste processing has yet been established beyond single or dual energy transmission [39]. Hence our hypothesis that, despite the challenges, an integrated technical innovation able to fully exploit selectivity, based on optical, X-ray spectroscopy and other physico-mechanical methods, should provide enough Nd pre-concentration to make Nd recycling possible.

In this article, we therefore report the first economically viable integrated route to recycle Nd from waste printed circuit boards (PCBs), enabling us to achieve both a high recovery rate and high product purity. The route consists of simultaneous disassembly of electronic components (ECs); advanced sorting of these ECs; precise beneficiation to pulverise some materials, and then selective hydrometallurgy to separate the chemical elements (Fig. 1). Furthermore, it obeys a material closed-loop design, exploiting

maximum mechanophysical advantage and requiring minimum chemical input and process steps.

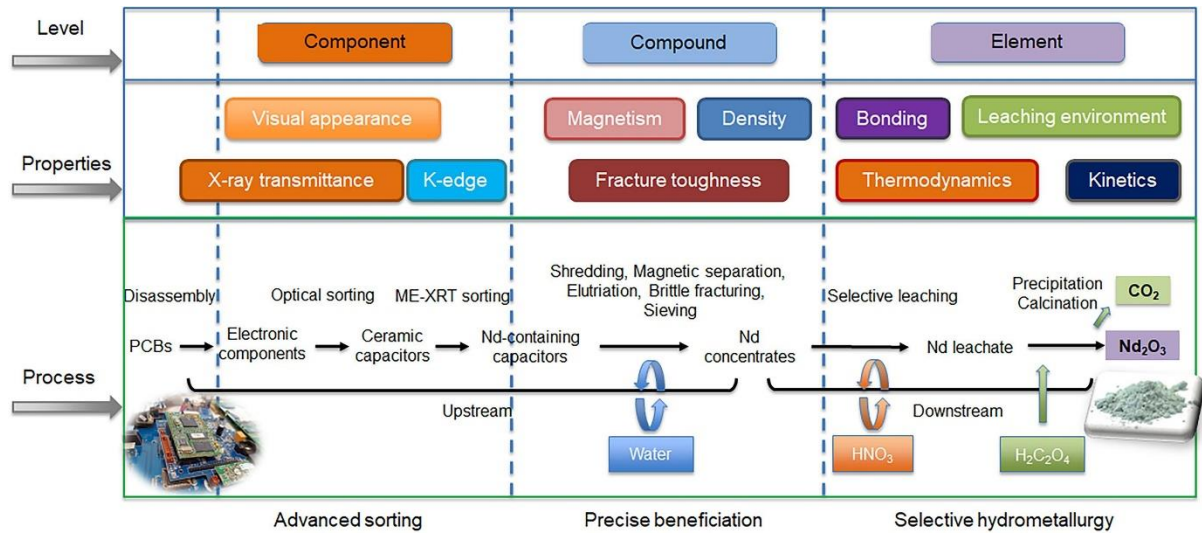


Fig. 1: Integrated route of Nd recycling from waste PCBs.

1 MATERIALS AND METHODS

1.1 MATERIALS

E-wastes were collected from Vans Chemistry Pte. Ltd., in India and Metalo international Pte. Ltd., in Singapore. The obtained e-wastes included PCBs, computers, mobile phones, televisions and other small household appliances. These complete electronic and electrical devices were first subject to manual disassembly to retrieve their PCBs. All the PCBs were heated in a box furnace (lindberg/Blue M, Thermo Scientific) at ~ 250 °C for 10 mins to melt solder and were shaken to release the surface-mounted ECs. These ECs were then mingled as the original e-waste stream for the sorting study. In addition, single layer ceramic capacitors (SLCCs, COG/NPO Dielectric) were procured from Vishay Intertechnology, Inc. to supplement the source of Nd-containing ECs for the study of the subsequent beneficiation and hydrometallurgy processes. Neodymium (III) nitrate hexahydrate (99.9%), neodymium oxide (99.9%), nitric acid (AR, 70%), hydrochloric acid (AR, 37%), sulphuric acid (AR, 95-98%), oxalic acid dihydrate (AR, $\geq 99\%$), sodium hydroxide (AR, $\geq 97\%$) and oxalate standard (TraceCERT[®]) were purchased from Sigma-Aldrich. Metal standard solutions, including neodymium, barium, titanium, silver, copper and tin were purchased from PerkinElmer. Ultra-pure water was obtained from a water purification system (WaterPro[®], Labconco Co.) with a resistivity of 18.2 M Ω -cm at 25 °C. All of the chemicals were used as received.

1.2 OPTICAL SORTING OF ECs

To specifically target ceramic capacitors using optical sorting, we narrowed the size range of ECs by selecting two categories, 1-5 mm and 5-10 mm, for the sieved samples. The optical sorting of these ECs was performed on a self-designed conveyor belt prototype (2.5 m long and 10 cm wide) integrated with a vibratory bowl feeder. The ECs were continuously conveyed on the belt at a speed of 0.9 m/s and passed through a filming zone, where images of the ECs were captured by an industrial camera (12 mm fixed focal lens, 25 images per second, BU505MCF Telicam, Toshiba) lit by a white LED ring (V2DR-i90A-W, Vital Vision Technology). The images were then processed with machine vision techniques to identify the distinctive traits of the various ECs, such as colours, appearances, edges and sizes. Specifically, a convolutional neural network (CNN) was applied to classify the traits that were stored in the database. The CNN was written in Python (version 3.6.8) using an open-source library (TensorFlow) and was built on a sequential mode based on three 2D convolution blocks with a max pool layer corresponding to each convolution layer. Finally, electro-pneumatic nozzles diverted the recognized ECs off the belt into sorting bins by directional airflow. Recovery rate and sorting accuracy were specified as the evaluation index for the sorting performance with the following equations:

Recovery rate (%) = the amount of sorted target ECs/the input amount of target ECs×100% (1)

Sorting accuracy (%) = the amount of sorted target ECs/the amount of ECs in the target bin×100% (2)

1.3 ME-XRT SORTING OF SLCCs

The element-based identification of SLCCs was performed on a modular fashioned ME-XRT device. X-ray was generated from an Xylon source operating at 120 kV and 1.2 mA, with 1 mm aluminium filtration. The XRT spectrum were recorded by a multi-energy X-ray detector (ME100, Detection Technology) with an acquisition time of 100 ms for each line, composed of 128 pixels, corresponding to the physical pixels of the detector. The SLCC samples were placed on cardboard that was attached to a motorized stage travelling at 0.4 cm/s along a direction perpendicular to both the detector line and the X-ray beam. The source was placed at 150 cm from the detector and 100 cm from the sample. The XRT mapping over the entire scanning area was acquired by integrating the total transmittance of each pixel on a full energy range (20-150 keV). The XRT spectrum of each individual SLCC was simply averaged from all the pixels that compose the SLCC body area to remove the photon signal noise from the detector. The K-edges of elements can be interpreted from the XRT spectrum. The performance of ME-XRT sorting was simulated with a Python code by considering both the K-edge distinctiveness of various elements and the ejection accuracy of the conveyor belt. The

ME-XRT sorting is currently being implemented onto our sorting conveyor, and is awaiting X-ray device operation licensing.

1.4 PHYSICAL BENEFICIATION OF Nd CONCENTRATES

The physical beneficiation process was composed of several consecutive processing units. The sorted Nd-containing SLCCs were coarsely shredded by a cutting mill (1 mm built-in sieve, SM200, Retsch) to liberate inner materials from cladding epoxy resins. Afterwards, ferromagnetic particles, which were mainly from connecting wires, were separated by means of a permanent magnet. Non-magnetic materials were transferred into a 1 L measuring cylinder that was half-full of tap water and were stirred intermittently until the particles were stratified according to their different settling velocities. Then the epoxy resin fraction was elutriated out with tap water from the top layer. The remaining heavy fraction was transferred to a mortar and was subject to brittle fracturing. As ceramics are brittle and metals are generally more ductile, we could readily comminute the dielectric fraction into finer powder while the metal fraction was flattened. Finally, Nd-containing dielectric fraction was obtained from the powder passing through a 0.25 mm sieve.

1.5 ACIDIC LEACHING OF Nd

The remaining metal impurities were first removed through preferential leaching, which was processed with a pulp density of 1500 g/L in 10 M HNO₃ at 25 °C for 5 min. After filtration and drying, the resulting solid phase was used as actual dielectric material (DM) for Nd leaching. The leaching was carried out in a 100 mL round bottom flask connected with a reflux condenser to minimize the loss of acid due to evaporation. A Teflon magnetic stirrer and weighted DM was loaded into the flask, which was submerged into an oil bath. The leaching was performed while charging a known amount of acid. The temperature was regulated by a hot plate (VWS-C7, VWR) and the stirring speed was maintained at 500 rpm. 10 M HNO₃, 10 M HCl and 5 M H₂SO₄ were compared using the same leaching conditions (50 g/L and 70 °C) to select the mineral acid that possessed the best leaching selectivity. Furthermore, for the leaching with HNO₃, we applied a Box-Behnken response surface design (Design-Expert 12) to study the effect of acid concentration, temperature and pulp density on the leaching rate, Nd concentration at equilibrium, and leaching efficiency. The range of acid concentration (7.5-12.5 M) and temperature (70-110 °C) were selected according to a correlation between HNO₃ boiling point and its concentration, which was generated from EquilWin software (version 4.01). The pulp density was studied in an industrially practical range (50-400 g/L). The maximization of the three responses and the reasonability of each operating parameter were all considered to optimize the leaching condition. To follow the leaching kinetics, the leachate was withdrawn at different time intervals and the Nd concentration was measured with XRF (calibrated by ICP-OES) until it reached a plateau. Moreover, we also performed the leaching with samples withdrawn only at the

plateau time to characterize the final leachate solution and the solid residues after filtration (0.22 μm).

1.6 PRECIPITATION AND CALCINATION

Nd precipitation experiments with oxalic acid were guided by specification simulations using Hydra-Medusa software to optimize the Nd feed concentration and oxalic acid dosage. The precipitation experiments were carried out in enclosed vials at 25 $^{\circ}\text{C}$ for 3 h with constant stirring. The concentrations of Nd and oxalate (ox) ions were determined before and after precipitation. The precipitate after filtration (0.22 μm) was calcined in a box furnace at 900 $^{\circ}\text{C}$ for 1 h to produce the final metal oxide products.

1.6.1 Calculations in hydrometallurgy

The leaching kinetic data was fitted using the shrinking core models. The models under surface chemical control (eq. 3) and product layer diffusion control (eq. 4) are respectively presented as [40]:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = k_c \cdot t \quad (3)$$

$$1 - (2/3)x - (1 - x)^{2/3} = k_d \cdot t \quad (4)$$

where k_c and k_d represent the apparent chemical reaction rate constant (h^{-1}) and the apparent diffusion reaction rate constant (h^{-1}), respectively. x is the time-dependent fraction at time t (h) and is expressed as:

$$x = M_t / M_0 \times 100\% \quad (5)$$

where M_0 is the initial mass of Nd in DM and M_t is the instantaneous mass of Nd in the leachate.

The leaching efficiency (x_{LE}) and precipitation efficiency (x_{PR}) were calculated with the following equations:

$$x_{\text{LE}} = M_L / M_0 \times 100\% \quad (6)$$

$$x_{\text{PR}} = (1 - M_P / M_L) \times 100\% \quad (7)$$

where M_L is the mass of ion in leachate and M_P is the mass of ion in the solution after precipitation.

According to the Arrhenius equation, the relationship between the specific rate constant k (k_c or k_d) and the absolute temperature (T , K) can be correlated, thus the apparent activation energy E_a ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) can be estimated by taking the natural logarithm of the Arrhenius equation:

$$\ln k = \frac{-E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (8)$$

where A is the frequency factor, and R is the universal gas constant ($8.3145 \text{ J}\cdot\text{k}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Using Outotec HSC Chemistry software (v 9.5.1), standard enthalpy of formation (ΔH_f^0 , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and standard Gibbs free energies of formation (ΔG_f^0 , $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) at certain temperatures were obtained from the database or the estimation module for reactants and products involved in reactions. Therefore, the thermodynamic data of the reactions, including Gibbs free energies ($\Delta_r G^0$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), enthalpy change ($\Delta_r H^0$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) and entropy change ($\Delta_r S^0$, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), can be calculated according to Hess' law.

1.6.2 Sample characterizations

Metal contents in raw SLCC samples and calcined products were measured with an ICP–OES (OP Optima 8000, PerkinElmer) after acidic digestion at 240 °C for 1.5 h using a microwave digestion system (ETHOS UP, MILESTONE). Metal concentrations in solution were measured after required dilution using either an ICP-OES or a handheld XRF spectrometer (Vanta C series, Olympus) calibrated by the ICP-OES. The pH of the solution was measured by an analytical pH meter (SevenCompact, METTLER TOLEDO) after dilution of 20000 times considering that the dissociation of highly diluted HNO_3 is almost complete [41]. Concentrations of oxalate ions in solution were analysed with ion chromatography (930 Compact IC Flex, Metrohm). Phase compositions of samples were examined by a powder X-ray diffractometer (XRD-6000, Shimadzu) with $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) radiation, employing a step size of 0.01° , in a range of $10 \leq 2\theta \leq 80$. The phase quantities were calculated by the elemental composition or were analysed by MAUD software (v 2.98) on a basis of Rietveld refinement. Surface morphology and elemental mapping of solid phase was characterized by scanning electron microscopy equipped with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS, JSM 7600F, JEOL). Microscopic images were captured with a digital microscope ($\times 50$, RS Pro). Density of particles was measured with water displacement method. To test fracture toughness of the DM, bulk SLCCs were hot mounted in epoxy material in a cylindrical shape and ground with sandpaper to expose a polished surface of the DM. The test was performed by a micro Vickers hardness tester (Wilson VH1150, Buehler) at a force of 49 N with the peak load maintained for 10 s and the fracture toughness (K_c , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) was calculated following the equation [42]:

$$K_c = \xi_v^R (E/H)^{1/2} (P/c^{3/2}) \quad (9)$$

where ξ_v^R is a material-independent constant of 0.016 ± 0.004 , E is Young's modulus (GPa), H is the Vickers hardness ($H = P/2a^2$, GPa), P is the peak load (N), c is the characteristic dimensions of the radial crack (m), and a is half of the diagonal length of indentation (m).

First-principles computations

Defect formation energies were computed based on density functional theory (DFT). The $\text{BaO-Nd}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ system is known to construct from perovskite-like units, interrelated on the base of tetragonal tungsten-bronze-structure, which can be

represented as a connection of the following layers: $(\text{Ba}_{1/2}\text{O})-(\text{Ba}_{1/2}\text{TiO}_3)-(\text{NdTiO}_3)-(\text{NdTiO}_3)$, thus this material tends to cleave along the $(\text{Ba}_{1/2}\text{O})$ plane [43]. To simplify the computing process, we only selected BaTi_2O_5 and $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}$ as approximate representatives to compare the difference of defect formation energies between Ba and Nd. The First-principles calculations of the unit cells were performed using Cambridge serial total energy package (CASTEP)1 code, in which a plane wave basis set was used [44]. The Ba/Nd vacancy model was obtained by removing Ba/Nd atoms from the corresponding unit cell. The exchange and correlation interactions were modelled using the generalized gradient approximation (GGA) and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)2 functional. The Vanderbilt ultrasoft pseudopotential3 was used with a cut-off energy of 500 eV [45]. Geometric convergence tolerances were set at a maximum force of 0.03 eV/Å, maximum energy change of 10^{-5} eV/atom, maximum displacement of 0.001 Å and maximum stress of 0.5 GPa. The sampling in the Brillouin zone was set at $3 \times 3 \times 3$ with the Monkhorst-Pack method. The formula to calculate the defect formation energy (E_F) is given by the following equation [47]:

$$E_F = E_{\text{def}} - E_{\text{per}} - \mu_i \quad (10)$$

where E_{def} and E_{per} are total energies of defect and perfect unit cells, respectively. μ_i is the chemical potential of the atom of element (Ba or Nd).

Flowsheet simulation and economic analysis

The flowsheet simulation and economic analysis were performed with SuperPro Designer software (v 8.5) for the entire Nd recycling process based on a commercial scale. Since the upstream sorting and beneficiation section can be operated in a continuous mode while the downstream hydrometallurgy section was designed in a batch mode, we simulated the two sub-processes separately. The mass and energy balance was calculated according to the same operating parameters optimized from lab-scale experiments. The economic indices were estimated by taking into account fixed capital costs, operating costs and revenues from major products. The price of each input and output material was defined based on the built-in database of SuperPro Designer or the information from commercial websites. We used a 1.0 w% fraction of Nd based ceramic capacitors for a general mix of electronic components obtained from the disassembly of PCBs. This is based on our mass balance of the disassembly of 100 kg of PCBs that contained ~10% of ceramic-based capacitors, of which the probability that these are Nd based ceramics is 0.1. By focusing only on the Nd, without considering the recovery of other metals that are known to be economically viable, we have defined an extremely conservative scenario. Besides, the operating cost of the optical-x-ray sorting process could be as low as 0.2-0.3 \$/MT of the processed material [48], while we set 2.8 \$/MT for utilities costs and 72.4 \$/MT for labour costs.

2 RESULTS AND DISCUSSION

The first step of the process was a complete dismantling of waste PCBs, followed by a size sorting using a sieving tower. Since many such processes already exist in industry (a field we recently reviewed) [36], we did not investigate it further and just performed dismantling ourselves as per the description given in Section 2.1.

2.1 OPTICAL AND ME-XRT SORTING

The next step was to investigate sorting Nd-based ECs out of miscellaneous waste ECs. We worked on two size ranges of waste ECs bins, 1-5 mm and 5-10 mm, in which single layer ceramic capacitors (SLCCs), multiple layer ceramic capacitors (MLCCs), electrolytic capacitors, integrated circuits (ICs), connectors, inductors, resistors and other surface-mount devices (SMDs) were present. These ECs were continuously fed onto a homebuilt sorting prototype (1-10 kg/h capacity) equipped with a conveyer belt, where their visual traits (colour, shape, edge and size) were captured and were subject to image analysis with the aid of machine vision techniques (Fig. 2 a). The ECs were classified according to the traits stored in our database and were ejected pneumatically into different sorting bins. The average recovery rate and sorting accuracy in a single iteration could reach 81.6% and 79.5%, respectively (Fig. 2 b, c). However, in the case of SLCCs, recovery rates as high as 100%, with an average sorting accuracy of 90.8%, were obtained owing to their distinctive visual trait. The limitation of this step was that it did not separate the capacitors as a function of their elemental composition.

Next, we acquired energy-resolved imaging of the resulting SLCCs by multi-energy XRT (ME-XRT) scanning using a 64-energy-channel semiconductor photon-counting detector technology (Fig. 2 d) [49]. With this technology, not only can we (i) separate SLCCs based on their transmittance, thus discriminating between the average composition of heavier and lighter atoms, see prominent colourful contrasts in Fig. 2 e and XRF verification ; but for the first time in such sorting we were also able to (ii) use each pixel's ME-XRT spectrum to separate components based on their element-specific K-edge absorption analysis. The local minimum intensity of the ME-XRT spectral curve was found to be located within a given range of the energy corresponding to the elemental K-edge, enabling us to differentiate Nd from Ba and Ta (Fig. 2 f). It's worth noting that although Ba is a constituted element for both Ba-(Ca)-Ti-O and Ba-Nd-Ti-O SLCCs, their detected K-edges were found at 37.4 keV and 43.6 keV, respectively, indicating a proper sorting window between the two types of SLCCs. From this data, and assuming the same ejection performance as in the optical sorting, we could estimate that ME-XRT based sorting would enable an Nd based SLCC recovery rate of 100%. We measured that the final (optical+ME-XRT) sorting bin, containing solely Nd ceramic based capacitors, would have a 15.1 wt.% of Nd (hence worth ~\$25k/metric ton in its 99%+ pure oxide form).

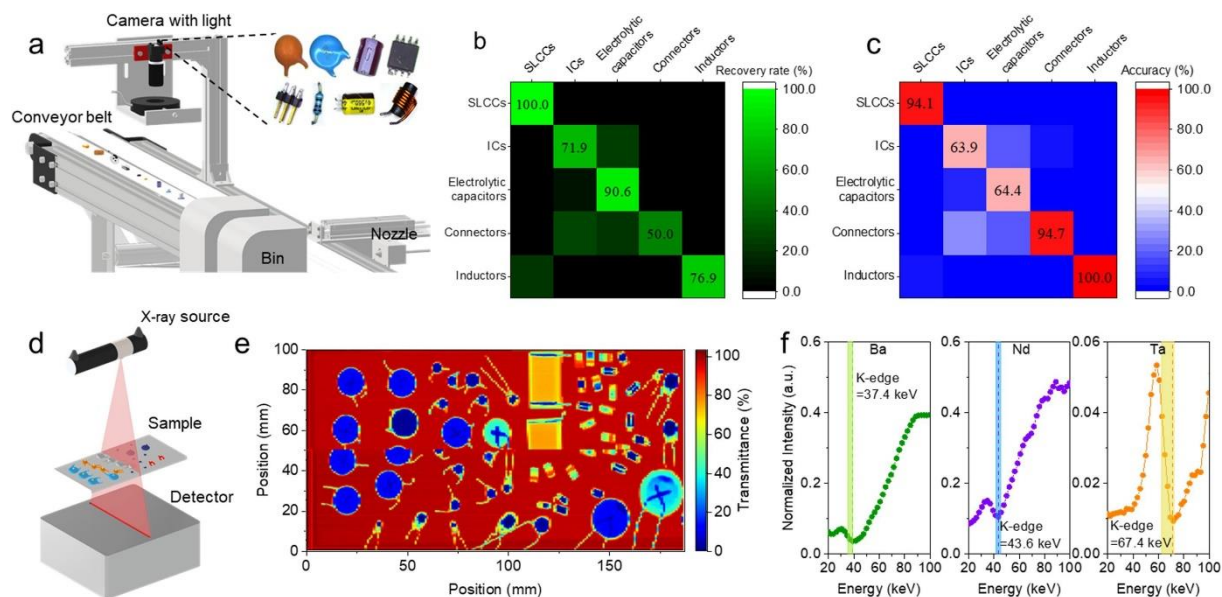


Fig. 3: Sorting performance of ECs. a) 3D schematic illustration of our optical prototype for sorting of various ECs. The inset images indicate the pictures of various ECs captured by the camera; b) Recovery rate confusion matrix of sorted ECs in the size category of 5–10 mm; c) Accuracy confusion matrix of sorted ECs in the size category of 5–10 mm; d) Schematic principle of ME-XRT acquisition in which the sample is scanned along the long axis using a fan X-ray beam (for magnification); e) ME-XRT transmittance mapping image of optically sorted SLCCs; f) Representative ME-XRT spectra for three different types of SLCCs, including Ba-containing but Nd-free (Ba), Nd-containing (Nd) and Ta-containing (Ta) SLCCs. The dashed lines indicate the detected minima of the curves and the half-transparent rectangles indicate the K-edges of Ba, Nd and Ta in a range of ± 2 , ± 2 and ± 5 keV, respectively.

2.2 PRECISE BENEFICIATION

The sorted Nd-containing SLCCs were found to have distinctive three-layer structures (metallic-ceramic-metallic) covered by epoxy resin as a protective coating, and Nd was only present in the innermost dielectric material (DM). To isolate the DM layer and allow for a pre-concentration in Nd, the SLCCs were subjected to a series of physical beneficiation treatments. The mass fraction of each composition following the processing flow is shown in Fig. 3 a. After the liberation of inner materials by coarse shredding, some ferromagnetic materials (FM) containing Fe and Ni were removed by magnetic separation. Subsequently, the protective coating fraction was separated from the dielectric and conductive materials (D&CM) through elutriation in water, taking advantage of the difference in settling velocity, which, in the case of the same particle size, is proportional to the density difference between particles and water, according to Stokes' Law. The fracture toughness of the DM was tested to be $1.92 \pm 0.28 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ by indentation at a force of $\sim 50 \text{ N}$, implying that the brittleness of the DM is similar to

other well-known ceramics [42]. We therefore readily separated the brittle DM from the ductile conductive material (CM) through brittle fracturing and subsequent sieving in virtue of their different deformation/fracture responses to impression. The retrieved ceramic rich DM fraction accounted for 36.5% of the total input mass.

Through the physical beneficiation, we were able to enrich the Nd content from 15.1% in the initial SLCCs to 38.3% in the final Nd concentrate with the high Nd recovery rate of 92.8 % (Fig. 3 b). The XRD on the DM fraction showed a composition of $Ba_{3.6}Nd_{9.6}Ti_{18}O_{54}$ (50.2%), $Nd_2Ti_2O_7$ (27.3%), and $Nd_4Ti_9O_{24}$ (7.8%), with some amorphous organic impurities accounting for the remainder. Actually, typical $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ based ceramics with a general formula of $Ba_{6-3n}Nd_{8+2n}Ti_{18}O_{54}$ have a similar XRD pattern. The number n was endowed 0.8 due to the presence of $Nd_4Ti_9O_{24}$ when the ceramic is rich in Nd_2O_3 [50]. Furthermore, the fractions of FM and CM, which account for 18.2% and 3.2% of the total input mass, respectively, were found to contain concentrated valuable metals such as Cu and Sn, hence available for further resource recovery.

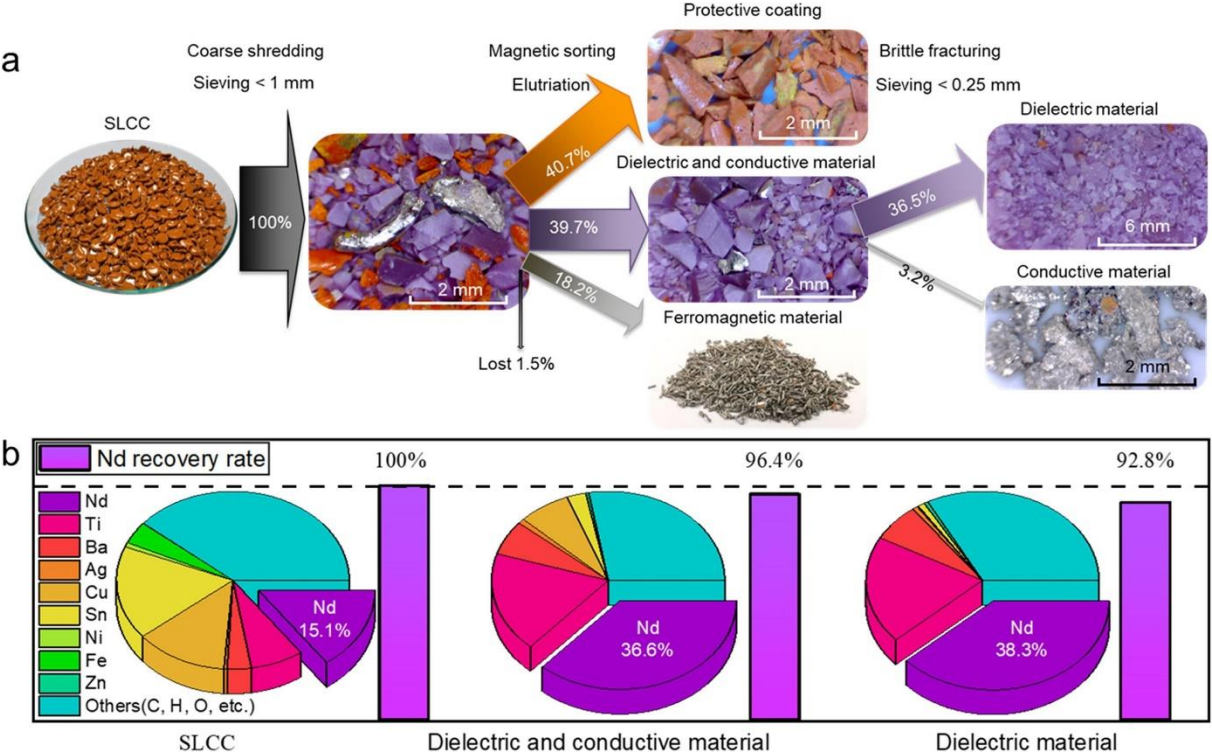


Fig. 4 :Precise beneficiation of SLCCs. a) Flow chart of physical beneficiation process and associated mass fraction of materials. b) Element compositions of Nd concentrates and Nd recovery rate in each step.

2.3 SELECTIVE HYDROMETALLURGY

Then, the DM fraction was subjected to a short course of initial leaching with 10 M HNO_3 for 5 min. 98.2 % Ag and 93.4 % Cu were preferentially removed into the leachate,

while 99.9% of the Nd was retained in the solid phase. Sn also mostly remained in the solid phase as it could form insoluble metastannic acid (H_2SnO_3). We then compared the leaching performance of three mineral acids (Fig. 4 a). HCl and HNO_3 demonstrated a similar leaching efficiency for Nd and Ba, higher than that of H_2SO_4 . However, HNO_3 possessed better selectivity than HCl as there was much less transfer of Ti into the leachate. Therefore, HNO_3 was selected as the best mineral acid to leach DM. An additional study of the effects of operating parameters on the Nd leaching performance was performed, based on a Box-Behnken response surface experimental design. The results indicated that raising the temperature significantly improved the reaction rate but slightly affected the Nd leaching efficiency. Nd concentration at equilibrium increased almost linearly with pulp density in the studied range. HNO_3 concentration did not directly influence the three responses; however, it can affect the boiling point of HNO_3 , which limits the maximum heating temperature at ambient pressure. As a result, the optimal leaching condition was determined to be at 10 M HNO_3 , 110 °C and 400 g/L. These optimal conditions provided the advantage of a better leaching selectivity for Nd over Ba. We also studied the kinetics of Nd leaching from the DM. The kinetic data fit better with Eq. (3), ($r^2 = 0.9966$, $n = 15$) than Eq. (4) ($r^2 = 0.9098$, $n = 15$) (see Section 2.7), indicating that surface chemical control dominated the leaching kinetics instead of product layer diffusion control, according to shrinking core models [40,51]. Under these determined optimal conditions, the leaching equilibrium was reached within 25 hours, with final neodymium concentrations reaching close to 1 M, and an Nd leaching efficiency of up to 99.3% (Fig. 4 b).

After the leaching, the original smooth morphology of the DM particles was replaced by hundreds of corrosion fronts and newly formed agglomerations of crystals, which varied in size from nano-scale to sub-micro-scale depending on the duration of leaching (Fig. 4 c-e). The XRD results also verified that the original crystalline and amorphous phases present in the DM disappeared gradually, and that TiO_2 (P4₂/mnm [136]) was formed instead (Fig. 4 f). There were some unidentified peaks found in the solid residue but the amounts appeared insignificant compared with that of TiO_2 . Remaining Nd-containing phases were barely found in the solid residue at the leaching efficiency of 99%, also corroborating the excellent leaching selectivity.

We then precipitated Nd^{3+} with oxalic acid to recover Nd from the leachate as per the reaction: $2\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Nd}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}(\text{s}) + 6\text{HNO}_3$. Guided by Hydra-Medusa simulation, an excess amount of oxalate (ox) besides the stoichiometric amount is always required to achieve complete Nd precipitation in a concentrated HNO_3 medium. The fraction of non-precipitated Nd at the stoichiometric dosage, and the ratio of $[\text{ox}]/[\text{Nd}]$ for thorough precipitation both decrease with an increase of initial Nd concentration. Therefore, the leachate containing the highest Nd concentration from Run 5 was ideal to use as the feed solution for Nd precipitation. The simulated dosage of oxalic acid for thorough precipitation ($[\text{ox}]/[\text{Nd}]=1.76$) was verified

experimentally to be more desirable than the stoichiometric dosage ($[ox]/[Nd]=1.5$), in terms of the precipitation efficiency of both Nd and oxalate ions (Fig. 4 g). Furthermore, HNO_3 could be regenerated by the precipitation reaction, which is an important factor since HNO_3 is more expensive than more classic industrial acids. In theory, 100% HNO_3 should be recoverable from the leaching solution with no change in total $[HNO_3]$ after the precipitation, but in reality, we measured a recovery rate of 59.9%, with $[HNO_3]$ decreasing from 6.8 M to 6.3 M, due to HNO_3 thermal decomposition and other side reactions.

Over the hydrometallurgical stage, the Nd recovery rate reached up to 98.2%, and the calcined product at 900 °C showed a purity of Nd_2O_3 as high as 99.6% (Fig. 4 h), with an impurity fraction composed of 0.3% ZnO and 0.1% CuO. By contrast, Nd recovery was impracticable for D&CM when subjected to the same hydrometallurgical process (Fig. 4 e), due to the presence of some impure metals like Cu, thus confirming the prerequisite role of beneficiation and pre-leaching to the successful implementation of hydrometallurgy in the recycling route.

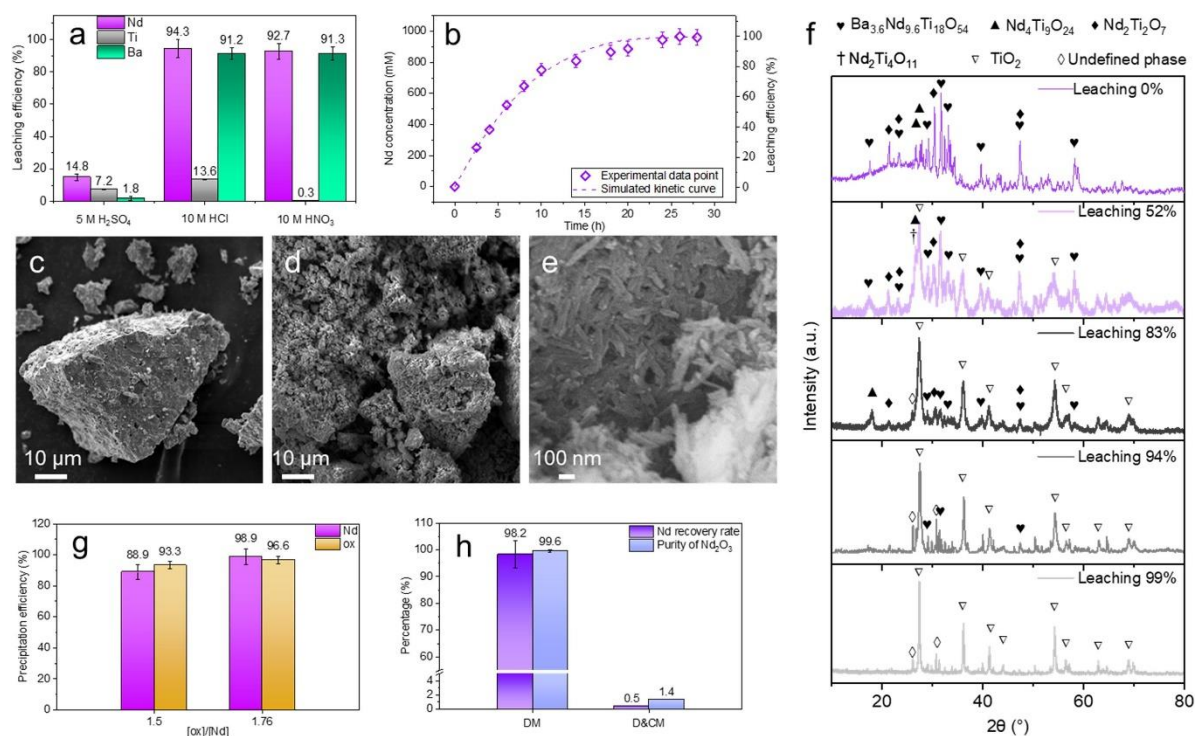


Fig. 5: Nd recovery by selective hydrometallurgy. a) Comparison of three mineral acids on the selectivity of leaching at 70 °C and a pulp density of 50 g/L for 80 h. b) Nd leaching kinetic curve at the optimized leaching condition (10 M HNO_3 , 110 °C, 400 g/L), presented as Nd concentration and leaching efficiency versus time. c) SEM image of original DM. d) SEM image of solid residue after leaching of DM for 86 h in the batch of Run 15. e) SEM image of solid residue after leaching of DM for 28 h in the batch of Run 5. f) XRD pattern of DM and solid residue after the leaching of DM at various leaching

efficiency. g) Precipitation efficiency of Nd and oxalate at a ratio of $[ox]/[Nd]$ required by a stoichiometric dosage and a simulated excess dosage. h) Comparison of DM and D&CM as precursors subject to the same hydrometallurgical process in terms of Nd recovery rate and product purity.

2.4 LEACHING MECHANISM

The HNO_3 leaching step could be the most vulnerable step to the overall sustainability of this Nd recycling route, as it is the only mineral acid-consuming step to tackle the corrosion resistive nature of ceramics [52]. However, the Nd leaching efficiency and selectivity from the typical $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ system was unexpectedly high, enticing us to further investigate the leaching mechanism. According to our leaching kinetic results, surface chemical control dominated the leaching reaction, thus aggressive corrosion should occur at the solid-liquid interface. From the XRD results, intermediate phases were not detected during the leaching although the layered perovskite-like $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ ceramics tend to cleave along the $(Ba_{1/2}O)$ plane [43]. The possible presence of $Nd_2Ti_4O_{11}$ was no exception because it was deemed as the same phase as $Nd_4Ti_9O_{12}$ [53]. TiO_2 was found to be the dominant product in the solid residue, which was verified by Hydra-Medusa simulation, as the dissociated TiO^{2+} can progressively form TiO_2 crystals with the consumption of HNO_3 and increase of pH. According to Le Chatelier's principle, the crystallization phenomena could play a major driving role in the leaching reaction by affecting its equilibrium, hence explaining the high leaching efficiency. However, it still does not explain the leaching selectivity between Nd and Ba.

To elucidate the latter point, we explored the effect of bonding natures and leaching environments through theoretical approaches. First, HNO_3 leaching results in material defects, have formation energies which provide insights on their relative likelihood to be attacked [47]. To simplify computation, the Nd/Ba vacancy model was established on $Nd_2Ti_4O_{11}$ and $BaTi_2O_5$ unit cells instead of the large $Ba_{3.6}Nd_{9.6}Ti_{18}O_{54}$ unit cell (Fig. 5 a). The defect formation energies (E_f) of Nd and Ba are 10.0 eV and 11.6 eV, respectively, based on the first-principle calculations, suggesting Nd could be more prone to attack by acid than Ba. From a structural perspective, the $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ ceramic is constructed of a network of corner-sharing TiO_6 octahedra, creating Nd-dominating tetragonal channels and Ba-dominating pentagonal channels, thus Nd may be removed more easily when mutual diffusion occurs between the ceramic ions with the acid medium [54]. On the other hand, we found that the Ba concentrations in the leachate varied little with the increase of pulp density, which is reminiscent of the effect of solubility. According to our solution simulation, $NdNO_3^{2+}$ and $Ba(NO_3)_2$ are supposed to be the major species for Nd and Ba in the given leaching environment (Fig. 5 b). Although $Ba(NO_3)_2$ is highly soluble in water, it has low solubility in concentrated HNO_3 (e.g. $\sim 10^{-3}$ M in 12 M HNO_3) unlike the $NdNO_3^{2+}$ ion, which is consistent with our results. Therefore, the concentrated HNO_3 leaching environment

appears crucial for enabling the Nd leaching selectivity.

Furthermore, we also examined the leaching reaction's thermodynamic. The cleavage reactions (1) and (2) were validated not to occur spontaneously at 110 °C, as their values of Δ_rG° are positive. The sub-reactions (3)-(6) are thermodynamically favourable as their Δ_rG° are all negative at 110 °C. The leaching sub-reactions (3)-(5) are exothermic and the sub-reaction of TiO_2 formation is endothermic. Hence, the overall major leaching exothermic reaction can be expressed as:

$\text{BaNd}_{5.3}\text{Ti}_{8.2}\text{O}_{25.35} + 17.9\text{H}^+ + 7.3\text{NO}_3^- \rightarrow 5.3\text{NdNO}_3^{2+} + \text{Ba}(\text{NO}_3)_2(\text{s}) + 8.2\text{TiO}_2(\text{s}) + 8.95\text{H}_2\text{O}$ (visualised in (Fig. 5 c)). Combining the estimated apparent activation energy ($E_a=51.5\pm 2.9$ kJ/mol) obtained from Arrhenius equation plots, we could roughly depict an energy diagram of the leaching reaction (Fig. 5 d), corroborating our observations on different effects of elevated temperatures on leaching rate and leaching efficiency.

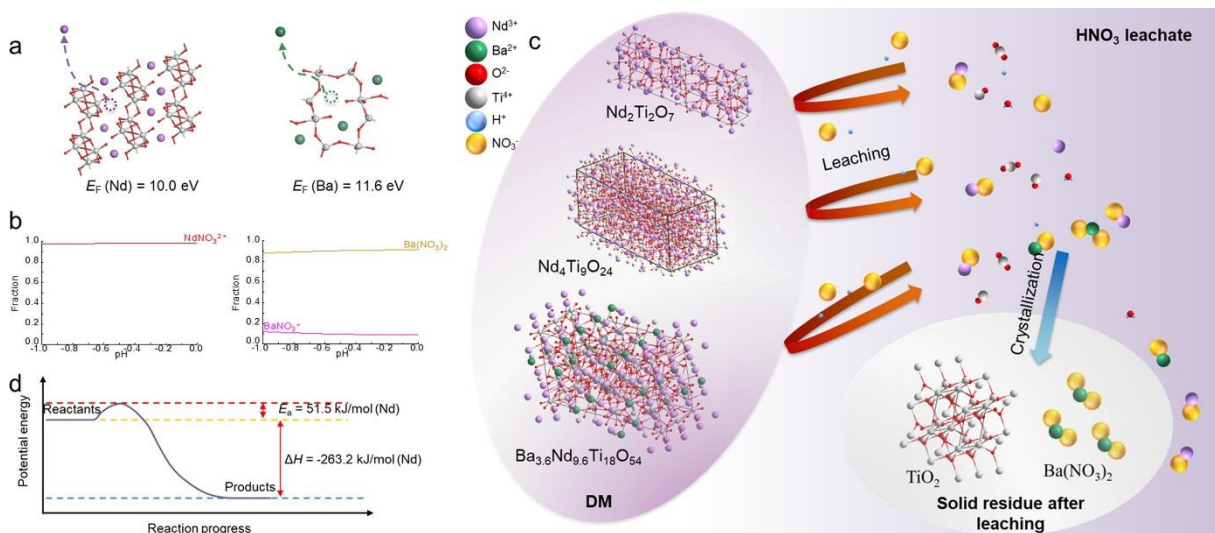


Fig. 5: Proposed mechanism on leaching selectivity. a) Simulated Nd/Ba vacancy model by removing one Nd/Ba atom from $\text{Nd}_2\text{Ti}_4\text{O}_{11}/\text{BaTi}_2\text{O}_5$ unit cell and the resulting defect formation energy. b) Simulated fractions of Nd and Ba species in the leachate versus the change of pH, when $[\text{Nd}^{3+}]_{\text{total}} = 962$ mM, $[\text{TiO}_2^{+}]_{\text{total}} = 14.2$ Mm, $[\text{Ba}^{2+}]_{\text{total}} = 173$ mM and $[\text{NO}_3^-]_{\text{total}} = 10.0$ M. c) Proposed reaction mechanism of selective Nd leaching from DM. d) Energy diagram of the Nd leaching reaction from DM with 10 M HNO_3 at 110 °C.

2.5 FEATURES OF THE RECYCLING FLOWSHEET

The Nd recycling route developed in this study integrates many advantageous features that are seldom present in existing e-waste recycling technologies. Firstly, the optical sorting is compatible with high speed conveyor belts, it is a consistent and objective technique that identifies and sorts ECs by geometric and visual criteria after their

simultaneous disassembly. The ME-XRT sorting is element-specific and is highly accurate even for complex EC structures. Compared with XRF technology, it offers much better localization, although ME-XRT can be less sensitive in element inspection. The combination of the optical and ME-XRT sorting aids in the development of an automated process, favours both high efficiency and high accuracy, and avoids time-consuming and less efficient manual or robotic picking. Secondly, in the beneficiation stage, it takes advantage of different physical properties, including magnetism, density and fracture toughness, successively. Each processing unit is simple to operate continuously without consuming exogenous material. This stage works as an important link between the early sorting and the subsequent hydrometallurgy, so that the specific element is further enriched and the chemical treatment is just pertinent to the ceramic fraction. Thirdly, in the hydrometallurgy stage, as Nd is refined and pure for its use in dielectrics, the cumbersome solvent extraction can be avoided by recovering pure Nd from the early element-specific sorting. Furthermore, the chemicals used in this stage are arranged in a hyperlinked loop, partially eliminating HNO_3 consumption by regenerating it with more sustainable oxalic acid. All of the processing units can be up-scaled to industrial equipment from a flowsheet projection view (Fig. 7 a). The three stages are flexible enough to be either operated in different companies or integrated together into one company.

2.6 ECONOMIC ASSESSMENT

To further study the potential of this technically feasible process, we evaluated the economic viability of this new Nd recycling route by industrial process simulation. First, mass and energy were balanced separately for the upstream sorting and beneficiation process and the downstream hydrometallurgy process according to the weight percentage, stoichiometry and operating conditions obtained from our lab-scale work. Then we defined the price of all the input and output materials based on current market prices from various sources. The detailed cost and benefit analysis is shown in. The payback time is 3.6 and 4.2 years, for the upstream and downstream sub-processes respectively (Fig. 7 b and c). However, this is a conservative scenario as we have not yet considered the recovery of other metals (eg. Cu, Ag and Sn) that are already known to be economically viable throughout classical processing. With these estimates, we concluded that the Nd recycling process is profitable, hence we are currently scaling it up in our facility.

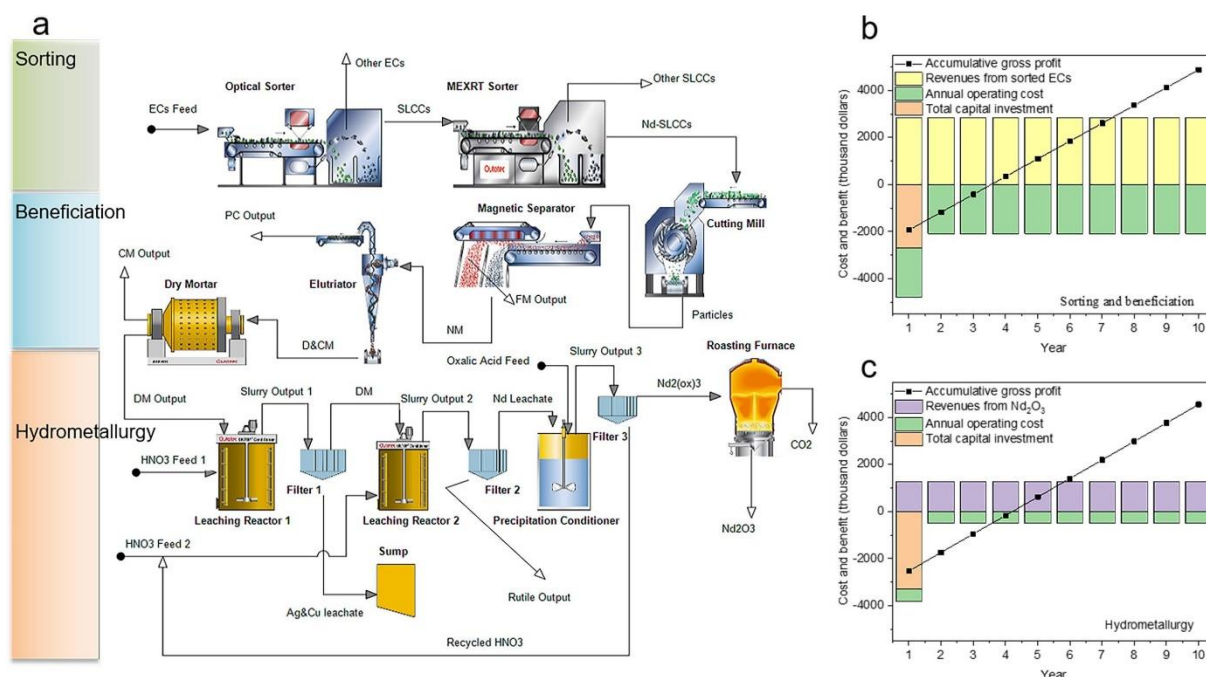


Fig. 7 : Flowsheet and economic assessment of the Nd recycling route. a) Conceived flowsheet of the Nd recycling route (generated using HSC Chemistry software). b) Cost and benefit analysis of the sorting and beneficiation section over 10 years. c) Cost and benefit analysis of the hydrometallurgy section over 10 years.

3 CONCLUSIONS

In summary, our study proves that, for the first time, one can profitably recycle Nd from the ceramic fraction contained in highly complex e-wastes following a technically, economically and environmentally feasible route. In virtue of simultaneous disassembly, optical and MEXRT sorting, the issue of high Nd dilution in e-wastes can be effectively tackled, while other valuable ECs can be streamed into different categories with this element-specific sorting. The employment of physical beneficiation can further reduce the complexity of elemental composition by taking advantage of different physical properties. Owing to the aforementioned processes, the obtained Nd concentrates (BaO-Nd₂O₃-TiO₂ dielectric materials) are merely subject to simple leaching and precipitation methods, to fulfil Nd recycling with high selectivity. Besides, nearly 60% HNO₃ can be regenerated by more sustainable H₂C₂O₄ in each loop of processing. This integrated Nd recycling route leads to a high recovery efficiency (91.1%) and a high purity of neodymium oxide product (>99.6%). To further extend the recycling potential, future studies will investigate recycling Nd-doped dielectrics, which contain less Nd, more miniaturized MLCCs and other REEs. More broadly, our research shows a promising prospect for urban-mining other, yet unrecycled, "specialty metals" from e-wastes in an economically and environmentally favourable way.

DECLARATION OF COMPETING INTEREST

All authors Competing interests: JCG and AB wish to declare that ME-XRT detector ME100 used in the work described here is commercialised by Detection Technology under patent licensing from CEA. The authors declare no other competing interests.

ACKNOWLEDGEMENTS

All authors acknowledge financial support from SCARCE project, which is supported by the National Research Foundation, Prime Minister's Office, Singapore, the Ministry of National Development, Singapore, and National Environment Agency, Ministry of the Environment and Water Resource, Singapore under the Closing the Waste Loop R&D Initiative as part of the Urban Solutions & Sustainability – Integration Fund [Award No. USS-IF-2018-4]. XD acknowledges Dr. Varun Rai for assistance on ICP-OES measurements, Xianyi Tan and Lan Yang for XRD and SEM-EDS characterizations, and Dr. Wenjing Huang for IC analysis.

REFERENCES

- [1] T. Cheisson, E.J. Schelter, Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels, *Science* 363 (2019) 489-493, <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aau7628>.
- [2] T. Zhong, J.M. Kindem, J.G. Bartholomew, J. Rochman, I. Craiciu, E. Miyazono, M. Bettinelli, E. Cavalli, V. Verma, S.W. Nam, Nanophotonic rare-earth quantum memory with optically controlled retrieval, *Science* 357 (2017) 1392-1395, <https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.aan5959>.
- [3] R. Ryoo, J. Kim, C. Jo, S.W. Han, J.-C. Kim, H. Park, J. Han, H.S. Shin, J.W. Shin, Rare-earth-platinum alloy nanoparticles in mesoporous zeolite for catalysis, *Nature* 585 (2020) 221-224, <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2671-4>.
- [4] H. Wang, X. Wu, Y. Yang, M. Nishiura, Z. Hou, Co-syndiospecific Alternating Copolymerization of Functionalized Propylenes and Styrene by Rare-Earth Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.* 132 (2020) 7240-7244, <https://doi.org/10.1002/anie.201915760>.
- [5] The State Council Information Office of the People's Republic of China, Situation and Policies of China's Rare Earth Industry, Beijing, 2010.
- [6] U.S. Government Accountability Office, Rare earth materials in the defense supply

chain, Washington, D.C., 2010.

[7] European Commission, Critical raw materials for the EU. Report of the Ad-hoc Working Group on Defining Critical Raw Materials, Brussels, Belgium, 2018.

[8] Global Industry Analysts Inc, Rare Earth Elements - Global Market Trajectory & Analytics, 2021.

[9] U.S. Department of Energy, Critical materials strategy, 2010.

[10] E. Alonso, A.M. Sherman, T.J. Wallington, M.P. Everson, F.R. Field, R. Roth, R.E. Kirchain, Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 3406-3414, <https://doi.org/10.1021/es203518d>.

[11] J.C. Lee, Z. Wen, Pathways for greening the supply of rare earth elements in China, *Nature Sustainability* 1 (2018) 598-605, <https://doi.org/10.1038/s41893-018-0154-5>.

[12] Y. Law, Politics could upend global trade in rare earth elements, *Science* 364 (2019) 114-115, <https://www.science.org/doi/full/10.1126/science.364.6436.114>.

[13] A. El Maangar, J. Theisen, C. Penisson, T. Zemb, J.-C.P. Gabriel, A microfluidic study of synergic liquid-liquid extraction of rare earth elements, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 5449-5462, <https://doi.org/10.1039/C9CP06569E>.

[14] K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Recycling of rare earths: a critical review, *J. Clean. Prod* 51 (2013) 1-22, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.

[15] P. Froehlich, T. Lorenz, G. Martin, B. Brett, M. Bertau, Valuable metals—recovery processes, current trends, and recycling strategies, *Angew. Chem. Int. Ed.* 56 (2017) 2544-2580, Valuable metals—recovery processes, current trends, and recycling strategies.

[16] K.K. Yadav, M. Anitha, D. Singh, V. Kain, NdFeB magnet recycling: Dysprosium recovery by non-dispersive solvent extraction employing hollow fibre membrane contactor, *Sep. Purif. Technol.* 194 (2018) 265-271, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.025>.

[17] A. Kumari, M.K. Sinha, S. Pramanik, S.K. Sahu, Recovery of rare earths from spent NdFeB magnets of wind turbine: Leaching and kinetic aspects, *Waste Manage.* 75 (2018) 486-498, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.01.033>.

[18] H.D. Bandara, K.D. Field, M.H. Emmert, Rare earth recovery from end-of-life motors employing green chemistry design principles, *Green Chem.* 18 (2016) 753-759,

<https://doi.org/10.1039/C5GC01255D>.

[19] Y. Yao, N.F. Farac, G. Azimi, Supercritical fluid extraction of rare earth elements from nickel metal hydride battery, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 1417-1426, <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03803>.

[20] X. Yang, J. Zhang, X. Fang, Rare earth element recycling from waste nickel-metal hydride batteries, *J. Hazard. Mater.* 279 (2014) 384-388, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.027>.

[21] A. Maurice, J. Theisen, J.-C.P. Gabriel, Microfluidic lab-on-chip advances for liquid-liquid extraction process studies, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 46 (2020) 20-35, <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.001>.

[22] A.A. Maurice, J. Theisen, V. Rai, F. Olivier, A. El Maangar, J. Duhamet, T. Zemb, J.C.P. Gabriel, First online X-ray fluorescence characterization of liquid-liquid extraction in microfluidics, *Nano Select* (2021), <https://doi.org/10.1002/nano.202100133>.

[23] A.M. Schmitz, B. Pian, S. Medin, M.C. Reid, M. Wu, E. Gazel, B. Barstow, Generation of a *Gluconobacter oxydans* knockout collection for improved extraction of rare earth elements, *Nat. Commun.* 12 (2021) 1-11, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-27047-4>.

[24] S. Dev, A. Sachan, F. Dehghani, T. Ghosh, B.R. Briggs, S. Aggarwal, Mechanisms of biological recovery of rare-earth elements from industrial and electronic wastes: A review, *Chem. Eng. J.* 397 (2020) 124596, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124596>.

[25] T. Hatanaka, A. Matsugami, T. Nonaka, H. Takagi, F. Hayashi, T. Tani, N. Ishida, Rationally designed mineralization for selective recovery of the rare earth elements, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1-10, <https://doi.org/10.1038/ncomms15670>.

[26] H. Yang, F. Peng, D.E. Schier, S.A. Markotic, X. Zhao, A.N. Hong, Y. Wang, P. Feng, X. Bu, Selective Crystallization of Rare-Earth Ions into Cationic Metal-Organic Frameworks for Rare-Earth Separation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 60 (2021) 11148-11152, <https://doi.org/10.1002/anie.202017042>.

[27] P. Wamea, M.L. Pitcher, J. Muthami, A. Sheikhi, Nanoengineering cellulose for the selective removal of neodymium: Towards sustainable rare earth element recovery, *Chem. Eng. J.* 428 (2022) 131086, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.131086>.

[28] J.A. Bogart, C.A. Lippincott, P.J. Carroll, E.J. Schelter, An Operationally Simple Method for Separating the Rare-Earth Elements Neodymium and Dysprosium, *Angew. Chem. Int. Ed.* 127 (2015) 8340-8343, <https://doi.org/10.1002/ange.201501659>.

[29] H. Fang, B.E. Cole, Y. Qiao, J.A. Bogart, T. Cheisson, B.C. Manor, P.J. Carroll, E.J. Schelter, Electro-kinetic Separation of Rare Earth Elements Using a Redox-Active

Ligand, *Angew. Chem. Int. Ed.* 129 (2017) 13635-13639, <https://doi.org/10.1002/ange.201706894>.

[30] European Commission, Report on critical raw materials and the circular economy, Brussels, Belgium, 2018.

[31] T.G. Goonan, Rare earth elements: End use and recyclability, US Department of the Interior, US Geological Survey, 2011.

[32] W. Wersing, Microwave ceramics for resonators and filters, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 1 (1996) 715-731, [https://doi.org/10.1016/S1359-0286\(96\)80056-8](https://doi.org/10.1016/S1359-0286(96)80056-8).

[33] M.A. Alam, L. Zuga, M.G. Pecht, Economics of rare earth elements in ceramic capacitors, *Ceram. Int.* 38 (2012) 6091-6098, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.068>.

[34] G. Wang, Q. Fu, P. Guo, M. Hu, H. Wang, S. Yu, Z. Zheng, W. Luo, Crystal structure, spectra analysis and dielectric characteristics of Ba₄M₂₈/3Ti₁₈O₅₄ (M= La, Pr, Nd, and Sm) microwave ceramics, *Ceram. Int.* 47 (2021) 1750-1757, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.294>.

[35] A.K. Awasthi, J. Li, L. Koh, O.A. Ogunseitan, Circular economy and electronic waste, *Nature Electronics* 2 (2019) 86-89, <https://doi.org/10.1038/s41928-019-0225-2>.

[36] A.A. Maurice, K.N. Dinh, N.M. Charpentier, A. Brambilla, J.-C.P. Gabriel, Dismantling of Printed Circuit Boards Enabling Electronic Components Sorting and Their Subsequent Treatment Open Improved Elemental Sustainability Opportunities, *Sustainability* 13 (2021) 10357, <https://doi.org/10.3390/su131810357>.

[37] Y. Lu, B. Yang, Y. Gao, Z. Xu, An automatic sorting system for electronic components detached from waste printed circuit boards, *Waste Manage.* 137 (2022) 1-8, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.10.016>.

[38] Q. Zeng, J.-B. Sirven, J.-C.P. Gabriel, C.Y. Tay, J.-M. Lee, Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis, *TrAC, Trends Anal. Chem.* (2021) 116280, <https://doi.org/10.1016/j.trac.2021.116280>.

[39] A. Sakdinawat, D. Attwood, Nanoscale X-ray imaging, *Nature photonics* 4 (2010) 840-848, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2010.267>.

[40] K.C. Liddell, Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation, *Hydrometallurgy* 79 (2005) 62-68, <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2003.07.011>.

[41] Y. Ziouane, G. Leturcq, New modeling of nitric acid dissociation function of acidity

and temperature, ACS omega 3 (2018) 6566-6576, <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00302>.

[42] A. Nastic, A. Merati, M. Bielawski, M. Bolduc, O. Fakolujo, M. Nganbe, Instrumented and Vickers indentation for the characterization of stiffness, hardness and toughness of zirconia toughened Al₂O₃ and SiC armor, J. Mater. Sci. Technol. 31 (2015) 773-783, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2015.06.005>.

[43] X. Kuang, F. Liao, S. Tian, X. Jing, A powder X-ray diffraction refinement of the BaNd₂Ti₃O₁₀ structure, Mater. Res. Bull. 37 (2002) 1755-1761, [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(02\)00856-5](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(02)00856-5).

[44] M. Segall, P.J. Lindan, M.a. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S. Clark, M. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, J. Phys.: Condens. Matter 14 (2002) 2717.

[45] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.

[46] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, Physical review B 41 (1990) 7892, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.

[47] W. Zhang, Z. Xu, H. Wang, First-Principles Study of the Native Defects in In I Crystal, J. Acta Physica Sinica 62 (2013) 243101.

[48] J. Kołacz, A. Wieniewski, Advanced separation methods in the X-ray-optical sorting systems, CUPRUM–Czasopismo Naukowo-Techniczne Górnictwa Rud (2015) 75.

[49] A. Brambilla, A. Gorecki, A. Potop, Characterizing a sample by material basis decomposition, United States Patent, Google Patents, U.S., 2021.

[50] L. Zhang, X. Chen, N. Qin, X. Liu, Upper limit of x in Ba_{6-3x}Nd_{8+2x}Ti₁₈O₅₄ new tungsten bronze solid solution, J. Eur. Ceram. Soc. 27 (2007) 3011-3016, <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.01.007>.

[51] P. Meshram, B. Pandey, T. Mankhand, Hydrometallurgical processing of spent lithium ion batteries (LIBs) in the presence of a reducing agent with emphasis on kinetics of leaching, Chem. Eng. J. 281 (2015) 418-427, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.06.071>.

[52] S.M. Lee, W.B. Lim, Y.S. Cho, Corrosion behavior of highly-crystallizable BaO–Nd₂O₃–TiO₂–B₂O₃ glass-based composites, Corros. Sci. 66 (2013) 399-403, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.08.062>.

[53] W. Gong, R. Zhang, Phase relationship in the TiO₂–Nd₂O₃ pseudo-binary system, *J. Alloys Compd.* 548 (2013) 216–221, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.08.112>.

[54] F. Azough, R.J. Cernik, B. Schaffer, D. Kepaptsoglou, Q.M. Ramasse, M. Bigatti, A. Ali, I. MacLaren, J. Barthel, M. Molinari, Tungsten Bronze Barium Neodymium Titanate (Ba_{6–3 n} Nd_{8+ 2 n} Ti₁₈O₅₄): An Intrinsic Nanostructured Material and Its Defect Distribution, *Inorg. Chem.* 55 (2016) 3338–3350, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02594>.

[55] P. Butkalyuk, I. Butkalyuk, R. Kuznetsov, A. Kupriyanov, R. Abdullov, Solubility of Radium Nitrate in Nitric Acid Solutions, *Radiochemistry* 61 (2019) 12–17, <https://doi.org/10.1134/S106636221901003X>.

5.2.2 Tri des EC à grande échelle

Le tri des SLCC au néodyme a démontré l'intérêt et l'efficacité du processus de tri élaboré. Une publication récente dans le journal "*Resources, Conservation & Recycling*" en 2023 détaille ce procédé à une plus large échelle, permettant de trier jusqu'à 14 types différents d'EC. Cette approche automatisée a porté sur le traitement de 10 kg de cartes de PCB, dont les EC ont été démantelés et triés.

L'étude met tout d'abord en évidence la fiabilité du tri, atteignant en moyenne une précision de 97,4 % pour le tri par vision industrielle, et une précision globale de 96,9 % en incluant le tri par MEXRT sur un ensemble de 14 EC différents. Ce nombre de types d'EC pouvant être triés dépasse de plus d'un facteur deux l'état de l'art actuel, où les meilleures études plafonnent à six types d'EC. Une fois la robustesse du tri démontrée, l'étude souligne l'utilité de ce processus dans l'enrichissement en éléments ciblés des flux et la réduction de leur complexité.

Suite au tri de 10 kg de PCB, il a été observé un enrichissement significatif des éléments ciblés dans les flux finaux, atteignant parfois des concentrations jusqu'à 10 000 fois supérieures à celles dans le flux initial, notamment pour l'or. Cette augmentation de concentration en éléments ciblés s'accompagne d'une diminution de la complexité des flux. En effet, une mesure de l'entropie des flux finaux a révélé une nette réduction de leur complexité se traduisant par une diminution du nombre d'éléments différents dans un flux et une augmentation de la concentration des éléments majeurs.

Cette étude met en avant l'utilité et la faisabilité d'un tel procédé de tri. Démontrant sa pertinence pour l'enrichissement des flux en éléments ciblé permettant ainsi leur accès. Ouvrant la porte à de nouvelles opportunités pour le recyclage des DEEE et également donnant accès à de nouvelles ressources qui jusqu'alors étaient perdues.

Pour cet article, j'ai été le principal investigateur prenant part à la conceptualisation, la méthodologie, le développement du code, l'interprétation des données et la rédaction initiale de la première version. J'ai reçu l'aide de Dr. Ange A. Maurice qui a contribué à l'origine de la conceptualisation et de l'investigation du projet. Dr. Dong Xia a participé à l'étude par ICP-OES et l'interprétation des résultats. Wen-Jie Li et Chang-Sian Chua ont participé à la caractérisation des EC par ICP-OES. Dr. Andrea Brambilla a lui contribué à la conceptualisation grâce à ses connaissances sur le détecteur MEXRT dont il est l'un des concepteurs. Le projet a été encadré et guidé pendant toute sa durée par Jean-Christophe Gabriel apportant son aide sur la conceptualisation, la méthodologie et l'interprétation des données.

Ci-dessous se trouve une traduction de l'abstract de cet article.

Abstract :

Le nombre croissant d'appareils électroniques a entraîné une augmentation des déchets électroniques. Un recyclage efficace est donc essentiel pour réduire l'impact sur l'environnement et récupérer les métaux de valeur. Cependant, les méthodes de recyclage traditionnelles peinent à les extraire en raison de leur faible concentration dans les déchets électroniques. Nous avons mis au point un système permettant de trier les composants électroniques des cartes de circuits imprimés en fonction de leur composition élémentaire. Ce système combine une reconnaissance optique basée sur un réseau neuronal convolutif et une spectroscopie de transmission de rayons X multi-énergie, démontrant une précision allant jusqu'à 96,9 % dans des conditions contrôlées. Ainsi, avec un enrichissement élémentaire allant jusqu'à 53,9 % en masse pour des échantillons réels, cette méthode rend économiquement viable la récupération de métaux critiques précédemment non recyclés en enrichissant les sacs de tri en métaux précieux, semi-précieux, réfractaires (Ta, Nb), de transition (Co, Cr, Mn, Ni, Zn, Ga, Bi, etc.) ou autres (In, Sn, Sb). Ces résultats démontrent les applications prometteuses de cette technologie pour atténuer l'impact environnemental des déchets électroniques et promouvoir la récupération durable de métaux précieux.

Ci-dessous se trouve l'article comme il a été soumis à l'éditeur pour publication après révisions mineures.

URBAN MINING OF UNEXPLOITED SPENT CRITICAL METALS FROM E-WASTE MADE POSSIBLE USING ADVANCED SORTING

Nicolas M. Charpentier^{1,2}, Ange A. Maurice¹, Dong Xia¹, Wen-Jie Li³, Chang-Sian Chua³, Andrea Brambilla⁴, Jean-Christophe P. Gabriel^{1,2,*}

¹ SCARCE Laboratory, Energy Research Institute @ NTU (ERI@N), Nanyang Technology University, 637553, Singapore.

² Université Paris-Saclay, CEA, CNRS, NIMBE, LICSEN, 91191, Gif-sur-Yvette, France.

³ School of Material Science and Engineering, Nanyang Technology University, 639798, Singapore.

⁴ Université Grenoble Alpes, CEA Leti, 38054 Grenoble, France

* Corresponding authors: JCP Gabriel (jean-christophe.gabriel@cea.fr)

KEYWORDS: Recycling, Waste PCBs, computer vision, Multi-energy X-ray Transmission, hyperspectral imaging, waste management

ABSTRACT

The growing number of electronic devices has led to in a surge in e-waste, making efficient recycling essential to reduce environmental impact and recover valuable metals. However, traditional recycling methods struggle to extract them due to their low concentrations in e-waste. Here, we developed a system to sort electronic

components from printed circuit boards by elemental composition. It combines a convolutional neural network-based optical recognition with multi-energy X-ray transmission spectroscopy, demonstrating up to 96.9% accuracy in controlled conditions. Hence, with an elemental enrichment of up to 53.9 wt.%, for real samples, this method renders economically viable the recovery of previously unrecycled critical metals by enriching sorting bags in precious, semi-precious, refractory (Ta, Nb), transition (Co, Cr, Mn, Ni, Zn, Ga, Bi, etc.) or other (In, Sn, Sb) metals. These findings demonstrate the promising applications of this technology in mitigating the environmental impact of e-waste and promoting the sustainable recovery of valuable metals.

INTRODUCTION

The technological development and the automation of our modern society is supported by an exponential increase in our use of electronics, which leads to a similar increase in the amount of waste from electrical and electronic equipment (WEEE) [1]. Manufacturing these devices requires a considerable volume of raw materials including valuable ones (gold, palladium, silver...), critical elements (rare earth elements (REEs) [2], tantalum, cobalt...) as well as hazardous products (lead, chromium, bromine...) [3]. Thus, making the electronic industry (considered from cradle to cradle) one of the most environmentally impacting [4].

A good way to reduce this industry's footprint would be to increase the efficiency of its recycling processes. But for this to happen, the major issue of the elemental complexity of the WEEEs' composition needs to be addressed. On that front, printed circuit boards (PCBs) [5], hold the record with more than sixty chemical elements that can be found in them [6]. Current methods of treating waste PCBs (WPCBs), which consist in first crushing and grinding them, produce a powder with a highly complex and heterogeneous chemical composition. This is then followed by physical separation of some particles [7] and the subsequent pyrometallurgical and hydrometallurgical process steps. With such an approach, although 60% of the value can be retrieved from the WPCBs, it only recycles one quarter of the chemical elements it contains, either the most concentrated or the most valuable (C, Cu, Ni, Fe, Al, Ti, Cr, Au, Pt, Ag, Pd, Pb, Sn) [8]. Indeed, with such processing, most other elements of interest become too diluted in the overall waste (down to a few ppm levels) and are therefore impossible to extract in an economically viable way. These elements are therefore lost as ash and disposed of through landfilling [9].

To more effectively access these spent chemical elements an alternative strategy is to

dismantle WPCBs to recover the electronic components (ECs) and sort them according to their type and chemical composition [6]. Recent studies have therefore explored some possible electronic components sorting and subsequent refining processes, such as optical sorting based on machine vision coupled with artificial intelligence (for example, convolutional neural network - CNN). The latter has shown promising results for the classification of ECs [10], [11]. So far, these methods have been limited to only a few EC categories, giving access to only a few more chemical elements. Other processes have privileged a selective robotic disassembly (pick and choose approach), which requires high precision for removing the targeted ECs. However, with a speed of a few tenths of a second per component retrieved, it can only be applied to high value ECs to be economically viable [12]. However, despite the significant improvement that these recent innovations have brought, these EC sorting techniques all rely on optical recognition, which has its own limitations. Indeed, while it is effective when components looking alike have similar composition [13], it does not allow for elemental separation when components look similar but have different chemical compositions. For example, this is observed with capacitors, multilayer ceramic capacitors or resistors. To tackle this issue, various spectroscopic methods have been developed such as near infrared (NIR) hyperspectral image spectroscopy (HSI) [14] or laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [15] giving access to some elemental composition of the components' surfaces. Using either spectra analysis or artificial intelligence these methods have shown high accuracy in the targeting of specific elements. Other recent studies have showed great progresses in the recognition of e-waste parts by combing optical imaging and HSI [16]. However, all these approaches can only analyse the surface composition of ECs and do not capture all the internal chemical composition and elements. For this reason, these are useful methods for the characterisation and sorting of homogeneous or monolithic materials such as plastics. To get access to some internal composition indication, few energies (one to five) X-ray transmission (XRT) spectroscopies have been used in a variety of fields such as mining [17], [18], food industry, medical imaging [19] or even plastic waste sorting [20], but these approaches do not have enough energy resolution to allow for the elemental sorting of mixture as complex as wasted electronic components from WPCBs. Hence, this study where we present a novel sorting method for ECs using both optical and Multi-Energy XRT (MEXRT) sorting (up to 128 energy levels) in which ECs were sorted on a custom-made prototype using a CNN for image recognition followed by MEXRT hyperspectral image spectroscopy analysis. We will show that it allows for the accurate classification of ECs based on their type and elemental composition leading to such an enrichment in many targeted elements, so as to provide access to previously unrecoverable spent elements.

1 MATERIALS AND METHODS

1.1 MATERIALS

For this study, model electronic components (ECs) from various manufacturers, with known specifications, were purchased from the distributor RS Components Singapore. They were then mixed with other ECs retrieved from the disassembly of spent printed circuit boards of various origins to form the model samples for the study. These PCBs, were extracted from end-of-life electronic products, from various applications such as mobile phones, domestic appliances, computers, or industrial devices, by manually dismantling the appliances. These PCBs were then disassembled by heating them in a furnace at ~ 200 °C for 10 minutes, to melt the solder, before being manually shaken or hammered to release and collect loose spent ECs. The latter were used to form the initial e-waste stream for the large-scale study.

Nitric acid (AR, 70 %), hydrochloric acid (AR, 37 %), and hydrogen peroxide solution (3 %), were purchased from Sigma-Aldrich. Metal standard solutions for ICP were purchased from PerkinElmer. Ultra-pure water was obtained from a water purification system (WaterPro[®], Labconco Co.) with a resistivity of 18.2 M Ω -cm at 25 °C. All the chemicals were used as received.

1.2 SIEVING

Once disassembled from the boards, ECs were segregated into 5 size categories by sieving. Using Retsch AS 300 shaker with screens of 40 mm, 10 mm, 5 mm, and 1 mm and a vibration amplitude of 1 mm for 5 minutes.

1.3 FEEDING SYSTEM

Each fraction of ECs was then separately loaded into a custom conical bowl feeder (50 cm larger base diameter, 30 cm smaller base diameter, and 20 cm height). The vibration frequency was set up at the harmonic frequency of the bowl for the entire study (55.2 Hz). The amplitude of the vibration is controlled by the input voltage delivered by the controller (Variable Frequency Vibratory Feeder Controller SDVC31-M by Nanjing CUH Science and Technology Co., Ltd) and tuned for each EC size to optimise the feeding rate. The tension delivered was set at 110 V for components between 10 mm and 40 mm in size and 95 V for components with a size between 5 mm and 10 mm and 90 V for components with a size between 1 mm and 5 mm. A home-made passive rotary feeder was installed at the exit of the bowl feeder to ensure that the ECs were dispensed one at a time onto the conveyor belt.

1.4 CONVEYOR SYSTEM

The ECs were conveyed on a custom-made 10 cm width and 2.5 m long belt mounted on a 90 cm high aluminium frame. The belt speed was controlled by adjusting the rotational speed of a DC motor. In this study, the rotational speed of the motor was set to 100 rpm for the optical sorting and 57 rpm for MEXRT sorting, which corresponds to a linear speed of 26.3 cm/s and 15 cm/s, respectively, for ECs placed on the belt (Figure 1).

1.5 VISION SYSTEM

Images of ECs were acquired using a BU505MCF Telicam, Toshiba camera coupled with a white LED ring (V2DR-i90A-W, Vital Vision Technology). Database of ECs pictures was built using manually sorted components from WPCBs only used for the training of the CNN. This database of 3720 images was then used to train the CNN used for the ECs' images classification during the sorting process. The CNN was coded in python (version 3.6.8) using the open-source library TensorFlow and the keras module. The CNN was based on a sequential architecture with three 2D convolution blocks (with respectively 64, 128, 256 output filters) each of them coupled with a max pool layer to reduce the output volume.

1.6 MULTI ENERGY X-RAY TRANSMISSION SORTING

ECs placed on the conveyor belt were forced to pass in between the X-ray generator, (VJ X-RAY (NY) LLC MODEL: IXS160BP200P107 with tungsten anode, running at 100 kV and 0.3 mA), and the MEXRT detector (ME100, Detection Technology). The latter was composed of a 128 pixels line each having an acquisition range from 19.2 keV up to 160 keV with a 1.1 keV binning. Both source-sample and sample-detector distances were 10 cm. For each sample, 50 lines of pixels were acquired on the fly (while the EC was passing above the detector thanks to the conveyor's movement), with an acquisition time of 2 ms per line (which is maximum exposure time that would not cause the detector to become saturated while the generator was operating at its defined energy level), thus creating a hyperspectral 3D image of the EC. To get an image with as little distortion as possible, the conveyor speed was set to 15 cm/s. It should be noted that to reduce the data collection size, the acquisition of the MEXRT detector was triggered by the detection of an EC by the upstream optical camera.

1.7 DATA TREATMENT

For each pixel of the hyperspectral image, the total number of photons was integrated, giving a 2D grey scale image representing the X-ray transmission of the ECs. The pixel with the lowest photon count was considered as being part of the EC and a 3*3 square of pixels was extracted around it to conduct the elemental characterisation. The k^{th}

component of the average spectrum $X \in \mathbb{N}^{128}$ was calculated from the chosen pixels as follow:

$$X_k = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_{i,j,k}}{n^2} \quad (1)$$

With $x_{i,j,k} \in \mathbb{N}$ the components of the $X_{i,j} \in \mathbb{N}^{128}$ spectrum of the pixel $p_{i,j}$ and n the number of pixels of the studied area. The average spectrum was then filtered using the Savitzky-Golay filter (Python SciPy library, window length = 11, polynomial order = 3) to reduce noise. Local maxima of the spectra were extracted and compared with the k-edge values of the different elements studied with an error of ± 1.1 keV, to takes into account the binning effect.

1.8 PNEUMATIC SORTING SYSTEM

Once classified, ECs were ejected by pneumatic nozzles (KNS-R02-100-4 used with compressed azote - 6 bar) from the belt in different bins placed along the conveyor belt. Solenoid valves (VQ21A1-5GZ-C6-F) were controlled using the nidaqmx python library.

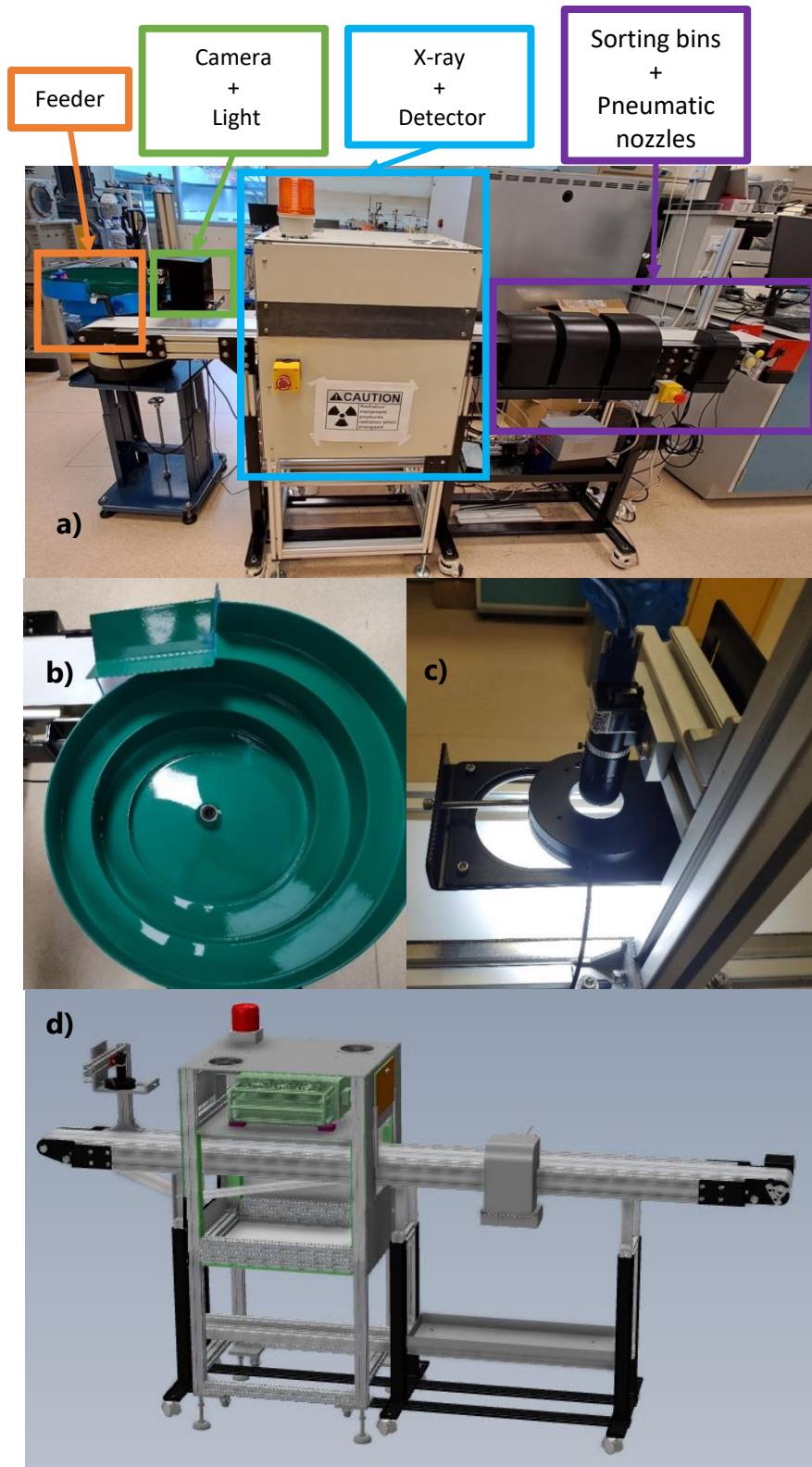


Figure 1: a) Photograph of the whole prototype, close view of the bowl feeder, c) close view of the camera and light and d) 3D CAD view of the prototype

1.9 SAMPLE PREPARATION

Each type of sorted electronic component was shredded separately using a cutting mill (Retsch SM200) with a built-in screen with 2 mm square side holes. The shredded particles were then subjected to either a grinder (Retsch RS200) if they were grindable, or a sample divider (Retsch PT100+DR100) if they contained ductile materials to further increase the compositional homogeneity

1.10 XRF ANALYSIS

To identify the different elements present in the sorted ECs, a first characterisation of the powder was done using X-ray fluorescence analysis (XRF). The powder prepared was then analysed using Vanta C series, Olympus XRF detector (soil method using 3 beams 15 kV, 40 kV and 50 kV).

1.11 ICP-OES ANALYSIS

Samples were analysed by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). The samples were weighted (~0.20 g) and digested in a mixture of aqua regia (10 ml) and hydrogen peroxide (3 %, 2 ml) at 180 °C for 1 h using a microwave digestion system (ETHOS UP, MILESTONE). Metal contents in the digested solutions were measured with an ICP-OES spectrometer, (OP Optima 8000, PerkinElmer) after adequate dilution. Duplicate samples were prepared for each category and each sample was measured by ICP-OES in triplicate so that the mean values could be reported. Standard deviations were estimated by error propagation.

2 RESULTS AND DISCUSSION

The cornerstone of the shift in process paradigm is to start by a disassembly of the WPCBs, instead of their direct grinding to obtain free spent ECs. As there are many different disassembly processes available at the pre-industrial or even industrial level, which we recently reviewed [6], we did not investigate this step further and emulated the "heating + shaking" method whenever necessary, following the method described in the part 2.1

2.1 SIEVING

The first step in the sorting process was to separate the disassembled ECs into five size categories using sieves with apertures of 40 mm, 10 mm, 5 mm, and 1 mm. This enabled for a first physical classification of the components, hence reducing the diversity of the initial streams and facilitating the subsequent steps of the process. ECs

larger than 40 mm were mainly connectors, while those smaller than 1 mm were typically tiny multilayer ceramic capacitors (MLCCs), resistors or broken parts or solder particles from the disassembly process. This smallest fraction represented less than 1 wt% of the total components (Figure 2). In addition, the MEXRT detector has a resolution of 0.8 mm, making it difficult to detect and analyze such small components (<1 mm) with the current geometry used (no magnification). After manually dismantling twelve different WPCBs and counting the different ECs, the average weight of a component was found to be 24.67 g, 9.12 g, 0.83 g, 0.12 g, 0.006 g for the ECs with a size above 40 mm, 40 to 10 mm, 10 to 5 mm, 5 to 1 mm and less than 1 mm respectively. Giving a global average weight of an EC of 0.38 g.

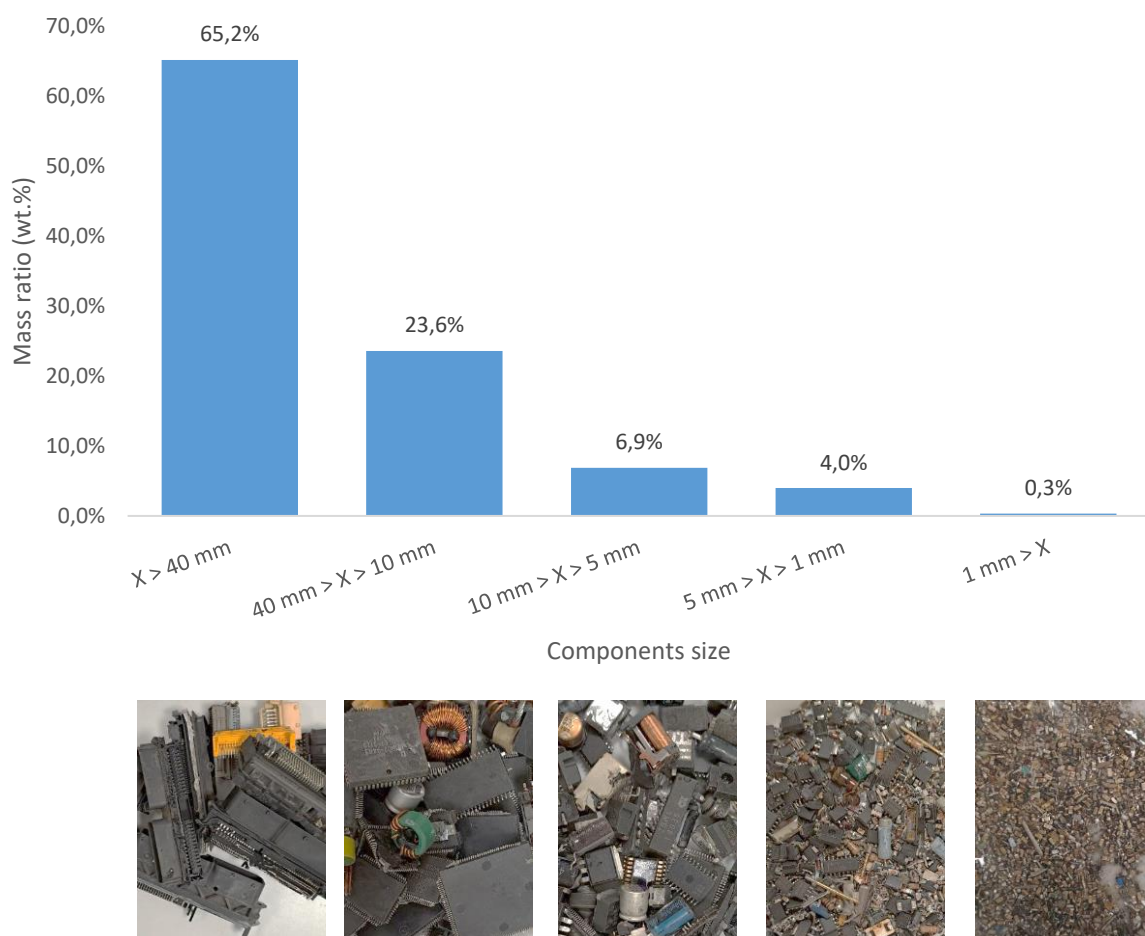


Figure 2: Mass distribution of the components in different size sub-fractions and their corresponding pictures

Given these limitations, the subsequent sorting steps performed in this study focused on the three fractions of ECs with sizes comprised between 1 and 40 mm. Overall, the results of the sieving step showed that the system was able to efficiently and accurately separate the ECs into these different size categories, with 35 wt.% of the components

falling within the target size range for further analysis. Fourteen different types of ECs with chemical compositions of interest were identified as the most common, of which, between five to nine of them could be found in the different size fractions, therefore already significantly reducing the heterogeneity of the ECs for the subsequent sorting steps. The distribution of the ECs by category can be approximated by the average weight of an EC for each category. In conclusion, the sieving step of our sorting process is an effective method and useful step for separating electronic components into different size categories. It allows for a more targeted and efficient subsequent sorting process, as the majority of the components fall within the size range that can be effectively classified. The quality of the sieving step is critical to the success of the subsequent sorting steps and to improve the overall performance of the sorting process.

2.2 PROCESS VALIDATION

For the next sorting steps, we first evaluated the performance of a sorting approach consisting of an initial optical sorting followed by MEXRT imaging. In order to validate such a process and evaluate its performance, a model sample made of a controlled mixture of ECs was prepared for each size sub-fraction. Fourteen EC types were identified as the most common found in PCBs, which furthermore contained targeted rarely recycled critical elements such as Nd, Ta, Nb, Pd in capacitors, gold in CPUs/connectors or aluminum in electrolytic aluminum capacitors. IC chips and connectors were treated together due to their similar visual appearance and elemental composition in the optical classification step and sorted together.

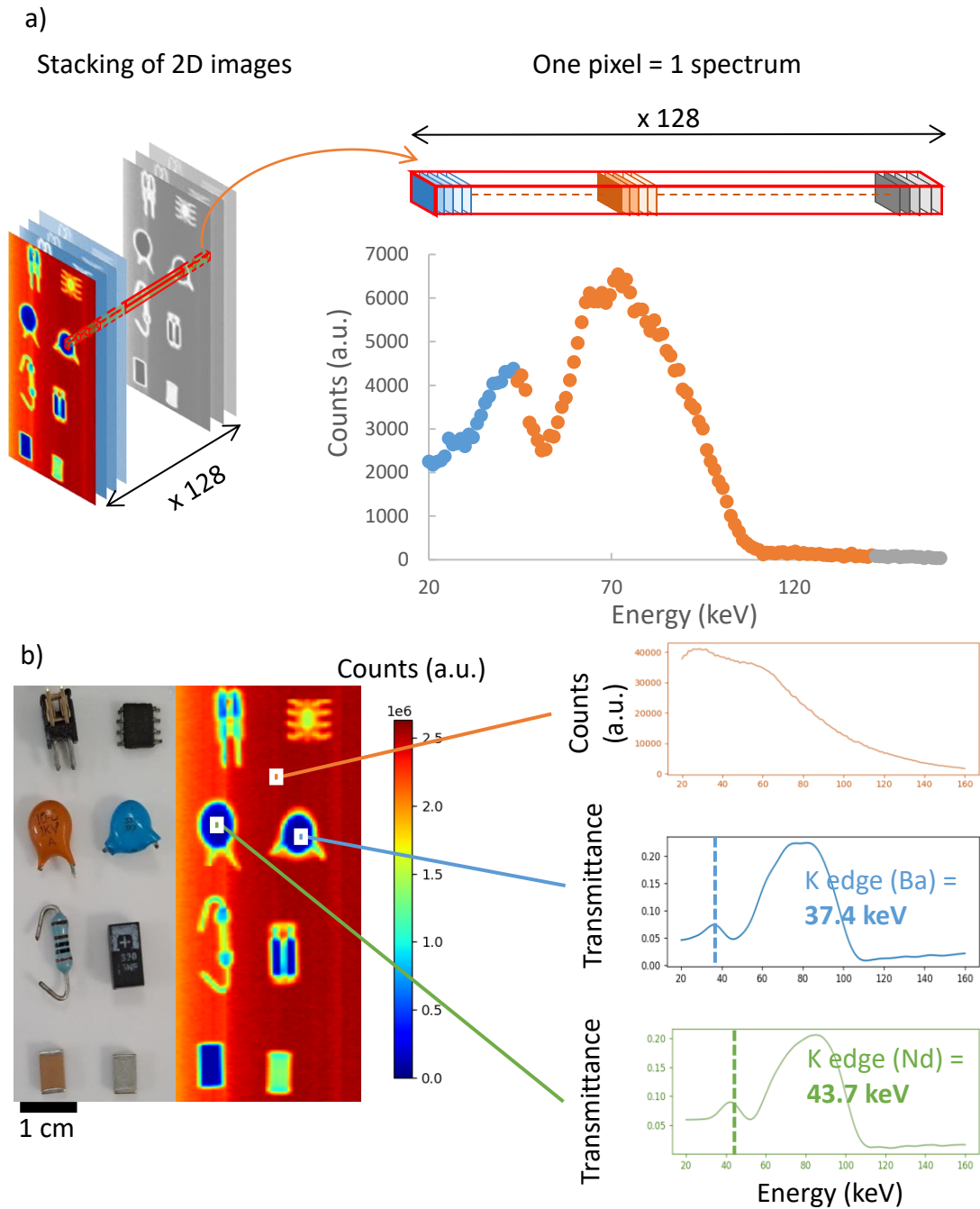


Figure 3: a) Spectra extraction from hyperspectral images and b) elements k-edge recognition.

The first sorting step based on optical sorting showed a global accuracy of 97.4 % for a total of 8 categories. With a minimum accuracy of 92.5 % for CPUs. This is to be compared to the current state of the art in optical sorting, which achieved a maximum of six EC categories with 98 % accuracy on the training dataset, which could only give access to the most concentrated chemical elements[10], [11]. By adding the MEXRT

sorting step, which targets the k-edge of elements present in ECs (Figure 3), the system was able to separate optically similar components with different elemental compositions. The addition of the MEXRT step gave a total sorting accuracy of the process to 96.9 %. By sorting the components using MEXRT and extracting the k-edge of known elements from the HSI (Figure 3), different categories of ceramic capacitors can be separated based on their elemental composition. This is the case for single layer capacitors (SLCC), which can be divided into 4 categories: barium-based SLCC, non-barium-based SLCC, neodymium-rich barium-based SLCC and tantalum capacitors (Figure 4). The same applies to MLCCs, which can be divided into two main categories: barium-based MLCCs and non-barium-based MLCCs. By using the transmittance of the ECs, XRT spectroscopy can easily separate relays from metallized polymer capacitors (MPCs) with 100 % precision which couldn't be done based solely on the ECs' features using optical sorting.

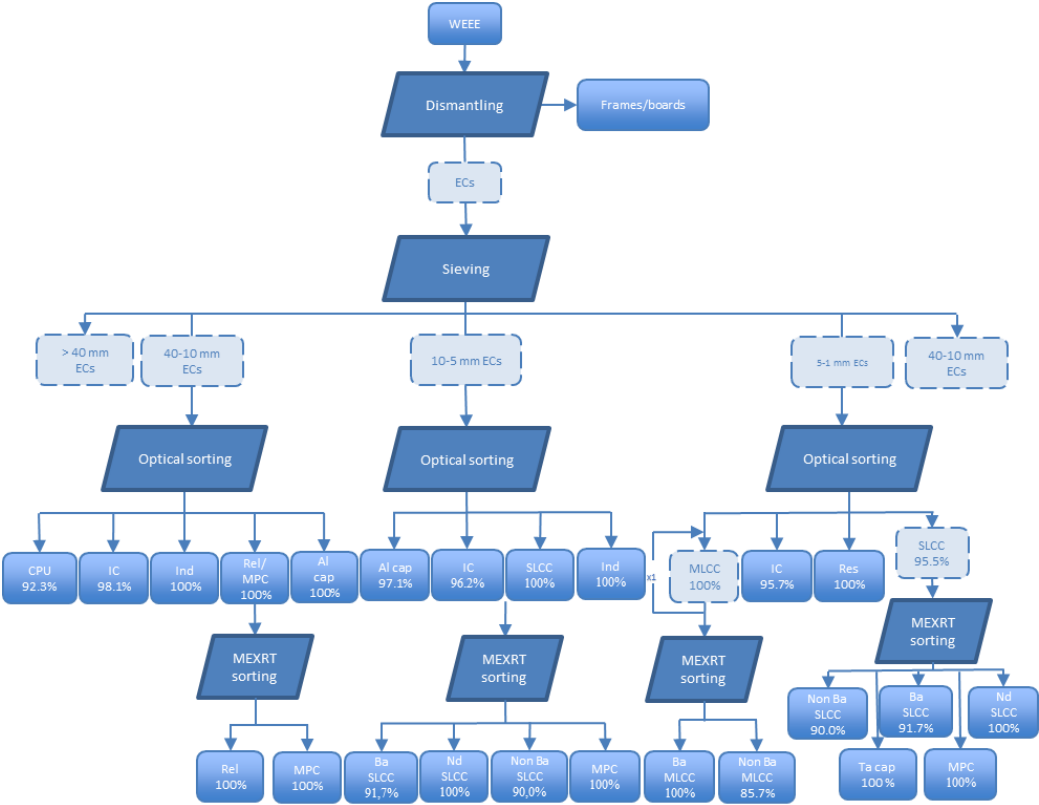


Figure 4: Flowchart of the sorting process for ECs

The optical sorting process can reach a speed of 0.014 s/EC using a camera at a speed of 75 frames per second. The MEXRT acquisition speed used was 2 ms per line acquired and 50 lines of 0.8 mm were acquired for a total acquisition of 40 mm, resulting in a maximum sorting speed of 0.1 s/EC. Considering the data processing of the different images, with the PC configuration used in this study, the sorting speed for optical sorting was reduced to 0.017 s/EC and 0.15 s/EC for the MEXRT sorting. To ensure that consecutive components are not too close to each other during the MEXRT acquisition,

a safety distance corresponding to at least one acquisition (100 ms) is left between the components. This resulted in a maximum speed of 0.25 s/EC for the MEXRT sorting process. The average weight of an EC was found to be 0.65 g, giving a maximum average sorting speed of 9.36 kg/h. In real conditions, the sorting speed was lowered to 0.5 s/EC to better control of the feeding system and avoid stacking of components during MEXRT sorting process. As a result, the MEXRT process being significantly slower than the optical sorting, it was reserved for only a sub-fraction of the total ECs for which an elemental based sorting was required.

In conclusion, our sorting process using both optical sorting and X-ray transmission techniques is a highly effective method for accurately classifying and separating electronic components. The system has a high sorting accuracy and speed, making it a valuable tool for electronic component recycling.

2.3 REAL SAMPLES SORTING PROCESS/SCALABILITY STUDY

The sorting process results were then scaled-up to a larger batch of waste by applying the same method to a mixture of 9056.5 g of printed circuit boards from engine control units. After disassembly, 5409.4 g of ECs were recovered and sieved for further sorting (Figure 5). Each sorted fraction was shredded into homogeneous powder and then analysed by XRF for a first qualitative analysis of the composition, followed by a quantitative analysis of the target elements by ICP-OES. The analysis of the sorted ECs in the final streams showed a clear enrichment of the target elements such as gold, Al, Pd, Mn and Cu. The enrichment of gold was found to be up to 0.14 wt.% in CPUs while it was below the detection limit in the reference mixture (below 0.1 ppm). This represents an increase of four orders of magnitude in concentration. It was also found to be up to 53.95 wt.% for Al in electrolytic capacitors with a size between 40 and 10 mm. The segregation of the ECs does not only enrich the final streams in certain elements but also reduces the heterogeneity of some classes. This is the case of the inductors sorting bin (5-10 mm), which is composed of 45.6 wt.% of iron, 38.5 wt.% of copper and 20.82 wt.% of tin with only traces amounts of other metallic elements (Ni, Zn, Al).

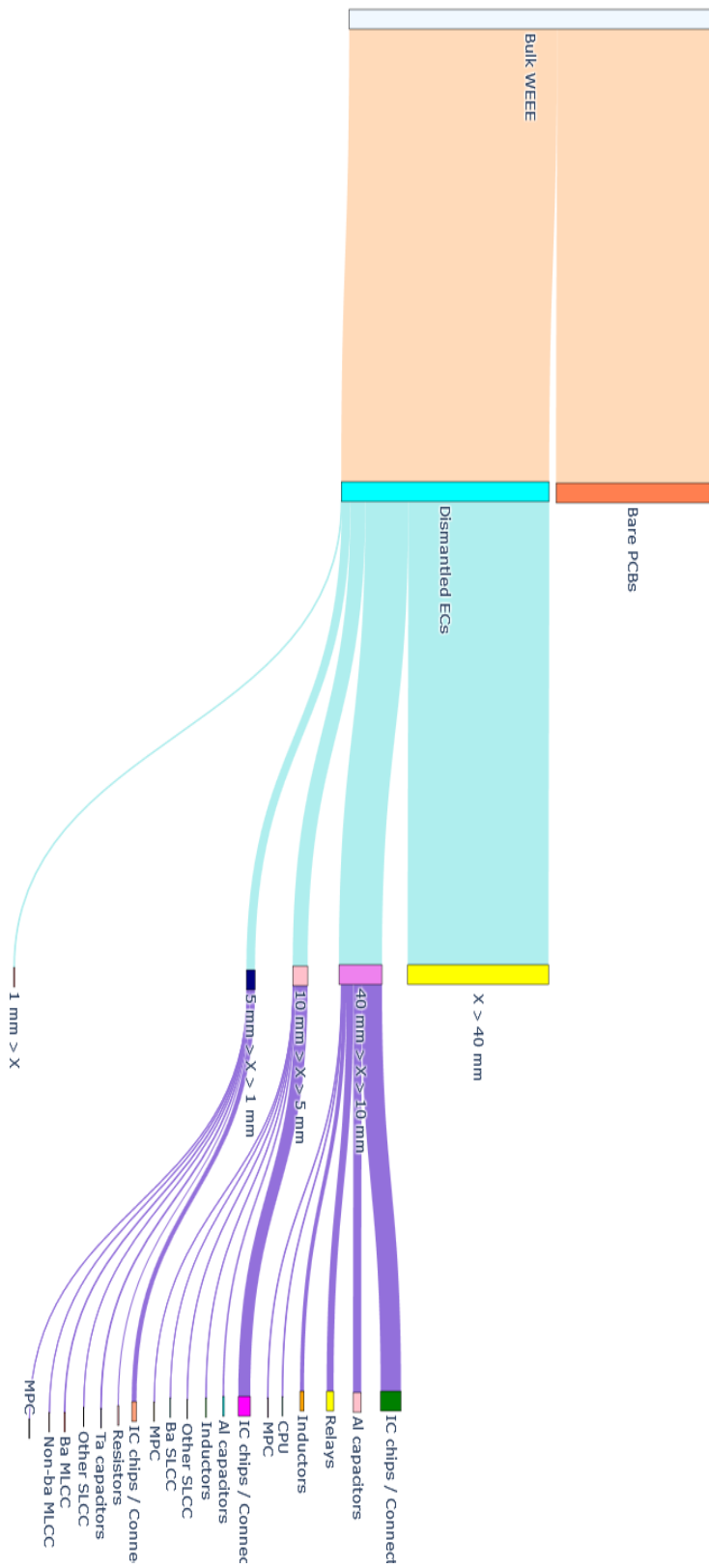


Figure 5: Mass flow diagram for the up-scaled process

From a global point of view of the overall process, a convenient way to represent the simplification that it allows for is to compare the entropies of all the sorting bins obtained, which can be estimated using the Boltzmann equation:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^n x_i \log(x_i) \quad (2)$$

Where k_B the Boltzmann constant and x_i the mass ratio of the elements present in the ECs measured by ICP-OES. The results of this calculation are shown in Figure 6-a. In the latter, one can compare the entropy of each sorting bin with the entropy of the reference mixture of ECs plus the composition of a bare WPCB [21]. Any fraction with an entropy lower than the latter, can be said to have a simpler composition. This comparison shows that all fractions have a significantly lower entropy than the one of the ground WPCB. This reduction of the entropy of the phase is particularly visible for inductors and relays, which are mainly composed of iron and copper. In the cases with the highest entropy, such as the category labelled "5-1 mm other SLCC", this level of entropy comes from the sorting induced enrichment in Mn, Zn and Bi, that are now no longer present in traces, and therefore significantly contribute to the entropy. Same goes for the MPCs sorting bin, which after sorting contained up to 47.04 wt.% of tin.

Overall, looking at Figure 6-b and comparing the number of major elements present either in the initial WPCB or in each of the sorting bins, it can be seen that all the sorted categories have much simpler composition, especially when only considering the number of major elements in their composition (all have less than six elements with concentration over 1 wt.%, to be compared to thirteen in the original WPCB). This demonstrates that the process is not only effective in separating and classifying electronic components, but it also easily and effectively concentrates valuable metals, thus facilitating subsequent chemical separation, a key requirement for making their recycling economically viable.

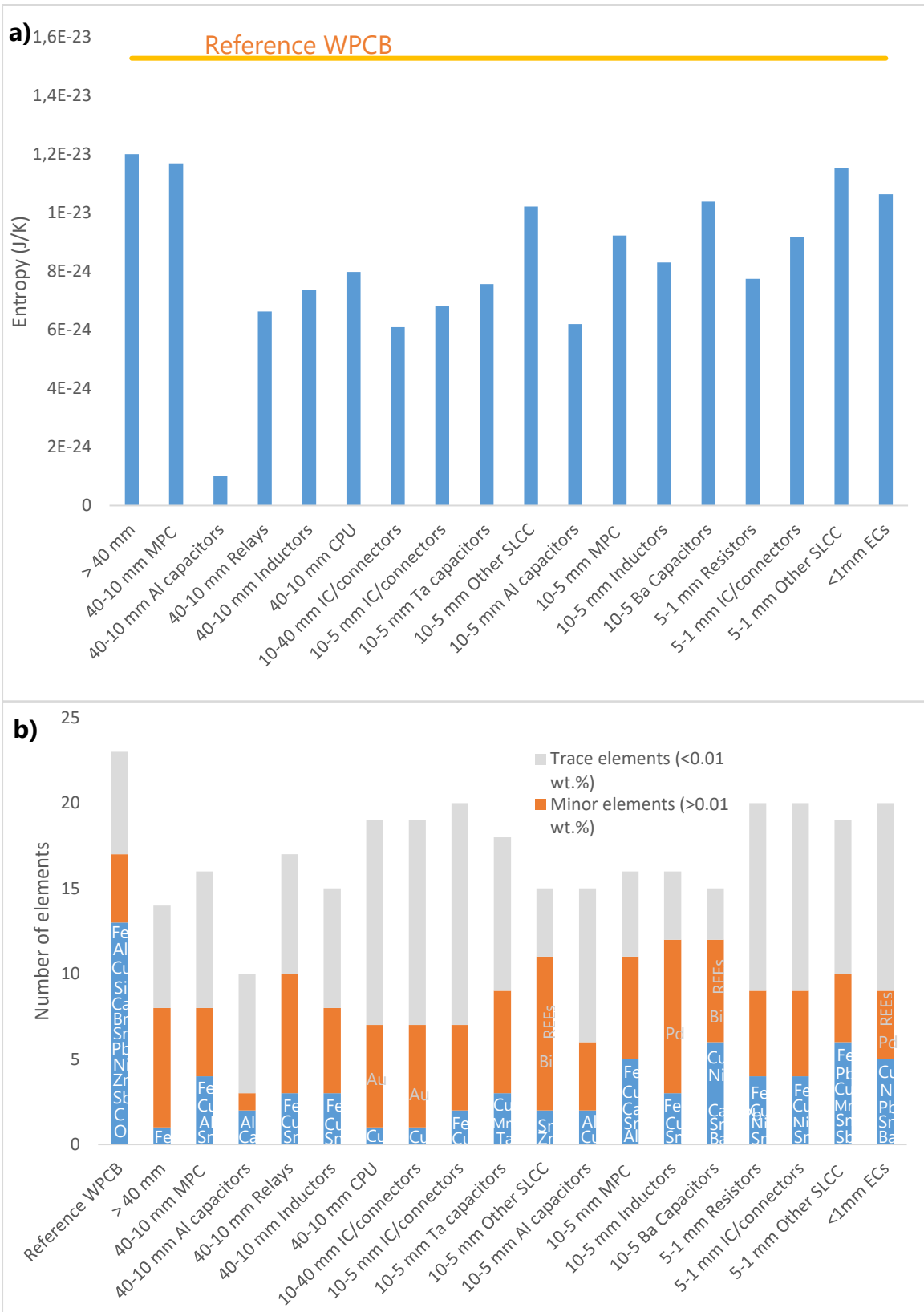


Figure 6: a) entropy of metals and b) number of elements in the different sorted categories. All chemical elements present in the major elements fraction (blue blocks) are listed in white. Significant elements that were either at trace level or below the detection limits (at WPCB level) but could be enriched during the process to the level of "Minor elements", are indicated in grey over the orange blocks.

3 THROUGHPUT AND PROCESS INDUSTRIAL IMPLEMENTATION

This sorting process presents a great opportunity for the development of economically viable processes. The viability of this process was previously reported by [22] in the study of neodymium from Nd-based SLCC. Although this study only considered the recovery of Nd-based SLCC, the process was already showing a payback time of less than 5 years. While other recycling processes targeting specific ECs have been developed [23]–[25], they often lacked a mean of obtaining concentrated streams of the targeted ECs. This sorting process addresses this issue by effectively classifying and separating ECs, allowing for the recovery of valuable materials in a concentrated form. The ability to recover these materials in a concentrated form significantly improves the economic viability of the recycling process. This technology has the potential to revolutionise the field of electronic waste management and recycling by providing an efficient and cost-effective method of recovering valuable materials from discarded electronic components. However, the limitations of the process lie in the in-line treatment of the ECs, and the sorting speed will be improved in further development of the prototype by using a parallel sorting. On a 1 meter large conveyor belt, up to 50 ECs can be treated in parallel. Thus, the sorting speed of the prototype would be multiplied by fifty allowing the sorting of up to 500 kg/h. Considering that a country such as Singapore produces an average of 60000 tonnes of e-waste per year, resulting in approximately 1620 tonnes of ECs (PCBs represent 6 wt.% of the global e-waste [26]), 3240 machine hours would be required, equivalent to 125 days. Hence, this process shows promising results for industrialisation.

4 CONCLUSION

In conclusion, our study presents a highly effective sorting process for electronic components (ECs) that combines physical, optical and MEXRT techniques. The process is capable of concentrating valuable materials in the final streams with an enrichment of up to fifty times the initial concentration in the ECs mixture for gold, Pt, Pd, etc. with even some final sub-fractions even containing up to 54 wt.% of a single element. Achieving such levels of enrichment, while combining high accuracy and low operating costs, opens up new opportunities in the recycling industry as it gives access to elements, which until now were lost in the recycling processes. The enriched fractions could now either be traded or purified by hydrometallurgy. In the latter case, one still has to face the issue of the variability of the composition of the sorting bags, which can be solved thanks to state of the art microfluidics based rapid process development tools[28]–[30].

CREDIT AUTHORSHIP CONTRIBUTION STATEMENT

Nicolas M. Charpentier: Conceptualization, Methodology, Software, Investigation, Data curation & Interpretation, Writing- Original draft preparation. **Ange A. Maurice:** Conceptualization, Investigation. **Dong Xia:** Investigation, Data curation and Interpretation, Writing- Reviewing and Editing. **Wen-Jie Li:** Investigation. **Chang-Sian Chua:** Investigation. **Andrea Brambilla:** Conceptualizing. **Jean-Christophe P. Gabriel:** Conceptualization, Methodology, Data Interpretation, Writing-Reviewing and Editing, Supervision, Funding acquisition, Project administration.

DECLARATION OF COMPETING INTEREST

NMC and JCG wish to declare that MEXRT detector ME100 used in the work described here is commercialised by Detection Technology under patent licensing from CEA. The authors declare no other competing interests.

ACKNOWLEDGEMENT

All authors acknowledge financial support from SCARCE project, which is supported by the National Research Foundation, Singapore, and the National Environment Agency, Singapore under its Closing the Waste Loop R&D Initiative (Award No. USS-IF-2018-4)

REFERENCES

- [1] V. Forti, C. P. Baldé, R. Kuehr, and G. Bel, *The Global E-waste Monitor 2020*, no. July. 2020. [Online]. Available: <http://ewastemonitor.info/>
- [2] K. Binnemans, P. McGuiness, and P. T. Jones, "Rare-earth recycling needs market intervention," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 6, no. 6, pp. 459–461, 2021, doi: 10.1038/s41578-021-00308-w.
- [3] J. Wang and Z. Xu, "Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 2, pp. 721–733, 2015, doi: 10.1021/es504833y.
- [4] S. Shakil, K. Nawaz, and Y. Sadeif, "Evaluation and environmental risk assessment of heavy metals in the soil released from e-waste management activities in Lahore, Pakistan," *Environ. Monit. Assess.*, vol. 195, no. 1, 2023, doi: 10.1007/s10661-022-10701-9.

- [5] T. Gorewoda *et al.*, "Determination of metals' content in components mounted on printed circuit boards from end-of-life mobile phones," *Recycling*, vol. 5, no. 3, pp. 1–9, 2020, doi: 10.3390/recycling5030020.
- [6] A. A. Maurice, K. N. Dinh, N. M. Charpentier, A. Brambilla, and J. C. P. Gabriel, "Dismantling of printed circuit boards enabling electronic components sorting and their subsequent treatment open improved elemental sustainability opportunities," *Sustain.*, vol. 13, no. 18, 2021, doi: 10.3390/su131810357.
- [7] M. Kaya, "Recovery of metals and nonmetals from waste printed circuit boards (PCBs) by physical recycling techniques," in *Minerals, Metals and Materials Series*, Springer International Publishing, 2017, pp. 433–451. doi: 10.1007/978-3-319-52192-3_43.
- [8] Z. Wu, W. Yuan, J. Li, X. Wang, L. Liu, and J. Wang, "A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy," *Front. Environ. Sci. Eng.*, vol. 11, no. 5, 2017, doi: 10.1007/s11783-017-0995-6.
- [9] O. U.S. Environmental Protection Agency and of R. Conservation, "Documentation for Greenhouse Gas Emission and Energy Factors Used in the Waste Reduction Model (WARM) Electronics," no. November, 2020.
- [10] D. Lefkaditis and G. Tsirigotis, "Intelligent optical classification system for electronic components," *Elektron. ir Elektrotechnika*, no. 2, pp. 10–14, 2010, doi: 10.5755/j01.eee.98.2.9914.
- [11] Y. Lu, B. Yang, Y. Gao, and Z. Xu, "An automatic sorting system for electronic components detached from waste printed circuit boards," *Waste Manag.*, vol. 137, no. July 2021, pp. 1–8, 2022, doi: 10.1016/j.wasman.2021.10.016.
- [12] F. Sauer, B. K. Choi, G. Beck, and M. Wickleder, "Recovery of tantalum from printed circuit boards: An overview of the IRETA project," *World Metall. - ERZMETALL*, vol. 72, no. 4, pp. 216–222, 2019.
- [13] B. Kopacek, "Intelligent Disassembly of components from printed circuit boards to enable re-use and more efficient recovery of critical metals," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 49, no. 29, pp. 190–195, 2016, doi: 10.1016/j.ifacol.2016.11.100.
- [14] L. Rapolti *et al.*, "Experimental stand for sorting components dismantled from printed circuit boards," *Minerals*, vol. 11, no. 11, 2021, doi: 10.3390/min11111292.
- [15] Q. Zeng, J. B. Sirven, J. C. P. Gabriel, C. Y. Tay, and J. M. Lee, "Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 140, p. 116280, 2021, doi: 10.1016/j.trac.2021.116280.

- [16] W. Tan, Q. Duan, L. Yao, and J. Li, "A sensor combination based automatic sorting system for waste washing machine parts," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 181, no. March, p. 106270, 2022, doi: 10.1016/j.resconrec.2022.106270.
- [17] Y. Yeyu *et al.*, "Feasibility study of a method for identification and classification of magnesium and aluminum with ME-XRT," *J. Instrum.*, vol. 16, no. 11, 2021, doi: 10.1088/1748-0221/16/11/P11041.
- [18] M. M. Veras *et al.*, "Affinity of dual energy X-ray transmission sensors on minerals bearing heavy rare earth elements," *Miner. Eng.*, vol. 147, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.mineng.2019.106151.
- [19] M. B. Mesina, T. P. R. de Jong, and W. L. Dalmijn, "Automatic sorting of scrap metals with a combined electromagnetic and dual energy X-ray transmission sensor," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 82, no. 4, pp. 222–232, 2007, doi: 10.1016/j.minpro.2006.10.006.
- [20] P. Hennebert and M. Filella, "WEEE plastic sorting for bromine essential to enforce EU regulation," *Waste Manag.*, vol. 71, pp. 390–399, 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.09.031.
- [21] A. Smalcerz *et al.*, "The Use of PCB Scrap in the Reduction in Metallurgical Copper Slags," *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 2, pp. 1–15, 2023, doi: 10.3390/ma16020625.
- [22] D. Xia, N. M. Charpentier, A. A. Maurice, A. Brambilla, Q. Yan, and J. C. P. Gabriel, "Sustainable route for Nd recycling from waste electronic components featured with unique element-specific sorting enabling simplified hydrometallurgy," *Chem. Eng. J.*, vol. 441, no. March, p. 135886, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135886.
- [23] B. Niu and Z. Xu, "From Waste Metallized Film Capacitors to Valuable Materials: Hexagonal Flake-Like Micron Zinc Powder, Copper-Iron Electrodes, and an Energy Resource," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 9, pp. 12281–12290, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02702.
- [24] J. Wang and Z. Xu, "Environmental friendly technology for aluminum electrolytic capacitors recycling from waste printed circuit boards," *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.039.
- [25] Y. Chen *et al.*, "Selective recovery of precious metals through photocatalysis," *Nat. Sustain.*, vol. 4, no. 7, pp. 618–626, 2021, doi: 10.1038/s41893-021-00697-4.
- [26] S. Pinho, M. Ferreira, and M. F. Almeida, "A wet dismantling process for the recycling of computer printed circuit boards," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 132, no. January, pp. 71–76, 2018, doi: 10.1016/j.resconrec.2018.01.022.

[27] Y. Nesterov, "A method for unconstrained convex minimization problem with the rate of convergence $O(1/k^2)$," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, vol. 269, no. 3. p. 543, 1983. Accessed: Aug. 28, 2023. [Online]. Available: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1370576118744597902.bib?lang=ja>

[28] F. Olivier, A. A. Maurice, D. Meyer, and J. C. Gabriel, "Liquid-liquid extraction: thermodynamics-kinetics driven processes explored by microfluidics," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 25, pp. 137–148, 2022, doi: 10.5802/crchim.172.

[29] A. A. Maurice *et al.*, "First online X-ray fluorescence characterization of liquid-liquid extraction in microfluidics," *Nano Sel.*, vol. 3, no. 2, pp. 425–436, 2022, doi: 10.1002/nano.202100133.

[30] F. L. Olivier, S. M. Chevrier, B. Keller, and J. C. P. Gabriel, "On-line quantification of solid-phase metal extraction efficiencies using instrumented millifluidics platform," *Chem. Eng. J.*, vol. 454, no. P3, p. 140306, 2023, doi: 10.1016/j.cej.2022.140306.

5.3 CONCLUSION

L'objectif de cette étude était de développer et d'évaluer un procédé de tri innovant pour les EC, visant à améliorer l'efficacité du recyclage des déchets électroniques et la récupération des éléments présents. Les résultats obtenus démontrent clairement la robustesse de notre méthodologie de tri, qui présente une précision pour la classification de 96,9 % sur 14 types d'EC. L'analyse des EC triés a révélé des tendances significatives dans l'enrichissement en éléments ciblés et la simplification des flux finaux. Ces résultats ouvrent des perspectives concrètes pour l'industrie du recyclage électronique, offrant un moyen efficace d'optimiser la gestion des déchets électroniques tout en valorisant les ressources. En comparaison avec les méthodes existantes, notre approche se distingue par sa capacité à trier un nombre significativement plus élevé de types d'EC, dépassant ainsi les limites actuelles de l'état de l'art avec une précision élevée (supérieure à 95 %). Ce tri permet de mettre en place des procédés de recyclage sur mesure pour chaque type de EC et d'éléments cible, conduisant ainsi à un meilleur taux de recyclage et un plus faible impact environnemental évitant ainsi à ces éléments d'être perdus. Il est important de noter que quelques limitations subsistent, notamment dans la variabilité des flux de déchets et la nécessité d'adapter la méthodologie à des contextes spécifiques. Pour aller plus loin, des recherches futures pourraient explorer des améliorations potentielles du procédé en y greffant d'autres méthodes de caractérisation, en étendant le procédé à d'autres types d'EC, et faisant une évaluation plus approfondie des éléments composants chaque type d'EC.

Cette étude démontre l'efficacité et la pertinence d'un procédé de tri innovant et ceci tout particulièrement pour les composants électroniques contenant des métaux

critiques non recyclés actuellement. Nous ouvrons ainsi de nouvelles opportunités économiques pour le recyclage des déchets électroniques, car ces procédés se sont démontrés rentables et plus durables.

6 CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Dans le contexte actuel, le recyclage des DEEE s'avère indispensable pour répondre aux défis que la consommation grandissante d'objets électroniques pose, autant pour la gestion des déchets que pour la production de matières premières pour cette industrie [8], [11]. En particulier, les EC regorgent de plus de 60 éléments différents et sont une source secondaire de matériaux essentielle pour répondre aux enjeux environnementaux et stratégiques [10], [246], [247]. Le démantèlement des EC et leur tri émerge comme une étape cruciale dans le recyclage et la récupération des éléments présents dans les EC. En effet, le tri permet d'éviter la perte d'éléments précieux lors des procédés de recyclage, souvent trop dilués et en faible concentration pour être recyclés par les procédés de recyclage traditionnels [248], [249]. Le tri physique, bien que simple et efficace, montre ses limites lorsqu'il s'agit de cibler des éléments ou EC spécifiques. L'intégration de méthodes plus poussées sont nécessaires à un tri plus avancé et plus précis permettant une meilleure gestion des EC [135], [136].

Dans cette thèse j'ai personnellement travaillé sur la création d'un procédé de tri des EC développé à partir du cahier des charges défini en amont du projet. La création de ce procédé est passée par la définition des types de tri à utiliser (physique, optique et spectrale par MEXRT), une partie d'ingénierie passant par la conception, la construction, l'instrumentation et l'automatisation du prototype de tri. Et finalement une étape de traitement des données afin d'exploiter au mieux les images optiques et hyperspectrales pour la caractérisation et le tri des EC en fonction de leur composition élémentaire. Tout ce travail a été réalisé avec l'aide du Dr. Ange Maurice pour les six premiers mois et j'ai ensuite moi-même dirigé ce projet en collaborant pour la conception et la construction avec des sous-traitants pour les pièces qui ne pouvaient pas être faites en interne (comme par exemple le blindage de la partie rayons X ou le tapis roulant).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons démontré l'efficacité du tri optique par vision industrielle combinée à des approches d'intelligence artificielle tels que des CNN, pour regrouper efficacement des EC similaires. Ces EC ont pour la plupart une composition élémentaire proche et leur regroupement permet donc de créer des flux enrichis en certains éléments et avec des compositions moins complexes. Néanmoins, au cours de notre recherche, nous avons démontré que bien que le tri optique se présente comme une option prometteuse, il s'avère insuffisant en soi. En effet, certains composants d'apparence similaire peuvent avoir des compositions élémentaires différentes. Afin de pallier cette limitation et différencier ces EC, nous avons introduit la spectroscopie par transmission des rayons-X, offrant des informations cruciales sur la composition des EC. L'analyse des spectres a émergé comme une stratégie simple et efficace pour améliorer la sélectivité du tri, se basant sur la composition élémentaire des EC. De

manière complémentaire, l'intégration d'approches basées sur l'intelligence artificielle, tenant compte des informations spatiales issues des HSI, a permis de différencier et trier des EC qui, jusqu'alors, demeureraient indiscernables. Ces développements renforcent ainsi la robustesse de notre approche de tri, élargissant significativement sa capacité à discerner et à traiter une diversité croissante de composants électroniques. L'intégration de toutes ces méthodes de tri au sein d'un seul procédé, matérialisé par un prototype développé au cours de cette thèse, a démontré la pertinence de cette approche. Le procédé développé se montre plus performant que les procédés de l'état de l'art dédiés au tri. Sur le tri optique seulement, tant sur le nombre de catégories que sur la précision du tri et la vitesse de tri, le procédé est supérieur aux procédés décrits dans la littérature [135], [136], [250]. L'ajout d'une étape de tri par MEXRT permet au procédé d'aller encore plus loin dans le tri au niveau élémentaire. Les études précédentes et les industriels utilisant seulement un tri bi-énergie ne permettant pas de différencier plusieurs éléments dans un même flux ou dans une même mixture.

Ce procédé global offre la capacité non seulement de regrouper efficacement des EC similaires, facilitant ainsi leur recyclage, mais également d'enrichir considérablement les flux finaux en éléments ciblés à des niveaux permettant la récupération d'éléments jusqu'alors perdus. De plus, cette méthodologie de tri contribue à la simplification des flux à traiter, ouvrant la possibilité de recycler davantage d'éléments avec des procédés plus simples et à des rendements accrus. Ce procédé novateur ouvre ainsi la voie à de nouveaux procédés de recyclage par hydrométallurgie sur mesure, spécialement conçus pour la récupération d'éléments rares, précieux, ou stratégiques. Une avancée significative qui promet de répondre à plusieurs défis environnementaux et sociétaux contemporains.

Cette étude pose ainsi les bases d'une nouvelle approche de traitement des DEEE, plus sophistiquée et compatible avec les enjeux contemporains. Toutefois, pour que ces méthodes puissent être déployées à l'échelle industrielle, des étapes de développement et de perfectionnement demeurent nécessaires. Trois aspects majeurs requièrent une attention particulière :

- L'optimisation du processus de tri en introduisant un système en parallèle constitue un aspect essentiel du passage à l'échelle industrielle du procédé. En permettant le tri simultané de plusieurs composants électroniques, cette modification apporterait une accélération significative au processus de traitement des EC. Cela entraîne des modifications dans l'architecture physique du banc de tri mais aussi quelques modifications de l'acquisition et du traitement en parallèle des images optiques et MEXRT.
- La création d'une base de donnée couvrant plus d'EC et plus précise incluant la composition exacte des différents EC permettrait de renforcer les capacités

du procédé à effectuer des classifications précises. Cette base de données mériterait aussi d'être complétée par des données sur la composition élémentaire des EC plus précise. Ce processus de mise à jour continue de la base de données s'avère essentiel pour rester à la pointe des évolutions technologiques et pour s'adapter aux nouveaux composants qui entrent sur le marché.

- L'amélioration des algorithmes de reconnaissance constitue un troisième volet critique. Une meilleure compréhension et utilisation des HSI par l'intégration d'algorithmes plus performants pouvant intégrer toutes les nuances des signatures spectrales des EC ainsi que les informations spatiales. Cela permettrait une reconnaissance plus fine, favorisant une classification plus précise. L'exploration de méthodes avancées d'apprentissage machine, de réseaux neuronaux, et d'autres techniques d'intelligence artificielle peut contribuer à améliorer la robustesse de ces algorithmes, les rendant plus adaptables aux défis aux diverses DEEE et leur évolution.

Ce travail de thèse et en particulier le développement du prototype a permis de donner une forte valeur industrielle au projet à Singapour et en France. En effet, les prouesses du procédé de tri développé ont participé au financement de la phase 2 du projet SCARCE et à la levée de fonds dans le PEPR REVIWEEE. De plus, l'intérêt industriel pour ce procédé a permis de créer des partenariats avec des entreprises tels que Blue Planet ou Continental. Finalement, ce travail de thèse va être continué par un doctorant en thèse CIFRE avec l'éco-organisme ECOLOGIC. Ces différents partenariats et fonds levés grâce à ce projet montrent bien la valeur et la nécessité d'un tel procédé.

Ainsi, cette recherche s'inscrit dans une trajectoire prometteuse, non seulement pour répondre aux défis environnementaux et sociétaux actuels, mais également pour catalyser des changements significatifs dans la manière dont nous abordons le recyclage électronique. En anticipant et en travaillant sur ces améliorations ciblées, cette approche pourrait contribuer de manière substantielle à la réalisation d'une économie circulaire plus efficace et durable, ancrée dans l'innovation et l'optimisation continue des processus de gestion des déchets électroniques.

7 LISTE DES PUBLICATIONS

1. **N. M. Charpentier**, A. A. Maurice, D. Xia, W. Li, C. Chua, A. Brambilla, and JC. P. Gabriel. 2023. "Urban Mining of Unexploited Spent Critical Metals from E-Waste Made Possible Using Advanced Sorting." *Resources, Conservation and Recycling* 196:107033. doi: 10.1016/j.resconrec.2023.107033.
2. D. Xia , **N. M. Charpentier**, A. A. Maurice, A. Brambilla, Q. Yan, and JC. P. Gabriel. 2022. "Sustainable Route for Nd Recycling from Waste Electronic Components Featured with Unique Element-Specific Sorting Enabling Simplified Hydrometallurgy." *Chemical Engineering Journal* 441(March):135886. doi: 10.1016/j.cej.2022.135886.
3. A. A. Maurice, N. Khang, **N. M. Charpentier**, A. Brambilla, and JC. P. Gabriel. 2021. "Dismantling of Printed Circuit Boards Enabling Electronic Components Sorting and Their Subsequent Treatment Open Improved Elemental Sustainability Opportunities." *Sustainability (Switzerland)* 13(18). doi: 10.3390/su131810357.

8 LISTE DES PRÉSENTATIONS ORALES

Use of artificial intelligence for electronic waste sorting and recycling, 4th Summer school/5th meeting of the French-Singaporean research network on Renewable Energy (SINERGIE), Aix-en-Provence, 2022

Advanced sorting process for electronic components recycling, Séminaire scientifique CEA annuel des programmes exploratoire (PE-BU) et transversaux de compétences (PTC), Grenoble, 2023

9 BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. K. Awasthi, J. Li, L. Koh, and O. A. Ogunseitan, "Circular economy and electronic waste," *Nat. Electron.*, vol. 2, no. 3, pp. 86–89, Mar. 2019, doi: 10.1038/s41928-019-0225-2.
- [2] W. A. Bizzo, R. A. Figueiredo, and V. F. De Andrade, "Characterization of printed circuit boards for metal and energy recovery after milling and mechanical separation," *Materials (Basel)*, vol. 7, no. 6, pp. 4555–4566, 2014, doi: 10.3390/ma7064555.
- [3] X. Zeng and J. Li, "Measuring the recyclability of e-waste: an innovative method and its implications," *J. Clean. Prod.*, vol. 131, pp. 156–162, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.05.055.
- [4] O. U.S. Environmental Protection Agency and of R. Conservation, "Documentation for Greenhouse Gas Emission and Energy Factors Used in the Waste Reduction Model (WARM) Electronics," no. November, 2020.
- [5] C. Benoit Norris, G. A. Norris, L. Azuero, and J. Pflueger, "Creating Social Handprints: Method and Case Study in the Electronic Computer Manufacturing Industry," *Resources*, vol. 8, no. 4, p. 176, Nov. 2019, doi: 10.3390/resources8040176.
- [6] D. Cordova-Pizarro, I. Aguilar-Barajas, D. Romero, and C. A. Rodriguez, "Circular economy in the electronic products sector: Material flow analysis and economic impact of cellphone e-waste in Mexico," *Sustain.*, vol. 11, no. 5, 2019, doi: 10.3390/su11051361.
- [7] W. Wu, P. Wu, F. Yang, D. Sun, D.-X. Zhang, and Y.-K. Zhou, "Assessment of heavy metal pollution and human health risks in urban soils around an electronics manufacturing facility," *Sci. Total Environ.*, vol. 630, pp. 53–61, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.02.183.
- [8] E. Commission, I. Directorate-General for Internal Market Entrepreneurship and SMEs, M. Grohol, and C. Veeh, *Study on the critical raw materials for the EU 2023 – Final report*. Publications Office of the European Union, 2023. doi: doi/10.2873/725585.
- [9] V. Forti, C. P. Baldé, R. Kuehr, and G. Bel, *The Global E-waste Monitor 2020*, no. July. 2020. [Online]. Available: <http://ewastemonitor.info/>
- [10] G. U. Adie, L. Sun, X. Zeng, L. Zheng, O. Osibanjo, and J. Li, "Examining the

- evolution of metals utilized in printed circuit boards," *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 38, no. 13–14, pp. 1696–1701, 2017, doi: 10.1080/09593330.2016.1237552.
- [11] V. Forti, C. P. Balde, R. Kuehr, and G. Bel, "The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential," *United Nations Univ. Nations Inst. Train. Res. Int. Telecommun. Union, Int. Solid Waste Assoc.*, pp. 1–119, 2020, Accessed: Jan. 16, 2023. [Online]. Available: https://collections.unu.edu/view/UNU:7737#.YmFDOI2v_Hs.mendeley
- [12] M. Proske, J. Winzer, M. Marwede, N. F. Nissen, and K.-D. Lang, "Obsolescence of electronics - the example of smartphones," in *2016 Electronics Goes Green 2016+ (EGG)*, IEEE, Sep. 2016, pp. 1–8. doi: 10.1109/EGG.2016.7829852.
- [13] M. Lingen, "Planned obsolescence," *Nature*, Jun. 2021, doi: 10.1038/d41586-021-01636-1.
- [14] H. S. Hösch, F. S. Rupperecht, and F. R. Lang, "Psychological Obsolescence and Subjective Remaining Life Expectancy are Predictors of Generativity in a Six-Year Longitudinal Study," *J. Adult Dev.*, vol. 30, no. 4, pp. 359–368, Dec. 2023, doi: 10.1007/s10804-023-09441-y.
- [15] AFP, "Publicité de l'Ademe: les 'dévendeurs' ne font pas rire les commerçants à la veille du Black Friday," 2023. doi: od-ays-ola-cda/ico/LyS.
- [16] UNEP, "Recycling Rates of Metals A Status Report," 2011.
- [17] M. Eisenstein, "Short-circuiting the electronic-waste crisis," *Nature*, vol. 611, no. 7936, pp. S8–S10, Nov. 2022, doi: 10.1038/d41586-022-03647-y.
- [18] B. K. Bose, "Global Warming: Energy, Environmental Pollution, and the Impact of Power Electronics," *IEEE Ind. Electron. Mag.*, vol. 4, no. 1, pp. 6–17, Mar. 2010, doi: 10.1109/MIE.2010.935860.
- [19] C. Banza Lubaba Nkulu *et al.*, "Sustainability of artisanal mining of cobalt in DR Congo," *Nat. Sustain.*, vol. 1, no. 9, pp. 495–504, Sep. 2018, doi: 10.1038/s41893-018-0139-4.
- [20] G. Moi, "Working conditions in the coltan mines in Congo," European Parliament. Accessed: Oct. 30, 2023. [Online]. Available: https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/E-8-2016-003546_EN.html
- [21] S.-L. Liu *et al.*, "Global rare earth elements projects: New developments and supply chains," *Ore Geol. Rev.*, vol. 157, p. 105428, Jun. 2023, doi: 10.1016/j.oregeorev.2023.105428.

- [22] R. Akram *et al.*, "Trends of electronic waste pollution and its impact on the global environment and ecosystem," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no. 17, pp. 16923–16938, Jun. 2019, doi: 10.1007/s11356-019-04998-2.
- [23] H. Roy, T. U. Rahman, M. B. K. Suhan, M. R. Al-Mamun, S. Haque, and M. S. Islam, "A comprehensive review on hazardous aspects and management strategies of electronic waste: Bangladesh perspectives," *Heliyon*, vol. 8, no. 7, p. e09802, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.heliyon.2022.e09802.
- [24] K. Dharini, J. Bernadette Cynthia, B. Kamalambikai, J. P. Arul Sudar Celestina, and D. Muthu, "Hazardous E-waste and its impact on soil structure," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 80, p. 012057, Jul. 2017, doi: 10.1088/1755-1315/80/1/012057.
- [25] O. A. Alabi, Y. M. Adeoluwa, X. Huo, X. Xu, and A. A. Bakare, "Environmental contamination and public health effects of electronic waste: an overview," *J. Environ. Heal. Sci. Eng.*, vol. 19, no. 1, pp. 1209–1227, Jun. 2021, doi: 10.1007/s40201-021-00654-5.
- [26] S. Gupta, G. Modi, R. Saini, and V. Agarwala, "A review on various electronic waste recycling techniques and hazards due to its improper handling," *Int. Ref. J. Eng. Sci.*, vol. 3, no. 5, pp. 5–17, 2014.
- [27] Y. Cheng, H. Hao, S. Tao, and Y. Zhou, "Traceability Management Strategy of the EV Power Battery Based on the Blockchain," *Sci. Program.*, vol. 2021, pp. 1–17, Aug. 2021, doi: 10.1155/2021/5601833.
- [28] M. Shahabuddin *et al.*, "A review of the recent development, challenges, and opportunities of electronic waste (e-waste)," *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 4, pp. 4513–4520, Apr. 2023, doi: 10.1007/s13762-022-04274-w.
- [29] I. M. S. K. Ilankoon, Y. Ghorbani, M. N. Chong, G. Herath, T. Moyo, and J. Petersen, "E-waste in the international context – A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery," *Waste Manag.*, vol. 82, pp. 258–275, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2018.10.018.
- [30] F. Faraji, R. Golmohammadzadeh, and C. A. Pickles, "Potential and current practices of recycling waste printed circuit boards: A review of the recent progress in pyrometallurgy," *J. Environ. Manage.*, vol. 316, p. 115242, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.115242.
- [31] P. Kiddee, R. Naidu, and M. H. Wong, "Electronic waste management approaches: An overview," *Waste Manag.*, vol. 33, no. 5, pp. 1237–1250, May 2013, doi:

10.1016/j.wasman.2013.01.006.

- [32] J. Hao, Y. Wang, Y. Wu, and F. Guo, "Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 157, p. 104787, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104787.
- [33] T. Moyo, B. . Chirume, and J. Petersen, "Assessing alternative pre-treatment methods to promote metal recovery in the leaching of printed circuit boards," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 152, p. 104545, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2019.104545.
- [34] M. Annamalai and K. Gurumurthy, "Characterization of end-of-life mobile phone printed circuit boards for its elemental composition and beneficiation analysis," *J. Air Waste Manage. Assoc.*, vol. 71, no. 3, pp. 315–327, Mar. 2021, doi: 10.1080/10962247.2020.1813836.
- [35] H. Ch, "Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining," *Acta Metall. Slovaca*, vol. 12, no. 2006, pp. 111–120, 2006.
- [36] Y. Zhang, S. Liu, H. Xie, X. Zeng, and J. Li, "Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards," *Procedia Environ. Sci.*, vol. 16, pp. 560–568, 2012, doi: 10.1016/j.proenv.2012.10.077.
- [37] P. K. Fedotov, A. E. Senchenko, K. V. Fedotov, and A. E. Burdonov, "Hydrometallurgical Processing of Gold-Containing Ore and its Enrichment Products," *Metallurgist*, vol. 65, no. 1–2, pp. 214–227, May 2021, doi: 10.1007/s11015-021-01150-9.
- [38] R. Eggert *et al.*, "Rare Earths: Market Disruption, Innovation, and Global Supply Chains," *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 41, no. 1, pp. 199–222, Nov. 2016, doi: 10.1146/annurev-environ-110615-085700.
- [39] D. Xia, N. M. Charpentier, A. A. Maurice, A. Brambilla, Q. Yan, and J. C. P. Gabriel, "Sustainable route for Nd recycling from waste electronic components featured with unique element-specific sorting enabling simplified hydrometallurgy," *Chem. Eng. J.*, vol. 441, no. March, p. 135886, 2022, doi: 10.1016/j.cej.2022.135886.
- [40] T. Zhang *et al.*, "Microwave-assisted catalytic pyrolysis of waste printed circuit boards, and migration and distribution of bromine," *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, p. 123749, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.123749.
- [41] J. Harvey, M. Khalil, and J. Chaouki, "Pyrometallurgical Processes for Recycling Waste Electrical and Electronic Equipment," in *Electronic Waste*, Wiley, 2022, pp. 135–164. doi: 10.1002/9783527816392.ch7.

- [42] Y. Kaya and N. D. Martin, "Managers in the Global Economy: A Multilevel Analysis," *Sociol. Q.*, vol. 57, no. 2, pp. 232–255, May 2016, doi: 10.1111/tsq.12111.
- [43] J. Heo, J. Park, and J. H. Park, "Effect of pyro-processing conditions on impurity removal and precious metal enrichment in waste printed circuit board (WPCB) recycling process," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 179, p. 106068, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.resconrec.2021.106068.
- [44] N. H. Zulkernain, N. Basant, C. C. Ng, Kriti, M. Salari, and S. Mallick, "Recovery of precious metals from e-wastes through conventional and phytoremediation treatment methods: a review and prediction," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 25, no. 5, pp. 2726–2752, Sep. 2023, doi: 10.1007/s10163-023-01717-5.
- [45] D. Bourgeois, V. Lacanau, R. Mastretta, C. Contino-pépin, and D. Meyer, "Hydrometallurgy A simple process for the recovery of palladium from wastes of printed circuit boards," *Hydrometallurgy*, vol. 191, no. September 2019, p. 105241, 2020, doi: 10.1016/j.hydromet.2019.105241.
- [46] A. Akcil, C. Erust, C. S. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin, and A. Tuncuk, "Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review," *Waste Manag.*, vol. 45, pp. 258–271, Nov. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.01.017.
- [47] L. Zhang and Z. Xu, "A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment," *J. Clean. Prod.*, vol. 127, pp. 19–36, Jul. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.004.
- [48] B. Xu, W. Kong, Q. Li, Y. Yang, T. Jiang, and X. Liu, "A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution," *Metals (Basel)*, vol. 7, no. 6, p. 222, Jun. 2017, doi: 10.3390/met7060222.
- [49] Z. Wu *et al.*, "Discharge reliability in ablative pulsed plasma thrusters," *Acta Astronaut.*, vol. 137, pp. 8–14, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.actaastro.2017.04.006.
- [50] N. Sharma, G. Chauhan, A. Kumar, and S. K. Sharma, "Statistical Optimization of Heavy Metal (Cu 2+ and Co 2+) Extraction from Printed Circuit Boards and Mobile Batteries Using Chelation Technology," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 23, pp. 6805–6819, Jun. 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b01481.
- [51] M. Chen, J. Huang, O. A. Ogunseitan, N. Zhu, and Y. Wang, "Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids," *Waste Manag.*, vol. 41, pp. 142–147, Jul. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.03.037.

- [52] K. Liu, Z. Zhang, and F.-S. Zhang, "Direct extraction of palladium and silver from waste printed circuit boards powder by supercritical fluids oxidation-extraction process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 318, pp. 216–223, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.07.005.
- [53] A. İşildar, *Metal Recovery from Electronic Waste: Biological Versus Chemical Leaching for Recovery of Copper and Gold*. CRC Press, 2018. doi: 10.1201/9780429023903.
- [54] A. A. Maurice, K. N. Dinh, N. M. Charpentier, A. Brambilla, and J. C. P. Gabriel, "Dismantling of printed circuit boards enabling electronic components sorting and their subsequent treatment open improved elemental sustainability opportunities," *Sustain.*, vol. 13, no. 18, 2021, doi: 10.3390/su131810357.
- [55] C. Yang, Q. Tan, L. Liu, Q. Dong, and J. Li, "Recycling Tin from Electronic Waste: A Problem That Needs More Attention," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 5, no. 11, pp. 9586–9598, Nov. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.7b02903.
- [56] D. Fang, G. Li, J. Liu, and Y. Tan, "Printed Circuit Board Disassembling Machine," *Chinese Pat. CN105*, vol. 818, 2017.
- [57] L. Rocchetti, A. Amato, and F. Beolchini, "Printed circuit board recycling: A patent review," *J. Clean. Prod.*, vol. 178, pp. 814–832, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.01.076.
- [58] H. Duan, K. Hou, J. Li, and X. Zhu, "Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns," *J. Environ. Manage.*, vol. 92, no. 3, pp. 392–399, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.jenvman.2010.10.057.
- [59] J. Wang and Z. Xu, "Disposing and recycling waste printed circuit boards: Disconnecting, resource recovery, and pollution control," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 2, pp. 721–733, 2015, doi: 10.1021/es504833y.
- [60] X. Zeng, J. Li, H. Xie, and L. Liu, "A novel dismantling process of waste printed circuit boards using water-soluble ionic liquid," *Chemosphere*, vol. 93, no. 7, pp. 1288–1294, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.06.063.
- [61] P. Zhu, Y. Chen, L. Y. Wang, and M. Zhou, "Treatment of waste printed circuit board by green solvent using ionic liquid," *Waste Manag.*, vol. 32, no. 10, pp. 1914–1918, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.05.025.
- [62] S. Yi, B. Zhang, and Y. Yuan, "A Kind of Recovery Method of Waste Printed Circuit Board Metals Resources," *Chinese Pat. CN10*, vol. 6834, 2019.

- [63] L. Meng, Y. Zhong, L. Guo, Z. Wang, K. Chen, and Z. Guo, "High-temperature centrifugal separation of Cu from waste printed circuit boards," *J. Clean. Prod.*, vol. 199, pp. 831–839, Oct. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.129.
- [64] X. Zhang *et al.*, "Selective Desoldering Separation of Tin–Lead Alloy for Dismantling of Electronic Components from Printed Circuit Boards," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 3, no. 8, pp. 1696–1700, Aug. 2015, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b00136.
- [65] K. Koyama, M. Tanaka, and J. Lee, "Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution," *Mater. Trans.*, vol. 47, no. 7, pp. 1788–1792, 2006, doi: 10.2320/matertrans.47.1788.
- [66] K. Li and Z. Xu, "A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment," *J. Clean. Prod.*, vol. 227, pp. 794–809, Aug. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.04.104.
- [67] M. Xing *et al.*, "Swelling-enhanced catalytic degradation of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards by subcritical acetic acid under mild conditions," *Waste Manag.*, vol. 102, pp. 464–473, 2020, doi: 10.1016/j.wasman.2019.11.011.
- [68] C. L. Duan, Z. J. Diao, Y. M. Zhao, and W. Huang, "Liberation of valuable materials in waste printed circuit boards by high-voltage electrical pulses," *Miner. Eng.*, vol. 70, pp. 170–177, Jan. 2015, doi: 10.1016/j.mineng.2014.09.018.
- [69] R. Martino, C. Iseli, S. Gaydardzhiev, M. Streicher-Porte, and A. Weh, "Characteristics of End-of-Life Printed Wiring Boards Processed by Electrodynamical Fragmentation," *Chemie Ing. Tech.*, vol. 89, no. 1–2, pp. 152–160, Feb. 2017, doi: 10.1002/cite.201600091.
- [70] T. Leißner, D. Hamann, L. Wuschke, H.-G. Jäckel, and U. A. Peuker, "High voltage fragmentation of composites from secondary raw materials – Potential and limitations," *Waste Manag.*, vol. 74, pp. 123–134, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.wasman.2017.12.031.
- [71] R. Qiu *et al.*, "Recovering full metallic resources from waste printed circuit boards: A refined review," *J. Clean. Prod.*, vol. 244, p. 118690, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118690.
- [72] H. Vermeşan, A. E. Tiuc, and M. Purcar, "Advanced recovery techniques for waste materials from IT and telecommunication equipment printed circuit boards," *Sustain.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–23, 2020, doi: 10.3390/SU12010074.
- [73] J. Lee, Y. Kim, and J. chun Lee, "Disassembly and physical separation of

- electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB)," *J. Hazard. Mater.*, vol. 241–242, pp. 387–394, Nov. 2012, doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.09.053.
- [74] N. Hayashi and T. Oki, "Effect of Distance between Orifices in Column Type Pneumatic Separator for Waste Electronic Devices," *Mater. Trans.*, vol. 56, no. 1, pp. 140–148, Jan. 2015, doi: 10.2320/matertrans.M-M2014839.
- [75] N. Hayashi and T. Oki, "Effect of Orifice Introduction on Floating Characteristics of Cuboid Particles Simulating Tantalum Capacitors in Pneumatic Separation Column," *Mater. Trans.*, vol. 55, no. 6, pp. 952–957, 2014, doi: 10.2320/matertrans.M-M2014818.
- [76] J. Li, Q. Zhou, and Z. Xu, "Real-time monitoring system for improving corona electrostatic separation in the process of recovering waste printed circuit boards," *Waste Manag. Res.*, vol. 32, no. 12, pp. 1227–1234, Dec. 2014, doi: 10.1177/0734242X14554647.
- [77] C. Pramerdorfer and M. Kampel, "A dataset for computer-vision-based PCB analysis," in *Proceedings of the 14th IAPR International Conference on Machine Vision Applications, MVA 2015*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Jul. 2015, pp. 378–381. doi: 10.1109/MVA.2015.7153209.
- [78] G. Mahalingam, K. M. Gay, and K. Ricanek, "PCB-METAL: A PCB image dataset for advanced computer vision machine learning component analysis," in *Proceedings of the 16th International Conference on Machine Vision Applications, MVA 2019*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., May 2019. doi: 10.23919/MVA.2019.8757928.
- [79] A. Ibrahim, S. Tominaga, and T. Horiuchi, "Material classification for printed circuit boards by spectral imaging system," in *Lecture Notes in Computer Science (including subseries Lecture Notes in Artificial Intelligence and Lecture Notes in Bioinformatics)*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2009, pp. 216–225. doi: 10.1007/978-3-642-03265-3_23.
- [80] F. Kleber and M. Kampel, "Pre-Analysis of Printed Circuit Boards Based On Multispectral Imaging for Vision Based Recognition of Electronics Waste," *World Acad. Sci. Eng. Technol. Int. J. Comput. Electr. Autom. Control Inf. Eng.*, vol. 9, pp. 656–660, 2015, [Online]. Available: <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:51777782>
- [81] F. Kleber, C. Pramerdorfer, E. Wetzinger, and M. Kampel, "Optical Sensor Evaluation for Vision Based Recognition of Electronics Waste," *Int. J. Environ. Sci. Dev.*, vol. 6, no. 12, pp. 929–933, 2015, doi: 10.7763/IJESD.2015.V6.724.

- [82] K. J. Pithadiya, Patel, and K. S, "Evaluating the Most Efficient Edge Detection Technique for Inspection of Chip Resistor," *Int. J. Innov. Res. Comput. Commun. Eng.*, vol. 3, no. 9, 205AD, doi: 10.15680/IJIRCCCE.2015. 0309063.
- [83] W. Li, B. Esders, and M. Breier, "SMD segmentation for automated PCB recycling," in *IEEE International Conference on Industrial Informatics (INDIN)*, 2013, pp. 65–70. doi: 10.1109/INDIN.2013.6622859.
- [84] W. Li, C. Jiang, M. Breier, and D. Merhof, "Localizing components on printed circuit boards using 2D information," in *2016 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT)*, IEEE, Mar. 2016, pp. 769–774. doi: 10.1109/ICIT.2016.7474848.
- [85] C. Pramerdorfer and M. Kampel, "PCB Recognition using Local Features for Recycling Purposes," in *Proceedings of the 10th International Conference on Computer Vision Theory and Applications*, SCITEPRESS - Science and Technology Publications, 2015, pp. 71–78. doi: 10.5220/0005289200710078.
- [86] S. Ur Rehman, K. F. Thang, and N. S. Lai, "Automated PCB identification and defect-detection system (APIDS)," *Int. J. Electr. Comput. Eng.*, vol. 9, no. 1, p. 297, Feb. 2019, doi: 10.11591/ijece.v9i1.pp297-306.
- [87] W. Li, S. Neullens, M. Breier, M. Bosling, T. Pretz, and D. Merhof, "Text recognition for information retrieval in images of printed circuit boards," in *IECON 2014 - 40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society*, IEEE, Oct. 2014, pp. 3487–3493. doi: 10.1109/IECON.2014.7049016.
- [88] R. Holonec, L. Grindei, M. Purcar, R. Copîndean, and F. Dragan, "Techniques for Sorting Components from Dismembered Medical PCBs," vol. 71, S. Vlad and N. M. Roman, Eds., in *IFMBE Proceedings*, vol. 71. , Singapore: Springer Singapore, 2019, pp. 59–64. doi: 10.1007/978-981-13-6207-1_10.
- [89] R. Copîndean, R. Holonec, and F. Drăgan, "The PLC Implementation of an Automated Sorting System using Optical Sensors," 2018.
- [90] C. F. Nava-Duenas and F. F. Gonzalez-Navarro, "OCR for Unreadable Damaged Characters on PCBs Using Principal Component Analysis and Bayesian Discriminant Functions," in *2015 International Conference on Computational Science and Computational Intelligence (CSCI)*, IEEE, Dec. 2015, pp. 535–538. doi: 10.1109/CSCI.2015.165.
- [91] C.-H. Lin, S.-H. Wang, and C.-J. Lin, "Using convolutional neural networks for character verification on integrated circuit components of printed circuit boards," *Appl. Intell.*, vol. 49, no. 11, pp. 4022–4032, Nov. 2019, doi: 10.1007/s10489-019-

01486-5.

- [92] C.-W. Kuo, J. D. Ashmore, D. Huggins, and Z. Kira, "Data-Efficient Graph Embedding Learning for PCB Component Detection," in *2019 IEEE Winter Conference on Applications of Computer Vision (WACV)*, IEEE, Jan. 2019, pp. 551–560. doi: 10.1109/WACV.2019.00064.
- [93] C. Kuo, J. D. Ashmore, D. Huggins, and Z. Kira, "Data-Efficient Graph Embedding Learning for PCB Component Detection," 2019, doi: 10.1109/WACV.2019.00064.
- [94] M. A. Reza, Z. Chen, and D. J. Crandall, "Deep Neural Network–Based Detection and Verification of Microelectronic Images," *J. Hardw. Syst. Secur.*, vol. 4, no. 1, pp. 44–54, Mar. 2020, doi: 10.1007/s41635-019-00088-4.
- [95] V. C. Costa *et al.*, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE)," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 108. Elsevier B.V., pp. 65–73, Nov. 01, 2018. doi: 10.1016/j.trac.2018.08.003.
- [96] F. W. B. Aquino, J. M. Santos, R. R. V. Carvalho, J. A. O. Coelho, and E. R. Pereira-Filho, "Obtaining information about valuable metals in computer and mobile phone scraps using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 82, pp. 67001–67010, 2015, doi: 10.1039/C5RA07609A.
- [97] D. V. Babos, A. Cruz-Conesa, E. R. Pereira-Filho, and J. M. Anzano, "Direct determination of Al and Pb in waste printed circuit boards (PCB) by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): Evaluation of calibration strategies and economic - environmental questions," *J. Hazard. Mater.*, vol. 399, p. 122831, Nov. 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122831.
- [98] R. R. V. Carvalho, J. A. O. Coelho, J. M. Santos, F. W. B. Aquino, R. L. Carneiro, and E. R. Pereira-Filho, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with hyperspectral imaging for the evaluation of printed circuit board composition," *Talanta*, vol. 134, pp. 278–283, Mar. 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.11.019.
- [99] R. Hernández-García *et al.*, "Quantitative analysis of Lead Zirconate Titanate (PZT) ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in combination with multivariate calibration," *Microchem. J.*, vol. 130, pp. 21–26, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.microc.2016.07.024.
- [100] A. E. Villarreal, A. K. Frías, F. G. Rendón, T. Flores, L. Ponce, and G. Vázquez-Bautista, "Cleaning of Tantalum Capacitor Electrode Surface by Laser in Multipulse Regime," 2017, pp. 345–353. doi: 10.1007/978-3-319-28513-9_48.
- [101] J. P. Castro, D. V. Babos, and E. R. Pereira-Filho, "Calibration strategies for the

- direct determination of rare earth elements in hard disk magnets using laser-induced breakdown spectroscopy," *Talanta*, vol. 208, p. 120443, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.talanta.2019.120443.
- [102] V. K. Unnikrishnan, K. S. Choudhari, S. D. Kulkarni, R. Nayak, V. B. Kartha, and C. Santhosh, "Analytical predictive capabilities of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) with Principal Component Analysis (PCA) for plastic classification," *RSC Adv.*, vol. 3, no. 48, pp. 25872–25880, Dec. 2013, doi: 10.1039/c3ra44946g.
- [103] Q. Zeng, J. B. Sirven, J. C. P. Gabriel, C. Y. Tay, and J. M. Lee, "Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 140, p. 116280, 2021, doi: 10.1016/j.trac.2021.116280.
- [104] M. L. Fu *et al.*, "Investigation of measuring hazardous substances in printed circuit boards using the micro-focus X-ray fluorescence screening," Sep. 2014, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1409.4505>.
- [105] S. Dill and V. Rößiger, "Coating thickness measurement of thin gold and palladium coatings on printed circuit boards using X-ray fluorescence," *Circuit World*, vol. 37, no. 2, pp. 20–26, May 2011, doi: 10.1108/03056121111128288.
- [106] C. Wong, "Characterization of electronic materials using fundamental parameter micro X-ray fluorescence," in *36th International Electronics Manufacturing Technology Conference*, IEEE, Nov. 2014, pp. 1–4. doi: 10.1109/IEMT.2014.7123081.
- [107] I. Dervišević, D. Minić, Ž. Kamberović, V. Čosović, and M. Ristić, "Characterization of PCBs from computers and mobile phones, and the proposal of newly developed materials for substitution of gold, lead and arsenic," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, no. 6, pp. 4278–4292, Jun. 2013, doi: 10.1007/s11356-012-1448-1.
- [108] J. Wienold, S. Recknagel, H. Scharf, M. Hoppe, and M. Michaelis, "Elemental analysis of printed circuit boards considering the ROHS regulations," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 3, pp. 530–535, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2010.10.002.
- [109] D. B. Gore, E. S. Heiden, and R. J. Field, "Preparation of Electrotechnical Products for Reduction of Hazardous Substances Compliance Testing," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 11, pp. 4088–4092, Jun. 2008, doi: 10.1021/es071748l.
- [110] A. Aldrian, A. Ledersteger, and R. Pomberger, "Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF," *Waste Manag.*, vol.

36, pp. 297–304, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2014.10.025.

- [111] Y. Hirokawa, Y. Shibata, T. Konya, Y. Koike, and T. Nakamura, "X-ray fluorescence analysis of Co, Ni, Pd, Ag, and Au in the scrapped printed-circuit-board ash," *X-Ray Spectrom.*, vol. 42, no. 3, pp. 134–140, May 2013, doi: 10.1002/xrs.2444.
- [112] Y. Zhang, N. Yoon, and M. E. Holuszko, "Assessment of Sortability Using a Dual-Energy X-ray Transmission System for Studied Sulphide Ore," *Minerals*, vol. 11, no. 5, p. 490, May 2021, doi: 10.3390/min11050490.
- [113] F. Montagner, V. Kaftandjian, P. Duvauchelle, N. Pedoussaut, and A. Bourely, "Dual Energy Radioscopy Applied to Waste Sorting," in *European Conference on Non Destructive Testing*, Prague, Czech Republic, 2014. [Online]. Available: <https://hal.science/hal-01282258>
- [114] C. Bauer *et al.*, "Potential of Dual and Multi Energy XRT and CT Analyses on Iron Formations," *Sensors*, vol. 21, no. 7, p. 2455, Apr. 2021, doi: 10.3390/s21072455.
- [115] A. Brambilla, A. Gorecki, A. Potop, C. Paulus, and L. Verger, "Basis material decomposition method for material discrimination with a new spectrometric X-ray imaging detector," *J. Instrum.*, vol. 12, no. 08, pp. P08014–P08014, Aug. 2017, doi: 10.1088/1748-0221/12/08/P08014.
- [116] A. Gorecki, A. Brambilla, V. Moulin, E. Gaborieau, P. Radisson, and L. Verger, "Comparing performances of a CdTe X-ray spectroscopic detector and an X-ray dual-energy sandwich detector," *J. Instrum.*, vol. 8, no. 11, pp. P11011–P11011, Nov. 2013, doi: 10.1088/1748-0221/8/11/P11011.
- [117] F. Kleber, C. Pramerdorfer, M. Kampel, B. Comanescu, and E. Stanciu, "Chemical analysis and computer vision based recognition of electronics waste," *Proc. Going Green-Care Innov.*, 2014.
- [118] G. Bonifazi, L. Fiore, R. Gasbarrone, R. Palmieri, and S. Serranti, "Hyperspectral Imaging Applied to WEEE Plastic Recycling: A Methodological Approach," *Sustainability*, vol. 15, no. 14, p. 11345, Jul. 2023, doi: 10.3390/su151411345.
- [119] L. Rapolti *et al.*, "Experimental Stand for Sorting Components Dismantled from Printed Circuit Boards," *Minerals*, vol. 11, no. 11, p. 1292, Nov. 2021, doi: 10.3390/min11111292.
- [120] M. S. Nafiz, S. S. Das, M. K. Morol, A. Al Juabir, and D. Nandi, "ConvoWaste: An Automatic Waste Segregation Machine Using Deep Learning," Feb. 2023, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2302.02976>.
- [121] M. Kaya, "Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical

- and chemical recycling processes," *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 64–90, Nov. 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.08.004.
- [122] M. Kaya, "Current WEEE recycling solutions," in *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*, Elsevier, 2018, pp. 33–93. doi: 10.1016/B978-0-08-102057-9.00003-2.
- [123] J. Xu *et al.*, "Efficient Electrocatalyst Nanoparticles from Upcycled Class II Capacitors," *Nanomaterials*, vol. 12, no. 15, p. 2697, Aug. 2022, doi: 10.3390/nano12152697.
- [124] J. Wang and Z. Xu, "Environmental friendly technology for aluminum electrolytic capacitors recycling from waste printed circuit boards," *J. Hazard. Mater.*, vol. 326, pp. 1–9, 2017, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.10.039.
- [125] M. Nieberl, A. Hornung, M. Sajdak, A. J. Majewski, and M. Ouadi, "Application and recycling of tantalum from waste electric and electronic equipment—A review," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 190, p. 106866, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.resconrec.2023.106866.
- [126] A. Brambilla *et al.*, "Fast CdTe and CdZnTe Semiconductor Detector Arrays for Spectroscopic X-Ray Imaging," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 60, no. 1, pp. 408–415, Feb. 2013, doi: 10.1109/TNS.2012.2226910.
- [127] J. Li, J. Gu, Z. Huang, and J. Wen, "Application Research of Improved YOLO V3 Algorithm in PCB Electronic Component Detection," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 18, p. 3750, Sep. 2019, doi: 10.3390/app9183750.
- [128] Y. Chen *et al.*, "Selective recovery of precious metals through photocatalysis," *Nat. Sustain.*, vol. 4, no. 7, pp. 618–626, 2021, doi: 10.1038/s41893-021-00697-4.
- [129] F. Sauer, B. K. Choi, G. Beck, and M. Wickleder, "Recovery of tantalum from printed circuit boards: An overview of the IRETA project," *World Metall. - ERZMETALL*, vol. 72, no. 4, pp. 216–222, 2019.
- [130] B. Kopacek, "Intelligent Disassembly of components from printed circuit boards to enable re-use and more efficient recovery of critical metals," *IFAC-PapersOnLine*, vol. 49, no. 29, pp. 190–195, 2016, doi: 10.1016/j.ifacol.2016.11.100.
- [131] M. Kaya, "Recovery of metals and nonmetals from waste printed circuit boards (PCBs) by physical recycling techniques," in *Minerals, Metals and Materials Series*, no. 9783319521916, Springer International Publishing, 2017, pp. 433–451. doi: 10.1007/978-3-319-52192-3_43.

- [132] I. HAN and Y. LEE, "CHAOTIC DYNAMICS OF REPEATED IMPACTS IN VIBRATORY BOWL FEEDERS," *J. Sound Vib.*, vol. 249, no. 3, pp. 529–541, Jan. 2002, doi: 10.1006/jsvi.2001.3874.
- [133] Singapore Government, "Radiation protection act." [Online]. Available: <https://sso.agc.gov.sg/Act/RPA2007>
- [134] IRSN, "L'exposition à la radioactivité naturelle en France." [Online]. Available: <https://www.irsn.fr/savoir-comprendre/sante/lexposition-radioactivite-naturelle-france>
- [135] D. Lefkaditis and G. Tsirigotis, "Intelligent optical classification system for electronic components," *Elektron. ir Elektrotehnika*, no. 2, pp. 10–14, 2010, doi: 10.5755/j01.eee.98.2.9914.
- [136] Y. Lu, B. Yang, Y. Gao, and Z. Xu, "An automatic sorting system for electronic components detached from waste printed circuit boards," *Waste Manag.*, vol. 137, no. July 2021, pp. 1–8, 2022, doi: 10.1016/j.wasman.2021.10.016.
- [137] B. D. A. Levin, "Direct detectors and their applications in electron microscopy for materials science," *J. Phys. Mater.*, vol. 4, no. 4, p. 42005, 2021, doi: 10.1088/2515-7639/ac0ff9.
- [138] B. E. Bayer, "US3971065A - Color imaging array," 1975
- [139] M. R. Shortis, J. W. Seager, E. S. Harvey, and S. Robson, "Influence of Bayer filters on the quality of photogrammetric measurement," J.-A. Beraldin, S. F. El-Hakim, A. Gruen, and J. S. Walton, Eds., Jan. 2005, p. 164. doi: 10.1117/12.588217.
- [140] P. KaewTraKulPong and R. Bowden, "An Improved Adaptive Background Mixture Model for Real-time Tracking with Shadow Detection," *Video-Based Surveill. Syst.*, pp. 135–144, 2002, doi: 10.1007/978-1-4615-0913-4_11.
- [141] Z. Zivkovic and F. Van Der Heijden, "Efficient adaptive density estimation per image pixel for the task of background subtraction," *Pattern Recognit. Lett.*, vol. 27, no. 7, pp. 773–780, 2006, doi: 10.1016/j.patrec.2005.11.005.
- [142] A. B. Godbehere and K. Goldberg, "Algorithms for visual tracking of visitors under variable-lighting conditions for a responsive audio art installation," *Control. Art Inq. Intersect. Subj. Object.*, pp. 181–204, 2014, doi: 10.1007/978-3-319-03904-6_8.
- [143] K. Goyal and J. Singhai, "Review of background subtraction methods using Gaussian mixture model for video surveillance systems," *Artif. Intell. Rev.*, vol. 50, no. 2, pp. 241–259, 2018, doi: 10.1007/s10462-017-9542-x.

- [144] G. Bradski, "The OpenCV Library," *Dr. Dobb's J. Softw. Tools*, 2000.
- [145] R. Kalsotra and S. Arora, "Background subtraction for moving object detection: explorations of recent developments and challenges," *Vis. Comput.*, vol. 38, no. 12, pp. 4151–4178, Dec. 2022, doi: 10.1007/s00371-021-02286-0.
- [146] M. Egmont-Petersen, D. de Ridder, and H. Handels, "Image processing with neural networks—a review," *Pattern Recognit.*, vol. 35, no. 10, pp. 2279–2301, Oct. 2002, doi: 10.1016/S0031-3203(01)00178-9.
- [147] Y. Lecun, Y. Bengio, and G. Hinton, "Deep learning," *Nature*, vol. 521, no. 7553, pp. 436–444, 2015, doi: 10.1038/nature14539.
- [148] C. H. Lin, S. H. Wang, and C. J. Lin, "Using convolutional neural networks for character verification on integrated circuit components of printed circuit boards," *Appl. Intell.*, vol. 49, no. 11, pp. 4022–4032, Nov. 2019, doi: 10.1007/s10489-019-01486-5.
- [149] H. Zunair, A. Rahman, N. Mohammed, and J. P. Cohen, "Uniformizing Techniques to Process CT scans with 3D CNNs for Tuberculosis Prediction," Jul. 2020, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2007.13224>.
- [150] Y. Quan *et al.*, "Spectral-Spatial Feature Extraction based CNN for Hyperspectral Image Classification," in *IGARSS 2020 - 2020 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, IEEE, Sep. 2020, pp. 485–488. doi: 10.1109/IGARSS39084.2020.9323629.
- [151] N. Radulov, *Artificial intelligence and security. Security 4.0*, vol. 3, no. 1. 2019. doi: 10.1007/978-3-030-24274-9.
- [152] K. Naito, A. Shirai, S. I. Kaneko, and G. Capi, "Recycling of printed circuit boards by robot manipulator: A Deep Learning Approach," *IEEE Int. Symp. Robot. Sensors Environ. ROSE 2021 - Proc.*, pp. 0–4, 2021, doi: 10.1109/ROSE52750.2021.9611773.
- [153] W. S. McCulloch and W. Pitts, "A logical calculus of the ideas immanent in nervous activity," *Bull. Math. Biophys.*, vol. 5, no. 4, pp. 115–133, Dec. 1943, doi: 10.1007/BF02478259.
- [154] A. D. Rasamoelina, F. Adjailia, and P. Sincak, "A Review of Activation Function for Artificial Neural Network," in *2020 IEEE 18th World Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics (SAMI)*, IEEE, Jan. 2020, pp. 281–286. doi: 10.1109/SAMI48414.2020.9108717.
- [155] F. Rosenblatt, "The perceptron: A probabilistic model for information storage and

- organization in the brain.," *Psychol. Rev.*, vol. 65, no. 6, pp. 386–408, 1958, doi: 10.1037/h0042519.
- [156] P. J. Werbos, *Beyond Regression: New Tools for Prediction and Analysis in the Behavioral Sciences*. Harvard University, 1975. [Online]. Available: <https://books.google.fr/books?id=z81XmgEACAAJ>
- [157] Y. Lecun, "Une procedure d'apprentissage pour reseau a seuil asymmetrique (A learning scheme for asymmetric threshold networks)," in *Proceedings of Cognitiva 85, Paris, France*, 1985, pp. 599–604.
- [158] D. P. Kingma and J. Ba, "Adam: A Method for Stochastic Optimization," Dec. 2014, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.1412.6980>.
- [159] Y. Nesterov, "A method for unconstrained convex minimization problem with the rate of convergence $O(1/k^2)$," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, vol. 269, no. 3. p. 543, 1983. Accessed: Aug. 28, 2023. [Online]. Available: <https://cir.nii.ac.jp/crid/1370576118744597902.bib?lang=ja>
- [160] Y. LeCun, L. Bottou, Y. Bengio, and P. Haffner, "Gradient-based learning applied to document recognition," *Proc. IEEE*, vol. 86, no. 11, pp. 2278–2323, 1998, doi: 10.1109/5.726791.
- [161] I. KARABEY AKSAKALLI, U. KILIÇ, and B. ÖZYER, "Printed Circuit Board Surface Defect Detection using YOLOv4 algorithm," in *1st International Conference on Advances in Engineering, Architecture, Science and Technology*, ERZURUM, 2021.
- [162] D. Makwana, S. C. T. R., and S. Mittal, "PCBSegClassNet — A light-weight network for segmentation and classification of PCB component," *Expert Syst. Appl.*, vol. 225, p. 120029, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.eswa.2023.120029.
- [163] H. Sharma and H. Kumar, "A computer vision-based system for real-time component identification from waste printed circuit boards," *J. Environ. Manage.*, vol. 351, p. 119779, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jenvman.2023.119779.
- [164] N. Jessurun *et al.*, "FPIC: A Novel Semantic Dataset for Optical PCB Assurance," Feb. 2022, doi: 10.1145/3588032.
- [165] X. Ying, "An Overview of Overfitting and its Solutions," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1168, p. 022022, Feb. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1168/2/022022.
- [166] D. J. Hand, "Assessing the Performance of Classification Methods," *Int. Stat. Rev.*, vol. 80, no. 3, pp. 400–414, Dec. 2012, doi: 10.1111/j.1751-5823.2012.00183.x.
- [167] M. M. Veras *et al.*, "Affinity of dual energy X-ray transmission sensors on minerals

- bearing heavy rare earth elements," *Miner. Eng.*, vol. 147, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.mineng.2019.106151.
- [168] Y. Yeyu *et al.*, "Feasibility study of a method for identification and classification of magnesium and aluminum with ME-XRT," *J. Instrum.*, vol. 16, no. 11, 2021, doi: 10.1088/1748-0221/16/11/P11041.
- [169] C. R. Crowell, "The Richardson constant for thermionic emission in Schottky barrier diodes," *Solid. State. Electron.*, vol. 8, no. 4, pp. 395–399, Apr. 1965, doi: 10.1016/0038-1101(65)90116-4.
- [170] Rita Roque, "X-ray imaging using 100 μm thick Gas Electron Multipliers operating in Kr-CO₂ mixtures," University of Coimbra, 2018. doi: 10.13140/RG.2.2.16794.49600.
- [171] S. M. Seltzer, "Calculation of photon mass energy-transfer and mass energy-absorption coefficients.," *Radiat. Res.*, vol. 136, no. 2, pp. 147–70, Nov. 1993.
- [172] J. H. Hubbell and S. M. Seltzer, "Tables of X-Ray Mass Attenuation Coefficients and Mass Energy-Absorption Coefficients 1 keV to 20 MeV for Elements Z = 1 to 92 and 48 Additional Substances of Dosimetric Interest," *NIST Publ.*, 1995, doi: <https://dx.doi.org/10.18434/T4D01F>.
- [173] S. R. Cherry, J. A. Sorenson, and M. E. Phelps, "Interaction of Radiation with Matter," in *Physics in Nuclear Medicine*, Elsevier, 2012, pp. 63–85. doi: 10.1016/B978-1-4160-5198-5.00006-X.
- [174] A. H. Compton, "A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements," *Phys. Rev.*, vol. 21, no. 5, pp. 483–502, May 1923, doi: 10.1103/PhysRev.21.483.
- [175] S. S. Dietrich and B. L. Berman, "Atlas of photoneutron cross sections obtained with monoenergetic photons," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 38, no. 2, pp. 199–338, Mar. 1988, doi: 10.1016/0092-640X(88)90033-2.
- [176] E. G. Fuller and E. Hayward, *Photonuclear reactions*. 1976.
- [177] E. Hayward, "Photonuclear Reactions, NBS Monograph 118," 1970.
- [178] R. Stumm von Bordwehr, "A History of X-ray absorption fine structure," *Ann. Phys. (Paris)*, vol. 14, no. 4, pp. 377–465, Jun. 1989, doi: 10.1051/anphys:01989001404037700.
- [179] V. Briois, C. D. M. Cartier, and V. Michel, "Seuils d'absorption des rayons X: un outil de caractérisation indispensable en chimie de coordination," *L'Actualité*

- Chim.*, vol. 3, pp. 31–40, 2000.
- [180] C. S. Schnohr and M. C. Ridgway, Eds., *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*, vol. 190. in Springer Series in Optical Sciences, vol. 190. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015. doi: 10.1007/978-3-662-44362-0.
- [181] J. A. BEARDEN and A. F. BURR, "Reevaluation of X-Ray Atomic Energy Levels," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 39, no. 1, pp. 125–142, Jan. 1967, doi: 10.1103/RevModPhys.39.125.
- [182] Q. Arnaud *et al.*, "Spherical Proportional Counter: A review of recent developments," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1029, p. 012006, May 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1029/1/012006.
- [183] C. Ronda, H. Wieczorek, V. Khanin, and P. Rodnyi, "Review—Scintillators for Medical Imaging: A Tutorial Overview," *ECS J. Solid State Sci. Technol.*, vol. 5, no. 1, pp. R3121–R3125, Oct. 2016, doi: 10.1149/2.0131601jss.
- [184] P. A. Tove, "Review of semiconductor detectors for nuclear radiation," *Sensors and Actuators*, vol. 5, no. 2, pp. 103–117, Feb. 1984, doi: 10.1016/0250-6874(84)80001-3.
- [185] J. P. Schlomka *et al.*, "Experimental feasibility of multi-energy photon-counting K-edge imaging in pre-clinical computed tomography," *Phys. Med. Biol.*, vol. 53, no. 15, pp. 4031–4047, Aug. 2008, doi: 10.1088/0031-9155/53/15/002.
- [186] S. Abbaspour, B. Mahmoudian, and J. Islamian, "Cadmium telluride semiconductor detector for improved spatial and energy resolution radioisotopic imaging," *World J. Nucl. Med.*, vol. 16, no. 02, pp. 101–107, Apr. 2017, doi: 10.4103/1450-1147.203079.
- [187] Y. Eisen, "Current state-of-the-art industrial and research applications using room-temperature CdTe and CdZnTe solid state detectors," *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.*, vol. 380, no. 1–2, pp. 431–439, Oct. 1996, doi: 10.1016/S0168-9002(96)00319-1.
- [188] A. Brambilla, P. Ouvrier-Buffet, J. Rinkel, G. Gonon, C. Boudou, and L. Verger, "CdTe linear pixel X-ray detector with enhanced spectrometric performance for high flux X-ray imaging," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 59, no. 4 PART 3, pp. 1552–1558, 2012, doi: 10.1109/TNS.2012.2206828.
- [189] Detection Technology Plc., "X-CARD ME." [Online]. Available: <https://www.deetee.com/product/x-card-me/>
- [190] O. Pivot, C. Fournier, J. Tabary, J. M. Letang, and S. Rit, "Scatter Correction for

- Spectral CT Using a Primary Modulator Mask," *IEEE Trans. Med. Imaging*, vol. 39, no. 6, pp. 2267–2276, Jun. 2020, doi: 10.1109/TMI.2020.2970296.
- [191] M. B. Mesina, T. P. R. de Jong, and W. L. Dalmijn, "Automatic sorting of scrap metals with a combined electromagnetic and dual energy X-ray transmission sensor," *Int. J. Miner. Process.*, vol. 82, no. 4, pp. 222–232, 2007, doi: 10.1016/j.minpro.2006.10.006.
- [192] G. Polder and A. Gowen, "The hype in spectral imaging," *J. Spectr. Imaging*, Feb. 2020, doi: 10.1255/jsi.2020.a4.
- [193] M. Pisani and M. Zucco, "Simple and cheap hyperspectral imaging for astronomy (and more)," in *Unconventional Optical Imaging*, C. Fournier, M. P. Georges, and G. Popescu, Eds., SPIE, May 2018, p. 5. doi: 10.1117/12.2309835.
- [194] G. Lu and B. Fei, "Medical hyperspectral imaging: a review," *J. Biomed. Opt.*, vol. 19, no. 1, p. 010901, Jan. 2014, doi: 10.1117/1.JBO.19.1.010901.
- [195] C. Signoret, A. S. Caro-Bretelle, J. M. Lopez-Cuesta, P. Ienny, and D. Perrin, "MIR spectral characterization of plastic to enable discrimination in an industrial recycling context: II. Specific case of polyolefins," *Waste Manag.*, vol. 98, pp. 160–172, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.08.010.
- [196] C. K. Egan *et al.*, "3D chemical imaging in the laboratory by hyperspectral X-ray computed tomography," *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–9, 2015, doi: 10.1038/srep15979.
- [197] A. Ojaghi, M. E. Fay, W. A. Lam, and F. E. Robles, "Ultraviolet Hyperspectral Interferometric Microscopy," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, p. 9913, Jul. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-28208-0.
- [198] M. J. Khan, H. S. Khan, A. Yousaf, K. Khurshid, and A. Abbas, "Modern Trends in Hyperspectral Image Analysis: A Review," *IEEE Access*, vol. 6, pp. 14118–14129, 2018, doi: 10.1109/ACCESS.2018.2812999.
- [199] L. He, J. Li, C. Liu, and S. Li, "Recent Advances on Spectral-Spatial Hyperspectral Image Classification: An Overview and New Guidelines," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 56, no. 3, pp. 1579–1597, 2018, doi: 10.1109/TGRS.2017.2765364.
- [200] F. Tsai and W. Philpot, "Derivative Analysis of Hyperspectral Data," *Remote Sens. Environ.*, vol. 66, no. 1, pp. 41–51, Oct. 1998, doi: 10.1016/S0034-4257(98)00032-7.
- [201] E. P. dos Santos *et al.*, "Improving the generalization error and transparency of regression models to estimate soil organic carbon using soil reflectance data,"

Ecol. Inform., vol. 77, p. 102240, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.ecoinf.2023.102240.

- [202] L. Yang *et al.*, "Hyperspectral image classification using wavelet transform-based smooth ordering," *Int. J. Wavelets, Multiresolution Inf. Process.*, vol. 17, no. 06, p. 1950050, Nov. 2019, doi: 10.1142/S0219691319500504.
- [203] Z. Zaman, S. Bin Ahmed, and M. I. Malik, "Analysis of Hyperspectral Data to Develop an Approach for Document Images," *Sensors*, vol. 23, no. 15, p. 6845, Aug. 2023, doi: 10.3390/s23156845.
- [204] Y. Bengio, A. Courville, and P. Vincent, "Representation Learning: A Review and New Perspectives," *IEEE Trans. Pattern Anal. Mach. Intell.*, vol. 35, no. 8, pp. 1798–1828, Aug. 2013, doi: 10.1109/TPAMI.2013.50.
- [205] N. Liu, Y. Guo, H. Jiang, and W. Yi, "Gastric cancer diagnosis using hyperspectral imaging with principal component analysis and spectral angle mapper," *J. Biomed. Opt.*, vol. 25, no. 06, p. 1, Jun. 2020, doi: 10.1117/1.JBO.25.6.066005.
- [206] W. Lv and X. Wang, "Overview of Hyperspectral Image Classification," *J. Sensors*, vol. 2020, pp. 1–13, Jul. 2020, doi: 10.1155/2020/4817234.
- [207] D. Datta, P. K. Mallick, A. K. Bhoi, M. F. Ijaz, J. Shafi, and J. Choi, "Hyperspectral Image Classification: Potentials, Challenges, and Future Directions," *Comput. Intell. Neurosci.*, vol. 2022, pp. 1–36, Apr. 2022, doi: 10.1155/2022/3854635.
- [208] H. Firat, M. E. Asker, M. İ. Bayindir, and D. Hanbay, "Spatial-spectral classification of hyperspectral remote sensing images using 3D CNN based LeNet-5 architecture," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 127, no. October, 2022, doi: 10.1016/j.infrared.2022.104470.
- [209] M. Al-Sarayreh, M. M. Reis, W. Q. Yan, and R. Klette, *A Sequential CNN Approach for Foreign Object Detection in Hyperspectral Images*, vol. 11678 LNCS. Springer International Publishing, 2019. doi: 10.1007/978-3-030-29888-3_22.
- [210] L. Mou, P. Ghamisi, and X. X. Zhu, "Deep recurrent neural networks for hyperspectral image classification," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 55, no. 7, pp. 3639–3655, 2017, doi: 10.1109/TGRS.2016.2636241.
- [211] P. K. Syriopoulos, N. G. Kalampaliki, S. B. Kotsiantis, and M. N. Vrahatis, "kNN Classification: a review," *Ann. Math. Artif. Intell.*, Sep. 2023, doi: 10.1007/s10472-023-09882-x.
- [212] S. R. Joelsson, J. A. Benediktsson, and J. R. Sveinsson, "Random forest classifiers for hyperspectral data," in *Proceedings. 2005 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, 2005. IGARSS '05.*, IEEE, pp. 160–163. doi:

10.1109/IGARSS.2005.1526129.

- [213] S. Amini, S. Homayouni, and A. Safari, "Semi-supervised classification of hyperspectral image using random forest algorithm," in *2014 IEEE Geoscience and Remote Sensing Symposium*, IEEE, Jul. 2014, pp. 2866–2869. doi: 10.1109/IGARSS.2014.6947074.
- [214] J. Xia, N. Falco, J. A. Benediktsson, P. Du, and J. Chanussot, "Hyperspectral Image Classification With Rotation Random Forest Via KPCA," *IEEE J. Sel. Top. Appl. Earth Obs. Remote Sens.*, vol. 10, no. 4, pp. 1601–1609, Apr. 2017, doi: 10.1109/JSTARS.2016.2636877.
- [215] A. S. Foulkes, "Classification and Regression Trees," in *Applied Statistical Genetics with R*, New York, NY: Springer New York, 2009, pp. 157–179. doi: 10.1007/978-0-387-89554-3_6.
- [216] V. Vapnik, "The Problem of Estimating Dependences from Empirical Data," 2006, pp. 1–26. doi: 10.1007/0-387-34239-7_1.
- [217] S. Ranjan, D. R. Nayak, K. S. Kumar, R. Dash, and B. Majhi, "Hyperspectral image classification: A k-means clustering based approach," in *2017 4th International Conference on Advanced Computing and Communication Systems (ICACCS)*, IEEE, Jan. 2017, pp. 1–7. doi: 10.1109/ICACCS.2017.8014707.
- [218] Z. Ren, L. Sun, Q. Zhai, and X. Liu, "Mineral Mapping with Hyperspectral Image Based on an Improved K-Means Clustering Algorithm," in *IGARSS 2019 - 2019 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium*, IEEE, Jul. 2019, pp. 2989–2992. doi: 10.1109/IGARSS.2019.8899113.
- [219] L. Wei, H. Ma, and Y. Yin, "Improved K-means Hyperspectral Image Classification Algorithm Based on Variance Coefficient Weighting," in *2023 3rd Asia-Pacific Conference on Communications Technology and Computer Science (ACCTCS)*, IEEE, Feb. 2023, pp. 497–501. doi: 10.1109/ACCTCS58815.2023.00032.
- [220] Z. Li, Y. Sun, and J. Tang, "CTNet: Context-based Tandem Network for Semantic Segmentation," Apr. 2021, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/2104.09805>
- [221] J. Bradbury, S. Merity, C. Xiong, and R. Socher, "Quasi-Recurrent Neural Networks," Nov. 2016, doi: arXiv:1611.01576.
- [222] J. M. Amigo and C. Santos, "Preprocessing of hyperspectral and multispectral images," 2019, pp. 37–53. doi: 10.1016/B978-0-444-63977-6.00003-1.
- [223] M. Vidal and J. M. Amigo, "Pre-processing of hyperspectral images. Essential steps before image analysis," *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 117, pp. 138–148,

Aug. 2012, doi: 10.1016/j.chemolab.2012.05.009.

- [224] G. Das, M. Swain, R. Panda, M. K. Naik, and S. Agrawal, "A non-entropy-based optimal multilevel threshold selection technique for COVID-19 X-ray images using chance-based birds' intelligence," *Soft Comput.*, vol. 27, no. 24, pp. 18991–19011, Dec. 2023, doi: 10.1007/s00500-023-08135-7.
- [225] X. Song, S. Zhang, J. Yang, and J. Zhang, "Research on Luggage Package Extraction of X-ray Images Based on Edge Sensitive Multi-Channel Background Difference Algorithm," *Appl. Sci.*, vol. 13, no. 21, p. 11981, Nov. 2023, doi: 10.3390/app132111981.
- [226] M. Alam, J.-F. Wang, C. Guangpei, L. Yunrong, and Y. Chen, "Convolutional Neural Network for the Semantic Segmentation of Remote Sensing Images," *Mob. Networks Appl.*, vol. 26, no. 1, pp. 200–215, Feb. 2021, doi: 10.1007/s11036-020-01703-3.
- [227] B. C. Lowekamp, D. T. Chen, Z. Yaniv, and T. S. Yoo, "Scalable Simple Linear Iterative Clustering (SSLIC) Using a Generic and Parallel Approach," Jun. 2018, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/1806.08741>
- [228] R. Hang, Z. Li, Q. Liu, P. Ghamisi, and S. S. Bhattacharyya, "Hyperspectral Image Classification With Attention-Aided CNNs," *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.*, vol. 59, no. 3, pp. 2281–2293, Mar. 2021, doi: 10.1109/TGRS.2020.3007921.
- [229] A. Savitzky and M. J. E. Golay, "Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures.," *Anal. Chem.*, vol. 36, no. 8, pp. 1627–1639, Jul. 1964, doi: 10.1021/ac60214a047.
- [230] B. F. Darst, K. C. Malecki, and C. D. Engelman, "Using recursive feature elimination in random forest to account for correlated variables in high dimensional data," *BMC Genet.*, vol. 19, no. S1, p. 65, Sep. 2018, doi: 10.1186/s12863-018-0633-8.
- [231] F. G. F. Niquini *et al.*, "Recursive Feature Elimination and Neural Networks Applied to the Forecast of Mass and Metallurgical Recoveries in A Brazilian Phosphate Mine," *Minerals*, vol. 13, no. 6, p. 748, May 2023, doi: 10.3390/min13060748.
- [232] C. S. Schnohr and M. C. Ridgway, "Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy," 2015, pp. 1–26. doi: 10.1007/978-3-662-44362-0_1.
- [233] B. Niu and Z. Xu, "From Waste Metallized Film Capacitors to Valuable Materials: Hexagonal Flake-Like Micron Zinc Powder, Copper-Iron Electrodes, and an Energy Resource," *ACS Sustain. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 9, pp. 12281–12290, 2018, doi: 10.1021/acssuschemeng.8b02702.

- [234] H. Kishi *et al.*, "The Effect of MgO and Rare-Earth Oxide on Formation Behavior of Core-Shell Structure in BaTiO₃," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 9S, p. 5954, Sep. 1997, doi: 10.1143/JJAP.36.5954.
- [235] Y. Sakabe, Y. Hamaji, H. Sano, and N. Wada, "Effects of Rare-Earth Oxides on the Reliability of X7R Dielectrics," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 41, no. Part 1, No. 9, pp. 5668–5673, Sep. 2002, doi: 10.1143/JJAP.41.5668.
- [236] M. A. Alam, L. Zuga, and M. G. Pecht, "Economics of rare earth elements in ceramic capacitors," *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 8, pp. 6091–6098, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.05.068.
- [237] N. M. Charpentier *et al.*, "Urban mining of unexploited spent critical metals from E-waste made possible using advanced sorting," *Resour. Conserv. Recycl.*, vol. 196, p. 107033, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.resconrec.2023.107033.
- [238] W. Zhang, L. C. Kasun, Q. J. Wang, Y. Zheng, and Z. Lin, "A Review of Machine Learning for Near-Infrared Spectroscopy," *Sensors*, vol. 22, no. 24, p. 9764, Dec. 2022, doi: 10.3390/s22249764.
- [239] Y. Sun, S. Brockhauser, and P. Hegedűs, "Comparing End-to-End Machine Learning Methods for Spectra Classification," *Appl. Sci.*, vol. 11, no. 23, p. 11520, Dec. 2021, doi: 10.3390/app112311520.
- [240] X. Sang, R. Zhou, Y. Li, and S. Xiong, "One-Dimensional Deep Convolutional Neural Network for Mineral Classification from Raman Spectroscopy," *Neural Process. Lett.*, vol. 54, no. 1, pp. 677–690, Feb. 2022, doi: 10.1007/s11063-021-10652-1.
- [241] M. H. Mozaffari and L.-L. Tay, "A Review of 1D Convolutional Neural Networks toward Unknown Substance Identification in Portable Raman Spectrometer," Jun. 2020, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2006.10575>.
- [242] B. A. Krohling and R. A. Krohling, "1D Convolutional neural networks and machine learning algorithms for spectral data classification with a case study for Covid-19," Jan. 2023, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2301.10746>.
- [243] A. Sherstinsky, "Fundamentals of Recurrent Neural Network (RNN) and Long Short-Term Memory (LSTM) network," *Phys. D Nonlinear Phenom.*, vol. 404, p. 132306, Mar. 2020, doi: 10.1016/j.physd.2019.132306.
- [244] B. Ghojogh and A. Ghodsi, "Recurrent Neural Networks and Long Short-Term Memory Networks: Tutorial and Survey," Apr. 2023, doi: <https://doi.org/10.48550/arXiv.2304.11461>.




- [245] K. Wei, Y. Fu, and H. Huang, "3-D Quasi-Recurrent Neural Network for Hyperspectral Image Denoising," *IEEE Trans. Neural Networks Learn. Syst.*, vol. 32, no. 1, pp. 363–375, Jan. 2021, doi: 10.1109/TNNLS.2020.2978756.
- [246] H. Charvátová, D. Janáčková, M. Fialka, and K. Kolomazník, "Mass analysis of the components separated from printed circuit boards," *Acta Montan. Slovaca*, vol. 15, no. 1, pp. 58–61, 2010.
- [247] L. H. Yamane, V. T. de Moraes, D. C. R. Espinosa, and J. A. S. Tenório, "Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers," *Waste Manag.*, vol. 31, no. 12, pp. 2553–2558, Dec. 2011, doi: 10.1016/j.wasman.2011.07.006.
- [248] S. Das and Y. P. Ting, "Evaluation of wet digestion methods for quantification of metal content in electronic scrap material," *Resources*, vol. 6, no. 4, 2017, doi: 10.3390/resources6040064.
- [249] Raghild Aune, "Typical e-waste recycling processes by pyrometallurgy." Accessed: Sep. 11, 2023. [Online]. Available: <https://www.futurelearn.com/info/courses/ewaste-and-battery-recycling-technology-design-challenges/0/steps/292808>
- [250] R. Laszlo, R. Holonec, R. Copîndean, and F. Dragan, "Sorting System for e-Waste Recycling using Contour Vision Sensors," *Proc. 2019 8th Int. Conf. Mod. Power Syst. MPS 2019*, pp. 8–11, 2019, doi: 10.1109/MPS.2019.8759739.

ANNEXES

Article de revue Sustainability

Review

Dismantling of Printed Circuit Boards Enabling Electronic Components Sorting and Their Subsequent Treatment Open Improved Elemental Sustainability Opportunities

Ange A. Maurice ^{1,†} , Khang Ngoc Dinh ^{1,†}, Nicolas M. Charpentier ¹, Andrea Brambilla ² 
and Jean-Christophe P. Gabriel ^{1,3,*} 

¹ SCARCE Laboratory, Energy Research Institute @ NTU (ERI@N), Nanyang Technological University, Singapore 637459, Singapore; ange.maurice@gmail.com (A.A.M.); dinhngoc001@e.ntu.edu.sg (K.N.D.); nicolas.c@ntu.edu.sg (N.M.C.)

² CEA Leti, Université Grenoble Alpes, 38054 Grenoble, France; andrea.brambilla@cea.fr

³ LICSEN, NIMBE, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

* Correspondence: jean-christophe.gabriel@cea.fr

† Both authors contributed equally to this article.



Citation: Maurice, A.A.; Dinh, K.N.; Charpentier, N.M.; Brambilla, A.; Gabriel, J.-C.P. Dismantling of Printed Circuit Boards Enabling Electronic Components Sorting and Their Subsequent Treatment Open Improved Elemental Sustainability Opportunities. *Sustainability* **2021**, *13*, 10357. <https://doi.org/10.3390/su131810357>

Academic Editor: Md Tasbirul Islam

Received: 17 August 2021

Accepted: 13 September 2021

Published: 16 September 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: This critical review focuses on advanced recycling strategies to enable or increase recovery of chemical elements present in waste printed circuit boards (WPCBs). Conventional recycling involves manual removal of high value electronic components (ECs), followed by raw crushing of WPCBs, to recover main elements (by weight or value). All other elements remain unrecovered and end up highly diluted in post-processing wastes or ashes. To retrieve these elements, it is necessary to enrich the waste streams, which requires a change of paradigm in WPCB treatment: the disassembly of WPCBs combined with the sorting of ECs. This allows ECs to be separated by composition and to drastically increase chemical element concentration, thus making their recovery economically viable. In this report, we critically review state-of-the-art processes that dismantle and sort ECs, including some unpublished foresight from our laboratory work, which could be implemented in a recycling plant. We then identify research, business opportunities and associated advanced retrieval methods for those elements that can therefore be recovered, such as refractory metals (Ta, Nb, W, Mo), gallium, or lanthanides, or those, such as the platinum group elements, that can be recovered in a more environmentally friendly way than pyrometallurgy. The recovery methods can be directly tuned and adapted to the corresponding stream.

Keywords: recycling; strategic metals; spectroscopy; X-rays imaging; image recognition; artificial intelligence

1. Introduction

Our electronically dependent society creates a large and ever-increasing amount of electronic waste, which is reported to be the fastest increasing waste stream, with ~50 million metric tons generated globally in 2018 [1]. Despite the value of the materials it contains (~USD 60 Bn), only 20% of them are currently recycled [2]. Printed circuit boards (PCBs) represent on average 8% of this electronic waste, yet only about 10 out of the 60-plus chemical elements that they contain are routinely recovered and recycled [3–5]

The recycling of waste printed circuit boards (WPCBs) depends on both an informal sector focused on precious metals recovery using highly polluting approaches, and industrial processes based on the pyrometallurgy of centralized waste, treated in depreciated smelters to make use of the calorific value of the WPCB's 30 wt% epoxy resins [6]. Overall, only ~30 w% of the WPCBs' mass is truly recycled [7]. The rest is transformed into fumes or ends up mixed in the bottom or fly ashes. A more sustainable approach would require alternate processes that: (i) allow for improved elemental recovery; (ii) are more "green";

(iii) do not require centralizing waste over a wide geographic area, as waste transportation is becoming an increasing issue, which implies that new processes must be deployable for small waste volumes or geographic zones; (iv) avoid burning epoxy resins that can release toxic gases [8].

Toward that end, recent development and research favours a strategy based on first dismantling WPCBs [9–11] followed by efficiently sorting electronic components (ECs). This allows obtaining various fractions: (i) bare boards; (ii) solder; (iii) ECs sorted in elementally enriched subfractions. The goal is for each fraction, or subfraction, to have the simplest elemental composition possible, making them easier to reuse directly or recycle, and making it now possible to recover valuable metals [12] such as Ti, Ga [13] Ba, Ta, Nb, W, Lanthanides [14,15]. It should be noted that classically recycled metals such as Au, Ag or Cu are not covered in this review as their recovery is already extensively discussed in the literature. The objective of this review is indeed to shed light on other relevant chemical elements for which recycling opportunities could arise from the emerging technologies described here.

The PCB dismantling research effort is currently little considered in the USA but is very vibrant in the European Union and parts of Asia. It pushes for: (i) increased recovery yields; (ii) reduced CO₂ footprints; (iii) processes that are adapted to small volumes and reduced capacity to export waste and landfilling. Indeed, for many countries, options are currently limited as many cannot afford to build pyrometallurgy plants, exporting waste PCBs is becoming increasingly difficult, and landfilling is very costly due to the hazardous nature of such wastes. Some countries, such as Japan, show a real effort in improving the treatment and the importation of hazardous waste from developing countries [16]. Under the implementation of the Basel convention, the Japanese government wants to promote and develop the official recycling route to prevent illegal exports and treatments leading to environmental pollution.

It is anticipated that the dismantling approach will create new business models where, for example, the factory is brought to the waste instead of the waste to the factory, which is enabled by the containerization of processes.

2. Materials and Methods

To separate ECs from WPCBs, several methods can be used. Mechanical dismantling of WPCBs is the most common and straightforward way to obtain ECs, and can be performed manually or automatically for bigger scales. Other ways involve melting or chemically leaching the solder to release the ECs. These methods will now be reviewed. A qualitative comparison of their relative costs in terms of operating expenses (OPEX) and capital expenses (CAPEX) is given in Table 1.

2.1. Mechanical Dismantling

2.1.1. Manual Dismantling

It is still common, mostly in the informal sector, to dismantle WPCBs manually, using chisels, hammers, and cutting torches, taking advantage of cheap labour or of non-professional and occasional gatherers. They usually focus on high-value components, such as aluminium heat sinks, batteries, inductances (copper coils), capacitors, Integrated Circuit dual in-line packages, Random-Access Memory (RAM) devices, Chip carriers, and Central Processing Units (CPUs) [17]. It is usually performed early in the WPCB recycling process. Components are then resold or sent to the corresponding treatment processes.

When this is performed by the informal sector, it is detrimental to the downstream licensed collecting and recycling industry since the remaining parts have little value, which significantly decreases the economic viability of recycling processes.

Table 1. Qualitative comparison of the different dismantling processes (+ cheap, ++ mid-priced, +++ expensive).

Process	CAPEX	OPEX	Advantages	Drawbacks
Manual dismantling	+	++++	Easy to implement Selective disassembling	Hard manual work Requires manpower Slow process Polluting
Surface cutting knife	++	+	Non-polluting High disassembly rate	WPCBs are treated one by one
Crude heating	++	+	Large capacity	Toxic emissions Heat damage ECs Small volumes
Infrared radiators	++	+	High disassembly rate	Heat damage ECs
Hot air heating	++	++	High disassembly rate Little maintenance Non-polluting	Low accuracy control Low energy efficiency
Solder bath heating	++	+++	High disassembly rate	Difficult to automate Toxic fumes emissions Dangerous working conditions
Hot fluid heating	++	++	High disassembly rate High thermal efficiency High solder recovery rate High solder recovery rate	Generating toxic waste fluids and fumes
Heated centrifugation	++	++	Solder elements separation	High temperature Heat damage ECs
Solder dissolution	+	++	Selective process	Requires further treatments Hazardous chemicals used
Hydrothermal and supercritical fluids treatment	+++	++	Target metals or resin No toxic product released Reusable reagents	Cannot target solder Requires further dismantling treatments
Epoxy resin treatment	++	++	Recover functional circuits Chemicals can be recycled	Need further dismantling process Hazardous chemicals used
Robotic Dismantling	+++	+	Combined dismantling and sorting	Low throughput
Fragmentation by high voltage electric pulse crusher	+++	++++	Low manpower High capacity Non-polluting	Low energy efficiency Expensive initial investment

2.1.2. Surface Cutting Knife Dismantling

One can find examples of processes in which ECs are automatically removed mechanically by a surface cutting knife or blade. In the Chinese patent CN105818189A [18] a circular saw is mounted parallel to a conveyor belt and cuts large ECs off the WPCBs (Figure S1, Supporting Information). This approach allows for the treatment of large quantities but leaves both some solders and electrical pins onto the bare board. It also requires careful monitoring and air purification to avoid exposing the workers to toxic powders or nanoparticles generated by the mechanical process.

2.2. Dismantling via a Heat Treatment

In this section, we only review reports on technologies that dismantle WPCBs by removing solder (mechanically, thermally, or chemically), hence recovering three fractions: solders, ECs, and bare boards.

2.2.1. Crude Heating

Crude homemade or commercial tools can be found that combine heating with mechanical treatment of WPCBs. Heat can be generated either electrically, by a gas torch, or wood fire. A temperature control or an exhaust gas purification unit is not always used, which may harm the workers and the local environment. There is little scientific literature on this as it is usually performed by small private operations, informal and/or

unlicensed companies. Some insight into the tools available can be achieved to some extent using patent records, but since a patent review on PCB recycling has been published recently [19], we will not develop it further here. A commercial example, however, is a tool that integrates some level of engineering control and is commercialized by Suny Group in China [20]. It combines a gas-heated rotating tumbler with a waste gas treatment unit to absorb, split and decompose toxic gas emissions (comprising of three steps: water and oil spray towers, activated carbon adsorption system, and a photocatalytic catalyst system, respectively). Treatment is performed by batch and capacity is up to 500 kg/h (in two to three batches per hour). Two fractions are finally recovered: (i) bare boards; (ii) mixture of ECs and solder particles. An additional physical separation step is therefore needed to separate ECs from the solder powder. Work in our laboratory also shows that at least 10% of the solder remains on the bare board and the ECs, which is a contamination that one has to deal with later in their recycling. This is an issue common to most methods reported in this subsection, except for centrifuged heating (see Section 2.2.6).

2.2.2. Infrared Radiators (IR)

Controlled infrared radiation from quartz halogen lamps in a conveyorized mode is one of the most advanced methods to bring solder to its melting point. It has been first demonstrated in an automated disassembly process by NEC Corporation [21,22]. Infrared radiators are normally positioned on both sides of the WPCBs conveyor belt. Once the solder melts, ECs can be detached from the bare boards by robotic grippers or by gravity using their own weight; the rest is removed by a shearing machine or a brush [23]. Recently, using this method, Park and coworkers set up an automatic rotating rod and sweeping steel brush-type apparatus, which then achieved a 94% disassembling rate (disassembling rate, $DR (\%) = 100 \times \text{Number of ECs released from PCBs} / \text{Total number of ECs on PCBs}$) at an operating temperature of 250 °C and feeding rate of 0.33 cm/s [24].

The characteristic that makes this method superior to others is that the damage ratio is low [25]. Additionally, the de-soldering process is normally fast because of direct heat transfer while little maintenance and cleaning are required due to the non-contact heating. However, as the IR radiator could not focus the beam on just the solder, combined with the differences in heat absorption rate, ECs are heated at varying temperatures, which precludes the possible recovery of functional ECs. Therefore, to enable functional EC recovery, focused IR radiation is needed, such as laser (see Section 4.1.1 for an example of tantalum capacitors recovery). In addition, despite many efforts to increase the throughput rate by using impacting rollers, the method is still unable to deal with large volumes.

2.2.3. Hot Air Heating

In a similar fashion to IR, forced heated air with temperatures of up to 260 °C was widely employed to melt solder, in combination with vibration and a pulsed jet to disassemble ECs from WPCBs [26–30]. For better mobility, portable heat guns are usually used in this process. Compared to IR heating, hot air convection is slower, thus lowering the odds of ECs overheating. This method offers a low capital cost, high disassembly rate, little maintenance, and is environmentally friendly. However, it has rather poor control accuracy. When heating a large area, the stream of hot air is unable to secure the expected spatial variation and distribution of temperature. Low heating efficiency is another concern in this technology. Fortunately, to solve this issue, Chen et al. proposed an industrial eco-friendly system using hot steam produced by industrial exhaust heat coupled with an automated heated gas disassembling equipment (Figure 1). In this system, through the flap valve, the WPCBs are dropped onto the pre-heated conveyor belt and further heated by the steam from the pulse vibration disassembling chamber. After that, the WPCBs are brought to the high-temperature grid conveyor where the electronic components are extracted with the assistance of hot steam and a vibrator or pulsed jet. With the much higher heat capacity of water ($4.18 \times 10^3 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$) compared to that of air, this process is better temperature-controlled; hence the potential liberation of toxic chemicals can be

avoided [23,31]. A possible concern in terms of CAPEX and safety resides in the use of a ~5 bar functioning pressure inside the semi-automated disassembling equipment [28].

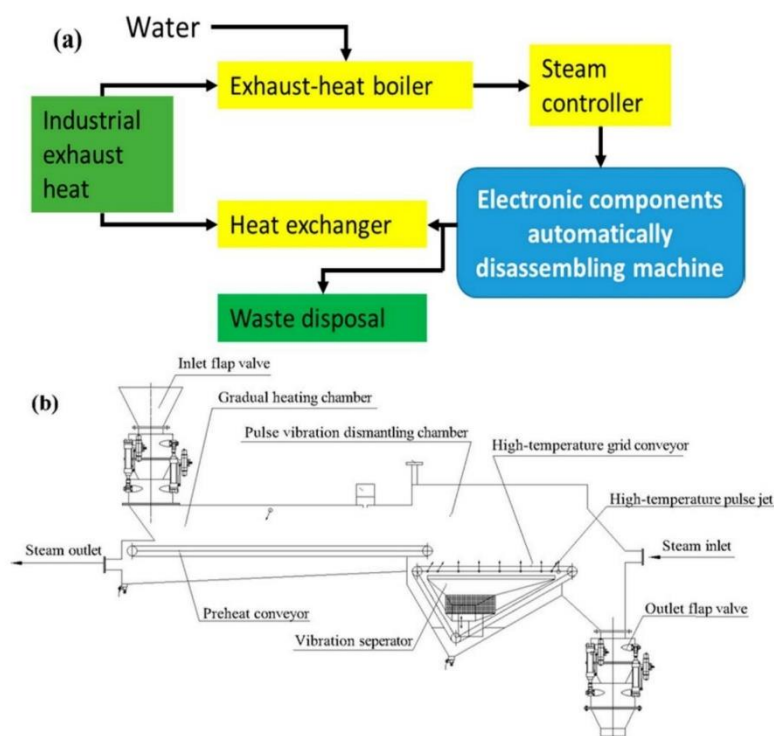


Figure 1. Schematic (a) Process flow and (b) illustration of automated heated-steam PCBs disassembling equipment employing industrial exhaust heat. Reprinted with permission from [28] Copyright 2013, American Chemical Society.

2.2.4. Solder Bath Heating

De-soldering through direct contact of molten solder can be traced back to nearly three decades ago but has only been employed by a few ewaste recycling companies in China [23]. The first recycler to adopt this process is based in Suzhou, and has an operating temperature of 230 °C and a capacity of half a ton per day.

In this method, waves of melted solder are artificially generated in the bath, which contact the WPCBs suspended over the pool. ECs should not be overexposed to the liquid solder, as it could cause overheating. Therefore, the process is rather difficult to automate. Instead, most factories in China adopted a mechanical approach in which the WPCBs are pulled out of the solder bath then manually beaten by a hammer to separate the ECs [32]. Though fume hoods were used, negative long-term health effects were experienced by the workers. Worse still, the process is highly hazardous as the manual workers are exposed to high-temperature liquid baths of toxic metals. Some factories tried to minimize this danger to the workers by having an aluminium foil layer over the bath to stop splashing. However, due to its contact with solder, the wrinkled aluminium skin is then also be considered as hazardous waste.

2.2.5. Hot Fluid Heating

Another common route to melting SnPb based solder is to employ hot fluids [33,34]. The temperature of the liquid bath must be higher than the fusion temperature of the solder. In addition, the hot liquid should be risk-free and innocuous to humans and the environment. Additionally, most importantly, the hot liquid must be chemically inert with the materials in PCBs [35]. Because of these requirements, hydrophilic ionic liquids, diesel, paraffinic oil (methyl phenyl oil) or silicone oil are employed, which normally operate at around 215 °C and sometimes as high as 250 °C [23,33]. Figure 2a shows the diagram of the equipment system [35]. The clamped WPCBs are immersed horizontally in the hot fluid (ECs face upwards). Then, to efficiently remove ECs from the solder joints, a vertical dynamoelectric mechanical vibrator is used alongside two ultrasonicators installed at the bottom of the bath. The mechanical vibrator helps the solder to slip through the holes and drop into the fluid bath. Another vibrator is placed in a neighbouring position to move the ECs onto the griddle. Meanwhile, the addition of ultrasonication with cavitation and agitation effects makes the solder stay in liquid form in the fluid, enhancing de-soldering efficiency [35].

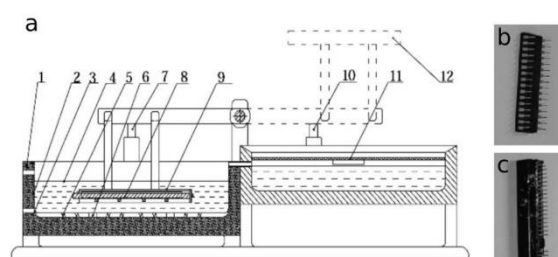


Figure 2. (a) Schematic diagram of the hot fluid PCBs disassembling system. 1. Insulator; 2. Temperature sensor; 3. Liquid exit; 4. Heating liquid; 5. Electrothermal wheel; 6. Ultrasonicator; 7. Dynamoelectric vibrator; 8. PCBs; 9. Clamp; 10. Dynamoelectric vibrator; 11. Griddle; 12. The separation position of the bare boards and the components. Reprinted with permission [35]. Copyright 2007, Springer London. (b,c) Comparison of (b) hot fluid disassembling approach versus (c) hot air approach. Reprinted with permission [35]. Copyright 2007, Springer London.

This method of de-soldering offers lots of advantages such as highly efficient disassembly and thermal energy consumption due to a better heat transmission coefficient. It is noteworthy that both soldered and unsoldered ECs can be retrieved with higher quality (Figure 2b,c) compared to those recovered using the hot air method [35]. However, the process faces the challenge of disposing of the liquid waste as well as of the need to rinse the bare boards and ECs for subsequent steps, hence generating wastewater that requires further treatment.

Regarding the heating media, a focus should be given here to ionic liquids (ILs) as their use is now percolating into industrial sites. ILs are salts that are used in their liquid state, often at, or close to, room temperature, but not always. They have received a renewed interest in green chemistry as, when compared to many organic solvents, they are good solvents for many organic molecules, they have excellent electrochemical and thermal stability (<400 °C) [36], low vapor pressure, and are non-flammable, making them safer to handle [37]. Scientific research reports on recycling PCBs using such solvents are, however, still fairly scarce with about ten articles per year for the past five years. This can probably be explained due to their cost, the issue of their recyclability (e.g., they cannot be distilled) as well as the variability of their properties as a function of their water content. All these issues render difficult process stability and reproducibility as well as the economic viability of any industrial process using them.

Most of the research reports that can be found on the use of ILs in the recycling of PCBs deal with the recovery of precious or strategic metals, and only a few discuss the removal of solder. The first report on this issue was published by P. Zhu et al. in 2012 [38,39], in which they report the recovery of solder using 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([EMIm]⁺][BF₄⁻]) at 240 °C while stirring at 150 rpm for 10 min. This IL is reported as one of the most thermally stable ILs [36]. The process being above the solder's melting point (ranging from 183 to 232 °C), the latter is expelled using gravity and centrifugal force and collected at the bottom of the stainless steel vessel. In this respect, it is more a heating process approach than a leaching one. The advantage of the IL here is its stability at these fairly high temperatures, which are at the limit of even silicon oils. However, some delamination of the WPCBs was also observed as the IL somewhat dissolves, or at least swells, the epoxy resins of WPCBs, but this was not clearly demonstrated as such delamination is also observed when WPCBs are heated at such temperatures. This delamination could even prove useful for the recovery of silica fibres as well as copper layers. It should be noted that stirring is reported to play an important role in the process of maximizing solder collection. The report also did not study the processing of WPCBs with components still attached. Hence, it does not really address dismantling nor gives solder recovery or component dismantling rates.

This later issue was investigated in-depth one year later by Zeng et al., in a similar approach, but using instead the water-soluble ionic liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMIm]BF₄) due to its large working temperature range [36], adapted viscosity and lower cost (few dollars per kilogram in bulk quantities). It was determined that the optimum process parameters were 250 °C, 12 min, and 45 rpm, for the reactor's temperature, the retention time and the WPCB basket holders' rotation, respectively. With this process window, 90% of the electronic components could be retrieved from the WPCBs. However, at this operating temperature, more than 1% in mass is lost every 10 h [36], which must be taken into account, both from an OPEX, and a health and safety point of view. The economic assessment of the process, however, suggested that it could be economically viable on an industrial scale. Additionally, indeed, a roughly one cubic meter pilot size reactor that enables such dismantling, as well as the separation and recovery of bare boards, ECs and solder has been developed by the same group, and is described in a patent application filed in 2018 in China [40]. It uses baskets to hold the PCBs that can be rotated around a central axis, thus creating turbulences that detach ECs. A secondary reservoir recovers the IL, while components are retrieved in a sieving basket located at an intermediate level (Figure S2, Supporting Information). Overall, it reports a disassembly rate of components exceeding 95%, and a solder recovery rate greater than 90%, although the issue of the amount of solder remaining on ECs is not discussed.

A significant advantage of using hot liquid media is that operations must be oxygen/air free, which decreases the amount of fume emissions so significantly that they can now easily be captured using a single activated carbon filter. Hence, despite the additional OPEX associated with the cost of the IL, overall CAPEX and OPEX seem to be significantly lowered since no complex and expensive fume treatment facility seems to be required.

2.2.6. Heated Centrifugation

The various methods described previously use heat to melt and recover solder, loose components and bare WPCBs. If such approaches enable WPCB dismantling, in some cases with high efficiency, reported solder extraction yields are rarely above 92 wt%. This comes from the fact that various effects play a role in molten solder extraction, mainly gravity, capillarity, the solder's viscosity, and surface/components' wetting properties. To increase yields, one can increase temperature to decrease viscosity, but this leads to more chemical decomposition of WPCBs and ECs and the generation of toxic emissions.

To circumvent this problem, it was proposed in 2010 by Y. Zhou and K. Qiu to dismantle WPCBs using heated centrifugation. They showed that heating WPCBs of various natures up to 240 °C and centrifuging them intermittently at 1400 rpm (g-force was

not given in the article) in oil, allowed for solder recovery and WPCB dismantling [41]. It should be noted that a similar apparatus was recently patented by others [42].

This approach was further developed towards high temperatures in 2018 by Z. Guo and coworkers, on grinded WPCBs, but it could, in theory, be applied to whole WPCBs or broken down WPCBs. In a first report, using the optimized temperature of 420 °C and a gravity coefficient of 1000, Pb and Sn were recovered at only 57.16% and 59.49%, respectively. However, if instead temperatures of up to 1300 °C were used, then the total recovery fraction for Cu, Zn, Pb, and Sn would be 93.23%, 80.86%, 94.54%, and 97.67%, respectively. The large-scale centrifugal separation apparatus diagram proposed in reference [43] is reproduced in Figure 3.

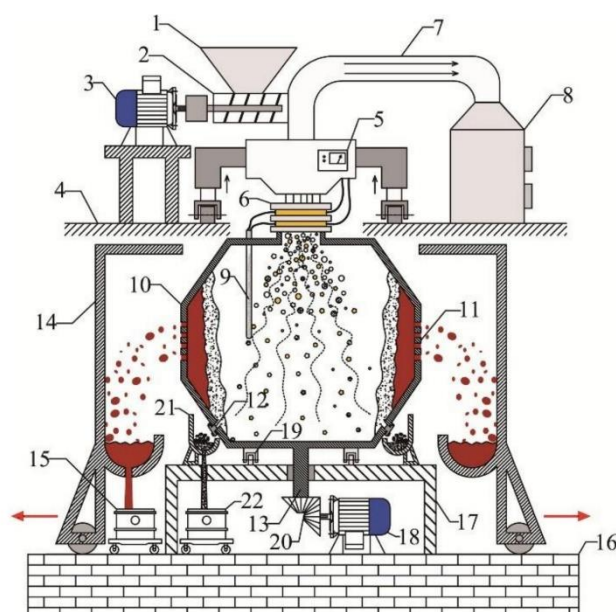


Figure 3. Schematic diagram of large-scale centrifugal separation apparatus (1. Hopper; 2. Spiral feeding rod; 3. Motor; 4. High platform; 5. Microwave generator; 6. Conductive sliding ring; 7. Flue pipe; 8. Exhaust gas treatment tower; 9. Thermocouples; 10. Rotating centrifugal gravity separation reactor; 11. Porous filter plate; 12. Residue discharge port; 13. Axis; 14. Liquid metal receiver; 15. Metal liquid storage tanks; 16. Low foundation platform; 17. Rotating centrifugal gravity separation reactor platform; 18. Rotating centrifugal gravity separation reactor motor; 19. Ring bearings; 20. Gear; 21. Slag receiver; 22. Tailings storage tank). Reprinted with permission [43] Copyright 2018, Elsevier Ltd.

2.3. Chemical Methods

If the most widespread approaches to dismantling WPCBs, by melting and removing solder, are via the thermal treatments listed above, some drawbacks can be found in their use, such as: (i) possible toxic emissions; (ii) high operating cost (energy); (iii) heat damage to components that otherwise, in some cases, could be reused; (iv) residual solder remaining on the WPCBs that can pollute downstream hydrometallurgical processes [43,44]. To circumvent these issues, some chemical approaches have been developed that dissolve more or less specifically some, or all, of the exposed metals. Hereafter we therefore review methods that allow WPCBs to be dismantled by chemical dissolution of the solder or even of all exposed metals.

2.3.1. Solder Dissolution

Regarding the recycling of WPCBs beyond pyrometallurgy, since copper represents a significant mass fraction of PCBs, a strong focus has been given to the leaching of copper using either acids or ammonia-based solutions [45,46]. Since such approaches have recently been reviewed [47], we will focus only on the latest developments. Although ammonia-based solutions are often more specific, acidic approaches are more economically viable especially when using H_2SO_4 [48–50]. The choice of the right oxidizer (for example, oxygen or halogen gases, peroxides, or oxidizing metal ions) is key as it can render the solution: (i) extremely corrosive and/or; (ii) dangerous for the workers and/or; (iii) complex, with new chemical elements that must then be separated from other metals to be recovered, all of which adds to the process CAPEX or OPEX [51–56].

To avoid these drawbacks, ionic oxidizers have recently been favoured, and to avoid contamination, Cu^{2+} appears to be a better choice than Fe^{3+} [57–60]. Various formulations have been investigated in systems such as $HCl-CuCl_2-NaCl$ and $H_2SO_4-CuSO_4-NaCl$. All use chloride as a stabilizer for cuprous ions, which favours further copper oxidation, despite the corrosivity that NaCl salt adds to the system.

Hence, an optimized formulation comprising of 0.5 M H_2SO_4 , 0.4 M $CuSO_4$, and 4 M NaCl was recently proposed and reported, disassembling WPCBs by leaching all exposed metals. Air was bubbled within the reacting solution to help the regeneration of the oxidizing cupric ions. Copper metal could then be retrieved electrochemically [61].

An original approach, which has the advantage of reduced OPEX, coprocesses WPCBs with used tin stripping solutions (TSS). TSS are waste solutions generated during new PCB production. Despite being a waste, TSS can still remove solder and hence enable the subsequent dismantling of WPCBs [10]. TSS leaching power for WPCBs' solder is due to its content in various oxidizing metal ions as well as residual nitric acid. Therefore, when TSS waste reacts with WPCBs at room temperature for 2h, it is reported that 87% of the SnPb solder, 30% of the Cu, 29% of the Fe, and 78% of the Zn could be dissolved. Furthermore, it enabled ~87% of ECs to be dismantled. Finally, close to 99% of the dissolved Sn, Pb, Fe, Cu, and Zn could be retrieved by selective precipitations (Figure S3, Supporting Information).

Overall, the chemical approaches listed above lack specificity and not only leach solder but also force a costly oxidation/reduction copper cycle. If this could be avoided, it would render the dismantling much more cost-effective. Such approaches, targeting solely the recovery of Sn element have been reviewed by Yang et al., in 2017 and will therefore not be described further here [17]. The spotlight could, however, be turned on even more recent publications reporting specific solder leaching accelerated by ultrasound [62]. In this report, Zhu et al., use both fluoroboric acid and (costly) hydrogen peroxide to dissolve lead-tin solders at room temperature. The need for ultrasound comes from the SnO passivation film that forms early on at the surface of the solder. The passivation layer can be attacked by ultrasonic cavitation, which enables the leaching mixture to dissolve pristine SnPb solder. Finally, the kinetic comparison of the leaching indicates a two to three-fold efficiency increase when using ultrasound.

It should be noted that the use of ultrasound activation in a proprietary process (no description available) was also reported and licensed by Quinnovations Ltd. and affiliates [63,64].

2.3.2. Hydrothermal and Supercritical Fluids (SCF) Treatment

Various reports using sub- or super-critical water indicate that some specific reactivity can be achieved, whether one targets the epoxy resin, base metals, or precious metals. Supercritical water is defined as the state of water above its critical point ($T = 374\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 221.1\text{ Bar}$). In such conditions, water becomes a strong oxidant that can easily oxidize organic matter or metals, so much that only a few alloys can somewhat resist its corrosive power (for example Inconel[®] 600 or Incoloy[®] 825) [65]. Specificity can be achieved by changing process parameters and/or additives. However, one cannot find a process that solely targets SnPb or other solder alloys to enable subsequent EC removal (Figure 4) [66,67].

If other conditions are used, it is now the epoxy that can be targeted, leading to the equivalent of pyrolysis but without the emission of toxic gases [65].

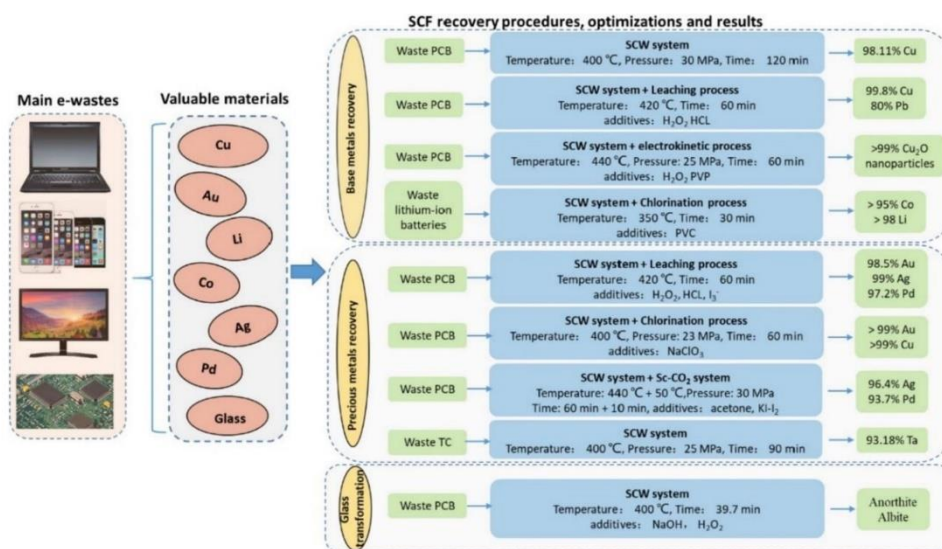


Figure 4. Resource recovery processes of e-waste by SCF technology. Reprinted with permission from reference [66] Copyright 2019, Elsevier Ltd.

Some epoxy resins contain large amount of bromine containing flame retardant that are known to be polluting and hard to recycle. Xing et al. [68] present a new process based on the use of subcritical acetic acid (220–260 °C, 2.6–3.6 MPa) to decompose brominated epoxy resins. After a one-hour reaction time using acetic acid of 49.90% mass concentration under a pressure of 2.6 MPa, most bromine was transformed into HBr and extracted in the aqueous phase. The remaining glass fibre and copper foil were liberated and easily recovered after epoxy degradation. This process presents an environmentally friendly way to treat brominated epoxy resins as the acetic acid can be recovered and reused at the end of the process.

2.3.3. Dismantling via Epoxy Resin Treatment

Compared to previous reports, a shift in paradigm for WPCB dismantling was reported for epoxy resin treatment. It consists of first dissolving or decomposing their epoxy resins constituents. Early reports proposed to use concentrated nitric acid (8 N) at 80 °C for 3h, but yields were small [69,70]. Zhu et al., proposed to use Dimethyl Sulfoxide (DMSO) instead [39,71]. DMSO is a highly polar and water-miscible organic liquid, and is often claimed to have an exceptionally low level of toxicity. However, recent in vitro studies report otherwise [72]. Tests on ~1 cm² samples at 60 °C showed that: (i) after 45 min, delamination started to occur and; (ii) after 210 min, total exfoliation of WPCBs could be observed allowing the separation and recovery of ECs, copper foils, and glass fibres. Since this process requires DMSO to diffuse within the laminated structure, larger samples need more time and/or higher temperatures to be treated efficiently. DMSO was recycled using a rotary evaporator, which, in addition to its toxicity, could represent an OPEX limitation as DMSO is a high boiling point solvent, which requires a significant amount of energy to be recycled. In a similar approach, N,N-dimethylformamide (DMF) was also shown to efficiently dissolve brominated epoxy resin, resulting in the delamination of WPCBs and

its components' separation. The process parameter window was 135 °C for 3 h using 1 cm × 1 cm with WPCB: DMF ratio of 300 g/L. DMF regeneration was also performed using a rotavapor [73].

A promising new approach using a soft chemistry route was published recently by Chen et al. [3], which dissolves a large range of anhydride epoxy resins at temperatures below 200 °C (Figure S4, Supporting Information). It used ethylene glycol (EG) as a solvent, as well as a reactant, in which hydroxyl groups can react in a transesterification reaction with an ester bond present in the resin's polymerized network. The exact reacting mixture was comprised of EG, N-Methyl-2-Pyrrolidinone (NMP), and the reaction catalyst, 1,5,7-Triazabicyclo [4.4.0]dec-5-ene (TBD), in a molar ratio of 1:1:0.02, respectively. The role of NMP is to accelerate the diffusion of both EG and TBD by swelling the resin.

Amazingly, this process allows the electrical circuit to be recovered unaffected and still functional. In a way, it is not a complete dismantling of WPCBs but it definitively could be the first purification step in such a process. Finally, the report also mentioned that the chemicals used could be recycled.

Recent works have shown that epoxy treatment assisted by microwave can enhance the efficiency both in terms of yields and time. Microwave-assisted organic swelling present new and effective strategy to delaminate multilayer structure of WPCBs. In a promising approach, Monteiro et al. [74] achieved delamination of WPCBs in only two cycles of 10 min for a solid liquid ratio of 300 g/L of 225 mm² WPCBs parts using NMP at 200 °C. Huang et al. [75] present an optimized microwave-assisted process to recover non-metallic parts of WPCBs based on nitric acid. Under 95 °C for a concentration of 7 mol/L of HNO₃ with a liquid/solid ratio of 10 mL/g and 300 W microwave power, 88.42% separation was achieved between epoxy and glass fibre after 12 h. The products of the reaction can be recovered and reused for the next separations, making it a sustainable process. Moreover, this process is economically viable, with a net profit of \$ = USD 3.165 for 1kg of the non-metallic materials of the PCB only.

2.4. WPCBs Fragmentation by High Voltage Electric Pulse Crusher

Dismantling WPCBs by High Voltage Electric Pulse Crusher is considered the most promising technique even though most research on electrodynamic fragmentation focuses on mineral ores. The idea of employing electric shockwaves for disintegration was first coined in 1961 when Yutkin discovered that suspended particles are crushed by electric current during water electrolysis [76]. Figure S5 in the Supporting Information displays the structure of the SELFRAG Lab High Voltage Pulsed Power Fragmentation System. The system is composed of a reaction unit filled with deionized water and a high voltage pulse generator which is continuously charged by a high voltage power supply [77].

Depending on the rise time of the electrical discharge, two mechanisms can be observed. When the pulsed rise time is higher than 1 μs, electrohydraulic crushing takes place. If the pulsed rise time is smaller than that threshold, the deionized water shows a high dielectric constant which is in high contrast with that of PCBs. Consequently, electrodynamic fragmentation occurs within the solid PCBs only [78,79]. In this latter case, (i) electrical pulses form plasma channels that move through the material and generate a locally high temperature and pressure (the pressure can be as high as 103 MPa); (ii) the plasma channel's diameter increases significantly (from μm to hundreds of μm) resulting in the fragmentation of the WPCBs due to excessive tensile stresses [80]. Since stresses mainly happen along phase boundaries, this technology can selectively break PCBs along those boundaries; hence minimizing EC damage [77–79]. In addition, as the breakage happens in water, it does not produce secondary pollution as seen in the solder bath method or hot fluid method. Additionally, the process is closed, making the wastewater easier to manage; hence the risk to the environment and workers is lowered.

Over the past 20 years, an increasing effort has been devoted to realizing the potential of High Voltage Electric Pulse Crusher for processing WPCBs [77,81]. Fragmentation's performance is highly affected by four main parameters, namely; level of filling, voltage,

pulse rate, and number of pulses. However, high energy usage is the critical challenge holding this technology back from wide deployment [82]. Yield is indeed hindered since the majority of input energy is converted into heat, leading to fairly low energy efficiency, ranging between 12 and 35%, which contradicts theoretical predictions [83]. Additionally, high initial investment and low throughput hinder the scalability of this technology. Nevertheless, some commercial products have been put on the market that can deal with ~100 kg/h (see for example ImpulsTec GmbH in Germany, or ITHPP-Alcen in France).

3. Electronic Component Sorting

Once dismantled, ECs are diverse. If a chemical analysis is performed on the unsorted components, the number of elements that are present is high. The sorting step's scope is to reduce chemical element complexity by separating ECs by composition. The advantages are twofold: on the one hand, elemental recovery rates are increased and, on the other, recycling techniques can be chosen and tuned for each EC category. A qualitative comparison in terms of OPEX and CAPEX is given in Table 2.

Table 2. Qualitative comparison of the e different sorting processes (+ cheap, ++ mid-priced, +++ expensive).

Sorting Process	CAPEX	OPEX	Advantages	Drawbacks
Physical separation	+++	++	Large capacity Simple and existing processes	Requires multiple processes and machines
Machine vision	+	+	Easy to implement Focus on specific ECs	Does not focus on the elemental composition Expensive device
Spectroscopy sorting	++	++	High accuracy elemental sorting	No industrial process developed yet

3.1. Sorting by Physical Separation

Except for sieving, physical separation methods are often binary. Items are separated into two bins depending on their physical properties. These methods are aimed at coarsely sorting components at the beginning of a sorting process. Individual EC types are not targeted specifically.

The literature describing such methods for powder from whole PCBs crushed/milled is extensive [84–86]. However, it lacks studies that apply physical separation methods directly on disassembled PCB components. Currently, the notable study dealing with physical separation of disassembled components is from Lee et al. [87]. The authors performed a thorough three-step physical separation study using disassembled components. They used: (i) binary sieving (9.5 mm), (ii) magnetic separation and (iii) dense medium separation.

By simply using sets of sieves, components can be sorted by size. The purpose of sieving is also to separate components from dust, scrap and other compounds of the disassembly step. For example, if the disassembly involves heat, sieving may remove dust and ashes from the waste stream. Afterwards, magnetic separation, which takes advantage of the ferromagnetic properties of some elements such as Fe, Co and Nickel and some rare-earth alloys (Nd, Dy, Sm, and Gd), can separate magnetic components from the waste stream, for example, inductance coils, which usually have an iron core. Finally, dense medium separation can be carried out by assessing the floatability of the components in a liquid (typically water). If the component is denser than the liquid, it sinks; if it is of similar density, it stays in suspension; if it is less dense, it floats.

The strength of Lee et al.'s analysis is shown in Figure S6. They performed chemical analysis at every step of the separation process. Their objective was to assess how much of each element can be concentrated in each sorting bin. This approach is interesting because it disregards the nature of the component and focuses on the chemical composition. Their results notably showed that 87% of Al, 96% of Sr, 74% of Nb, and 72% of Mn that were initially present in the waste could be concentrated in separated branches. For example,

87% of the total aluminium mass went into the division where components were: smaller than 9.5 mm, magnetic and floating. However, for some elements, such as Cu, Ag, and Sb, the method was unsuccessful in concentrating the elements in a single fraction.

It is worth noting that Hayashi et al. successfully separated tantalum capacitors and quartz resonators using a column type pneumatic separator [88,89] in which air flows upward within a column that has orifices located at different heights. The devices were fed from the bottom. Depending on their mass and shape, the air drag varies and leads each EC type to different orifices.

Combined with this approach, other physical separation methods could be of interest, such as Corona discharge or gravity shaking, which are not yet reported to have been used with disassembled components, except for plastic parts [90,91].

3.2. Machine Vision

Machine vision refers, in simple terms, to the analysis of images to provide decisions. Machine vision has been used in industry for various purposes for decades. This approach can be highly accurate while only requiring a camera and a computer.

For recycling PCB components, machine vision is promising because ECs have distinctive features that are recognizable optically. The machine identifies these traits and features and classifies the components into different classes. These traits can be colours, topography, edges, sizes, etc. To classify components, researchers must focus on: (i) data quality, (ii) pre-processing techniques, (iii) classification algorithms.

Particular attention must be paid to data quality, which needs to be representative of a real waste influx with a high heterogeneity; thus, collaboration with the recycling industry is key. Pramerdorfer et al. provided a public dataset specifically purposed for computer vision analysis [92]. Their data arises from a recycling facility. The authors highlighted the lack of public, high-quality data since most articles do not disclose their dataset. Later, Mahalingam et al., provided another dataset designed for machine learning [93]. They provide only four categories of components: integrated circuits (ICs), resistors, capacitors, and inductors. All these datasets contain images of PCBs that are not dismantled. Therefore, the components are first localized on the PCBs and classified. However, within the current focus of this review on dismantled PCBs, there is currently no public dataset on dismantled EC components, probably due to the proprietary value that such a database represents. For recycling, these datasets could also be generated or improved by providing better classification based on the chemical composition. For instance, the class “capacitors” contains components with many different compositions.

The data type is also important. Typically, a conventional image contains three channels: Red, Green and Blue (RGB). Several studies use hyperspectral images that contain several channels to form reflectance spectra [94–96]. These images provide significantly more information than conventional RGB images and could enable higher classification accuracies. Interestingly, the infrared channels of a hyperspectral image can highlight metal traces [96].

Once the data are of high quality, images can be processed to identify and extract key features (edges, shapes, colors, etc.). Researchers have focused on extracting useful features [97–102]. Some simple features include colours as a sorting criteria [103,104]. This approach is simple but lacks accuracy for many components. For example, both CPUs and capacitors are often black. Another criterion is the object size. Copindean et al., use their apparatus to detect the object size and combine this information with the colour [104].

To classify efficiently, researchers use machine learning algorithms such as principal component analysis [105], support vector machine [96,98], nearest neighbour [98,101] and neural networks [106–108]. More specifically, convolutional neural networks are the most promising as they perform well for image classification despite requiring large training datasets. In Figure 5, the researchers used a convolutional neural network to predict the EC types from a PCB image [108]. They computed a similarity score compared to a reference EC template.

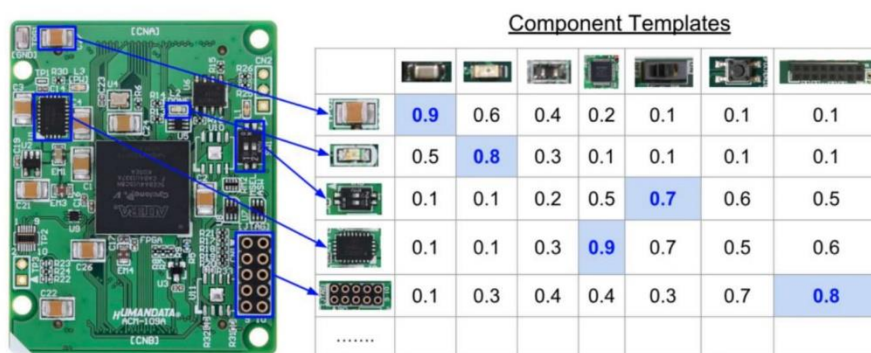


Figure 5. Detection and recognition of components on a PCB using convolutional neural networks. The right table shows the similarity score computed by the neural network for each class template. Reprinted with permission [108]. Copyright 2019, IEEE.

As an alternative approach, some researchers performed text recognition on PCB components [103,106,107]. Their analysis is thorough, but it is unclear how well text information can help component sorting. They further suggested using text information in combination with other methods, but this approach might not be compatible with many of the dismantling approaches that can destroy the marking by heat or chemical attack.

Machine vision techniques have limitations as many components may have different appearances but have similar chemical compositions. It is worth noting that the reverse is also true. In these cases, the classification system needs prior knowledge of the chemical composition of these ECs to merge them in a single class. The lack of chemical information is the major flaw of currently published works. Additional characterization techniques that assess composition are needed to tackle this challenge.

3.3. Sorting Using Spectroscopy

Unlike previously described methods, various spectroscopies can target the chemical elements within a given EC to enable their identification and quantification. The technical specifications of such a method are to be compatible with an automated sorting system (e.g., a conveyor). Therefore, acquisition speed is a key factor for industrial deployment. Additionally, the technique should not require any chemical treatment beyond those described in Section 1 or EC destructive sample preparation. As an example, high-accuracy methods based on inductively coupled plasmas (ICP), which require the digestion of the component in acids, are inadequate for sorting ECs. In this section, a few relevant techniques are highlighted.

Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) consists of ablating a surface with a single laser pulse. This creates a plasma that emits light whose spectrum can be characterized using a spectrometer. LIBS can target almost all elements of the periodic table; thus, it has been used extensively to characterize electronic waste [109–113], including Ta, Zr, and Ba in capacitors [114,115], Au and Ag in ICs [110] and rare-earth elements in specific components (speakers, Hard Disk Drive magnets) [116]. We note that the literature is not limited to ECs on WPCBs. LIBS is extremely useful in characterizing other fractions of PCBs such as their plastics/epoxy fraction, where it performs classifications with accuracies of up to 98% [117]. This is of particular importance to measure the level of toxic elements that pollute the polymer (forbidden brominated flame retardant, Sn, Pb, As, Hg, etc.) [118]. The drawback of LIBS is that it is a surface characterization technique. Therefore, it is not applicable to ECs that are heterogeneous. For instance, if a component has a thick polymer housing, LIBS does not capture the composition of the materials within the EC.

Another technique that is complementary to LIBS is X-ray fluorescence (XRF). It is expected that XRF could be powerful, although the existing studies use XRF to characterize PCBs but not specifically for sorting ECs [119–126]. A single measurement can yield information about the presence of more than 40 elements in the periodic table. Moreover, XRF becomes more sensitive as the atomic weight increases, so high value heavy metals are easily detected. Another advantage of XRF is that, as opposed to LIBS, the measurement can be performed on the whole component by using a broad X-ray beam. Additionally, by using high-energy X-rays, the entirety of the component volume can be measured; thus, going through any housing that the component may have. With XRF, the elemental information of a component obtained is more accurate than those acquired by LIBS. The main downside of XRF is its acquisition speed. To obtain a high signal over noise ratio spectrum, the system must acquire the signal for at least a few seconds. In this regard, XRF characterization might be useful for building an elemental composition database or for slower, high accuracy sorting but will be unable to deal with a high volume waste flow.

Furthermore, XRF only yields elemental analysis without spatial information. For sorting, any conveyor elemental mapping is obviously impossible. In this regard, X-ray imaging might be of interest. In the latter case, the X-ray beam is projected onto the components and an X-ray transmitted image of the component is obtained from an X-ray camera placed on the other end. X-ray images yield two types of information. On the one hand, the X-ray image can be analysed to identify patterns present in the internal structure of the components. On the other, the absorption strength yields information about the atomic weight of the elements present in the component, or of its thickness. Despite this, there is currently no scientific literature on X-ray imaging being applied to electronic waste, probably because this method cannot differentiate a thick light element from a thin heavy one, which both give a similar absorption.

3.4. Combinatory Approaches

From the methods described previously, it appears that none of them can be used alone in an industrial sorting system. In other words, there is no perfect EC sorting technique since they all have their strengths and weaknesses. Thus, the right strategy should come from a combination, as suggested by Kleber et al., of both LIBS and computer vision [127]. Several sorting methods assembled along the sorting line should yield higher sorting efficiencies. For instance, combining the predictions of vision and spectroscopy machine learning models could yield high sorting accuracies. However, cost must also be considered. For example, computer vision could be implemented in almost all cases whilst spectroscopy techniques might be employed for a subset of specific components.

A pending patent from Gabriel et al., highlighted the possibility of combining both X-ray and optical images (Figure S7a,b) [128]. They used two convolutional neural networks trained separately for each data type. Thereafter, the predictions probabilities of both models were merged. Figure S7c in the Supporting Information is the normalized confusion matrix showing the prediction accuracy of the combined predictions. They obtained promising results with accuracies of at least 93% for all classes and an average accuracy of 95%.

4. Recycling at the Electronic Components Level: Processes and Opportunities

Once PCBs have been automatically dismantled and ECs have been sorted, one now has access to streams of single types of ECs, and hence to new and enriched sources of chemical elements that, up to now, were seldom accessible for recycling. This is for example the case of Ba, Ti, Sb, Zr, Mn, REEs, Ga, Si, and refractory metals such as Nb, Mo [129], Ta, W, Re. It should be noted that refractory metals are often overlooked and not quantified in WPCBs' composition analysis as there is currently no standard for such analysis of PCBs [130,131]. Having access to those elements could represent new business opportunities and would also allow some countries to be less reliant on natural extraction or importations, and reduce the environmental impact of the ECs' life cycle.

We therefore review hereafter a selection of classes of ECs that could represent interesting new business opportunities due to their recent, or soon to be, availability.

4.1. Refractory Metals

4.1.1. Tantalum and Niobium-Based Capacitors

In ECs, niobium and tantalum are mostly found in electrolytic capacitors. If tantalum was the material of choice for such components until 2000, a spike in its price in the early 2000s pushed for its replacement by niobium. There is currently little industrial effort to recycle them. It was reported in 2017 that the end-of-life recycling rate for tantalum is only 1%, despite the fact that tantalum is regularly listed as a critical raw material since: (i) it comes from refining conflict minerals [132], and (ii) its supply chain's resilience strongly depends on its recycling [133]. Fortunately, even if only a few recycling reports were published during the fifteen years following the pioneering work of Hoppe and Korinek on recycling tantalum in 1995 [134], there seems to be a ramping up of research efforts on this issue. Indeed, 90% of all reports on recycling tantalum-based ECs have been published in the past five years (based on a Web-of-Science search on the key words tantalum AND recycl*). This, combined with previously mentioned progress in dismantling and sorting, leads us to believe that this low recycling rate could soon go up. Not many reports focus on Niobium, probably because of its lower value as well as current smaller volume of end-of-life Nb-rich waste streams.

The simplest approaches reported tend to thermally or hydrothermally process these capacitors (burning off all organic matter) followed by various grinding and physical separations including size, density, magnetic and corona electrostatic separations. Afterwards, specific leaching of other materials and non-refractory metals (SiO_x , MnO_2 , silver, remaining solder, etc.) may also be employed. The advantage of this general approach is that it refrains from oxidizing tantalum metal further and therefore saves the cost of its reduction. Meanwhile, its drawbacks are that: (i) high-temperature combustion or pyrolysis generates harmful halogen compounds from the decomposition of brominated flame retardants and other halogenated materials; (ii) it does not allow the recovery of high purity grade Ta [135].

To avoid the first issue, Katano et al., proposed using steam gasification with sodium hydroxide to enable the decomposition of organic matter at lower temperatures as well as the neutralization of the halogenated gases. The report, however, does not mention any further purification of the tantalum sintered compact, which is likely to contain various contaminants [136]. Another solution was to use environmentally friendly supercritical water, as described in Section 2.2.3. For example, references [137] and [67,138] used it to either depolymerize or oxidize (by adding +10% H_2O_2 in the mix) all organic matter, at 425/400 °C, 25 MPa, for 120/90 min, respectively, enabling the recovery of Ta electrodes (purity = 93.18%).

To reach higher grades, one needs to include either: (i) a fairly classical halogenation purification step [139,140], with some possible innovation to avoid the toxicity of halide gases [141], for example by using CCl_4 [139], or FeCl_2 as a chlorination agent [142,143]; or (ii) additional hydrometallurgy and reduction steps. For the latter case, most published works proposed alternative approaches that avoid the use of hydrofluoric acid for the Ta lixiviation step [144]. Hence, in 2005, Mineta and Okabe published a complete process (Figure 6), including hydrometallurgy and a magnesiothermic reduction step of the intrinsic capacitor TaOx dielectric, which enabled the recovery of 99 w% pure Ta with an overall 90–92% recovery efficiency [145]. Piotrowicz et al. used 8 M HNO_3 as a leaching agent for Ag, Sn and Mn; the thermal reduction step used Ag, Mg and Si as reducing agents. Overall, it enabled a 96% anode recovery. Full Ta reduction was only observed for the melted piece with Mg. Overall, the recycling efficiency into pure tantalum metal form was above 50% [146].

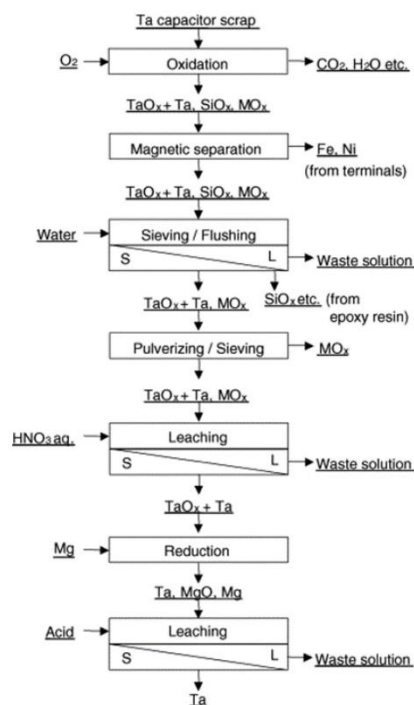


Figure 6. Flowchart for tantalum recycling from waste capacitor. Reprinted with permission from reference [145], Copyrights 2005, Elsevier Ltd.

Alternative solutions to solubilize significant amounts of tantalum and niobium, such as oxalate-based aqueous media [147] have also been proposed and investigated. The authors further indicate that recycling of the relatively expensive oxalic acid is needed to make the process economically viable.

An alternative to the thermal approach, which also keeps tantalum in its metal form, is to leach out all other materials but the tantalum itself. Such a process has been proposed by von Brisinski et al. who used Lewis acidic mixtures of dialkylimidazolium halides and aluminium trichloride to react with through-hole tantalum capacitors [148]. Although the exact mechanism of the reaction is not explained, not only was the epoxy dissolved but so was the silver, tin (contacts) and most of the manganese oxide electrolyte, leaving only the pure tantalum anode cylinder and traces of MnO_2 . The report does not give any details regarding its exact purity or the recyclability of the IL, so one cannot perform an economic assessment of the possible OPEX and viability of such a process.

Further purification, by selective extraction of tantalum from an acid leaching solution, has been proposed using ILs instead of an organic solvent in a liquid–liquid extraction process. To emulate the role of the organic solvents used for Ta extraction, such as methyl iso-butyl ketone (MIBK) or tri-butyl phosphate (TBP), ILs were rendered task-specific by functionalizing them with ketone or phosphonate groups, successfully making them selective to tantalum for its extraction from a sulfuric acid leachate [149–151].

Additionally, three oral presentations at the E-MRS Fall meeting 2019 in Warsaw described innovative approaches for recycling Ta based capacitors. In the first presentation, Rousseau et al. from Chimie ParisTech proposed performing a sequence of pyrolysis, crushing, magnetic separation, and sieving followed by a final purifying step using a high efficiency Ar/H_2 plasma torch (20 kW, 5 min Ar followed by 5 min H_2 , with T_{max}

= 1200 °C; energy consumption calculated to be less than 10 kWh/kg_{Ta}). The latter step reduces MnO₂ into Mn and extracts the manganese metal by condensing it in another part of the reactor, leaving behind high purity Ta metal [152]. This is to be compared with the industrial approach to produce Ta using sodiothermic reduction followed by ebeam melting/purification, which requires 37 kWh/Kg_{Ta} [153–155].

The second presentation, by Degabriel et al., also from Chimie ParisTech, outlined a proprietary process based on an assisted lixiviation of tantalum oxide using layered double oxide (LDH). Indeed, when the pH and solution's potential are chosen at a value at which a Ta polyoxometallate is the stable oxide, then the LDH can remove it from the solution via its intercalation into the LDH. Hence, even though Ta oxide's solubility is low in phosphoric acid, since it is constantly removed by intercalation into the LDH, its lixiviation is driven to the right of the dissolution equation as per Le Chatelier's principle. Since the intercalation is specific, Ta can be recovered in a second step. A 100% recovery rate was reported [156]. This approach, however, requires a reduction step to recover Ta metal.

The third presentation, by Choi et al., proposed a process flow in which one particularly noteworthy innovation was the use of an optical detection of Ta based capacitors, followed by its dismantling using laser heating pulses, melting the solder, and picking up the device via a robotic arm [157]. As part of this project, Sauer et al. presented a method to extract and purify tantalum from capacitors up to 98% purity [158]. The process relies on three main steps: cryogenic grinding and leaching using 6-molar hydrochloric acid followed by an electrolysis. More details on this automated disassembly line of end-of-life electronics was published by Noll et al., as we wrote this article [159]. It described a "dismantling and sorting line for a piece-by-piece processing of cell phones and printed circuit boards with seven interlinked machines", which was installed at a recycling facility. The subsequent steps were more classical, with mechanical treatment (including a cryogenic crushing) allowing for the efficient removal of silver (of which 90 wt% stays in the epoxy fraction). Globally, it appears an elegant approach for disassembly although the reported recovery speed of 0.3 s per capacitor could prove to be a hindrance for industrial adoption when tons/h is the treatment rate of WPCBs that needs to be dealt with. However, it might prove economically viable for the recovery of high value components, such as CPUs or rare-earth-based magnets [160].

Recently, Ramon et al. showed that recycling of tantalum capacitors using automated selective dismantling is economically viable [161]. Using a machine vision system and a trained convolutional neural network, the Ta capacitors are detected on the PCBs. Once spotted, the capacitors are removed mechanically using a scraper mounted on a robotic arm. The economic study of the process shows that in the current situation an initial investment of EUR 60,000 would allow a minimum return on investment of 15% over 4 years. This process requires an average of 2.5 s per capacitor. As the selective dismantling of the tantalum capacitors is a time consuming (hence, costly) process, a process based on the systematic dismantling of all the components on the PCBs followed by a visual sorting process would reduce the average removing time and make this process even more cost-effective, especially if the tantalum capacitors are not the only electronic component recycled.

Niobium capacitors are gaining market shares due to their lower price and good reliability compared to tantalum capacitors. Hence, the niobium capacitors' market has seen its value double in the past five years and is expecting to keep growing as new opportunities for their use emerge [162,163].

For this reason, chemical processes to recover niobium are being developed. Montero et al. present a column process that is based on the leaching of crushed PCBs by a sodium cyanide solution of 4 g/L concentration [163]. This process, besides recovering niobium, also enables the recovery of gold, silver and copper and is said to be economically viable, with a 27% financial yield over 10 years, representing a net present value of USD 105,926. However, the high toxicity of cyanide raises important environmental concerns and there are still doubts if this process will constitute a real opportunity in the future. More environmentally friendly processes still need to be developed.

4.1.2. Tungsten and Molybdenum

If tungsten was massively used in the early ages of electronics in vacuum (electron) tubes, there is nowadays very little of it in WPCBs, as it is mostly used as a copper migration thin film barrier of interconnects in integrated circuits, and despite this critical role, it only represents a minute mass fraction.

However, tungsten is present on the EU critical raw materials list and its recovery can have both economic and ecological benefits. The current production and recycling processes of PCBs produce wastewater, which contains small amounts of tungsten. Hence, Avinash et al. showed that they could selectively recover 80% of the tungsten present in wastewater by using an emulsion liquid membrane [164].

In electronics, molybdenum has also been used since the early days, for example in multilayer ceramic circuits, but can still be found in various modern ECs. It is used for thermal-management purposes as a required material in high-power diodes and rectifiers. It can also be a key component of field-emitter flat-panel displays, as well as physical-vapor deposition masks, which are not within the scope of this article.

Despite its price being in the tens of thousands of US dollars per metric ton (depending on trading date and metal grade), we could not find any research article or patent on the recycling of molybdenum from such ECs. Therefore, there is a possible opportunity arising here, whether from a research or business point of view.

4.2. Platinum Group Metals (PGM)

Until 2010, of all the platinum group metals, only Pt and small amounts of Pd were recycled from WPCBs, yet only 5% of Pt consumed was recovered [165]. Due to low Pd reserves, limited to mainly Russia (41%) and South Africa (36%), along with a consistent increase in demand, Pd is considered strategic by Europe and the US [166]. Therefore, exploiting recycling streams such as WPCBs is an area of instant economic interest. On PCBs, the majority of Pd is used in multilayer ceramic chip capacitors (MLCC), while smaller portions can be found in conductive tracks in hybrid integrated circuits (HIC) and for plating printed circuits. It is calculated that Pd makes up to nearly half of the economic value derived from computers or laptops after the ECs have been disassembled and sorted [167]. However, little research has been conducted on Pd recovery in WPCBs [168–171]. The difficult part in Pd recycling is its enrichment from a base metal (mainly Cu) since the Cu content in MLCC is much higher than Pd and they have similar chemical properties [172]. The current methods for the selective leaching of Cu are inefficient, while Pd is partially dissolved during Cu leaching.

Some progress have been made, particularly on liquid–liquid extraction, which can now offer reliable, highly selective, highly purified metal ways of recovering Pd [173–175]. In 2017, has been in-depth investigation of Pd leaching in acids (including nitric, hydrochloric, or sulphuric) in a mixture with hydrogen peroxide [166]. However, until recently, all systems used either corrosive acids or strong oxidant to extract Pd. Zhang et al., proposed a multistep, environmentally benign, non-acid process to recover Pd from WPCBs [176]. First, Pd was enriched during Cu recovery and dissolved in CuSO_4 and NaCl solution. Then, by using diisoamyl sulfide ($(\text{C}_5\text{H}_{11})_2\text{S}$, R_2S for short) to extract the dissolved Pd to the organic phase ($2\text{R}_2\text{S} + \text{PdCl}_4^{2-} \rightarrow \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S} + 2\text{Cl}^-$), 99.4% of Pd^{2+} was separated at optimized conditions (10% diisoamyl sulfide, aqueous to organic ratio of 5, and 2 min of extraction time). It is noteworthy that there was an insignificant effect on the base metal (Cu) owing to the far stronger nucleophilic substitution of diisoamyl sulfide with PdCl_4^{2-} . Afterwards, 99.5% of the Pd^{2+} extracted was stripped out from diisoamyl sulfide/dodecane at an aqueous to organic ratio of 1, by forming a much more stable complex with ammonia ($\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{R}_2\text{S} + 4\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{R}_2\text{S} + \text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$), resulting in an overall dissolution–extraction–stripping Pd recovery rate of 96.9%. What made this process even more cost-effective and environmentally friendly was that the diisoamyl sulfide could be regenerated and used for up to five cycles. This, combined with the advances made

in dismantling and sorting PCBs, is giving hopes for a future in which the Pd consumed comes mainly from recycling.

Besides that, other Platinum Group Metals, including Os, Ru, Ir, and Rh, have not been recycled yet and therefore represent a recycling opportunity at the component level as they make up part of the active materials in transistors, thick-film hybrid circuits, integrated circuits (ICs), semiconductor memories, thick-film resistors, and conductors. Among them, Ru alloyed with Pt, Pd or Ir is the most important PGM in ECs (hard drives, hybridized ICs, etc.) [165].

4.3. Gallium

Even though the stock price for gallium is near to its lowest value in ten years, with the consumption of electronic devices increasing steadily (almost doubling from 188 tons in 2006 to 331 tons ten years later), Ga production has experienced a high annual growth rate of ~20% in the period of 2004–2014 [177,178]. It is also expected that the global Ga market will expand by a third in the next four years and even faster when 5G is widely available [179]. It is important to note that Ga is also part of the EU's list of critical raw materials due to the availability and distribution on Earth criteria.

On PCBs, Ga exists in the form of gallium nitride (GaN), gallium arsenide (GaAs), and gallium phosphide (GaP) found in power transistors, optoelectronic components, and semiconductors in ICs. Approximately two thirds of the Ga used in 2010 was for ICs [180,181]. For instance, a 2011-generation smartphone contains 3–15 mg of Ga, which is steadily increasing with the fast development of the semiconductor industry [182,183]. Until now, due to its special characteristics, Ga was considered irreplaceable and labelled as a critical raw material for electronics. However, with high-quality requirements of electronic goods, merely 20–30% of Ga is eventually incorporated in the final products; the rest is lost during intermediate processes such as etching, polishing, etc. [184]. Although at the moment, Ga is being recycled from preconsumer scrap generated during semiconductor manufacturing, mainly from waste waters and liquid phase deposition, its recovery percentage only makes up 35% [165,184]. If Ga-based waste, especially GaAs, could be recycled properly, not only we would have a “new” plentiful source of Gallium but it would also be a big step toward avoiding the damage to organisms caused by arsenic. Specifically for Ga-based WPCBs containing GaAs and GaP, there are a number of means to retrieve Ga, namely, nitridation in ammonia, chlorination by chlorine gas, oxidation by oxygen, and thermal dissociation [184]. The main challenge in recycling Ga is due to the difficulty of separation from the other elements such as In, Sn, Ge, Pb, Ag, Cu, and Au. This is where the advances made in PCB dismantling and sorting described above will be useful and simplify that problem by lowering the number of elements in the mixture. For instance, with proper ECs sorting, Zhan et al. were able to recycle Ga from GaAs-based ICs by an efficient and environmentally friendly hydrothermal-buffering method [181]. In optimum conditions (275 °C; 15 min of residence time; 300 rpm; 5% (v/v) H₂O₂ as the oxidant; buffer initial pH of 7.8, and buffer concentration 0.001 M), 99.9% of Ga and 95.5% of As were recovered.

4.4. Rare-Earth Elements

Many rare-earth elements (REEs) are considered as critical elements in many countries [185,186]. Indeed, lack of access to them would cost the concerned economies dearly, as they play many functions in the electronics and energy sectors [187–189]. To minimize dependence, as well as reduce the environmental impact due to the heavy mining and processing (particularly purification by hydrometallurgy [190–194]) required for their production, they must be recycled [195–197]. This is even further emphasized when one takes into account the balance problem between the ore concentration in each of the REE that does not match their respective market's request, and leads to an overproduction of light REEs and an underproduction of heavy REEs [198]. In the field of WPCBs, one can find REEs in various places, such as permanent magnets (Nd, Pr, Gd, Dy and Tb), that are also needed in large amounts for other applications, such as wind turbines or electrical

vehicles. Hence, it is projected that within the next 25 years, the demand for neodymium and dysprosium's could increase by 700% and 2600%, respectively [199].

The recovery of REEs from whole WPCBs has been proven feasible but is challenging since their overall concentration is fairly low (in the tens of ppm), and recovering them requires high CAPEX equipment, such as smelters and large electron beam apparatus, as well as OPEX [200]. Such approaches can only be made profitable in large centralized operations. It therefore does not appear to be adapted for smaller communities nor for the development of sustainable processes. The dismantling/sorting approach seems here again perfectly adapted to increase REE concentration in the ore of urban mines. This is especially true because physical methods that use early grinding tend to break the magnet's protective packaging, leading to the deterioration of REE based magnets into magnetic powder that is attracted by magnetic machinery parts, where it quickly oxidizes and cannot to be retrieved [201–203].

Despite those difficulties, Joseph et al., studied the economic potential of a neodymium recovery process from ewaste [204]. Comparing three extraction processes based on a HDEHP-HCl system, an EHEHPA-HCl system and a P350 extractant system, the study concludes that the latter presents the best economic opportunities and that it would be suitable for recovering neodymium in Malaysia with optimum revenue return. This process would represent an annual revenue of USD 388,910 in the conditions described in the article.

Similarly to what has been said for tantalum, an ideal process would not oxidize the metallic alloy of the permanent magnet, and would avoid the reduction process costs. This is, however, more difficult here, as these alloys oxidize easily in air, hence their covering with a protective coating. Various groups have therefore reported a general process that first performs a hydrogen exposure, which creates a volume expansion of the magnet as metal hydrides are formed [205–210]. This allows the casing to break, and the alloy to turn easily into fine powder. This process also has the advantage that, if carefully performed, it protects the alloy from oxidation [211]. Additional milling, sometimes at cryogenic temperatures, has also been reported [205]. Once hydrogen is removed, by heating in neutral atmosphere (~200 °C), one can then reprocess the powder via compaction (with additives, binder, reducing agents, etc.) then follow with a sintering step to produce new permanent magnets with the best performances possible (Figure 7). Many reports and patents can be found on this last portion of the process [205–207,209,212–219], which most likely only represents the tip of the iceberg when compared to the unpublished trade secrets from the permanent magnet industry.

If, however, more purification or elemental separation must be performed, additional process steps are required such as: (i) chlorination using safer agents such as NH_4Cl [220,221]; (ii) advanced leaching [222–236]; (iii) or even bioleaching using bacteria which avoids the use of strong acids [237]; (iv) hydrometallurgy (solid–liquid or liquid–liquid extraction) [15,210,238–244]; as well as (v) electrodeposition at the reduction step, including in ionic liquids [245–253] and molten salts [254–259], with their wide electrochemical stability [260].

It should be noted that the weaknesses of the hydrometallurgy processes are their complexity and therefore the lack of in-depth understanding of their kinetics and thermodynamics. This creates a real issue when applying such processes to recycling. Indeed, if the composition of an ore coming from a mine is usually fairly constant, a wide range of compositions is observed from one recycling batch to another. This is a road blocking issue as one cannot spend years of R&D to develop a new process for each batch. To solve this bottleneck and enable a fast processing development, computer controlled and automated microfluidics platforms integrated with characterization methods (infrared [261,262], X-ray fluorescence [14], ICP [263]) have been developed. A review of the state of the art on that front was recently published by [14].

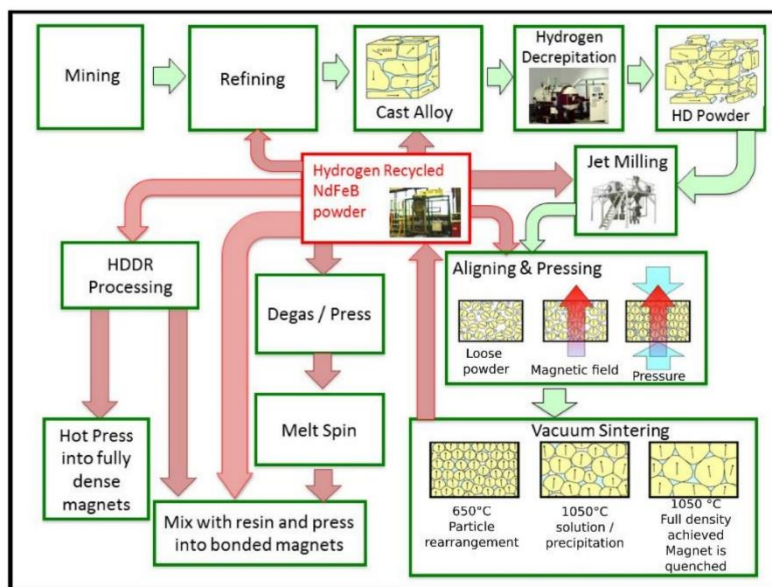


Figure 7. Possible magnet re-processing flowchart. Green frames indicate primary route for the making of sintered NdFeB magnet. Red frames with arrows indicate where recycled powder can be injected into production cycle. Adapted with permission from reference [209] Copyrights 2015, Published by Elsevier Ltd.

5. Conclusions

This review highlights the importance of dismantling and sorting for recycling WPCBs. The dismantling step is critical to ensure that all components are physically separated from the board in a safe, environmentally friendly, and economically viable manner. It must minimize the production of additional waste streams. From this point of view, the solder bath dismantling technique seems very harmful to both humans and the environment, whereas the use of Ionic liquids solves most of the issues of the former approach.

The sorting of ECs for the sole purpose of recycling is still an emerging field, hence a large portion of the literature on sorting, focuses on defect detection on ECs manufacturing lines. Nevertheless, with the acceleration of research in this field and an increase of industrial tool propositions, we expect this research field to grow significantly. To favour the use of machine vision, image recognition experts will need to build, or have access to, large high-quality datasets. Indeed, these vision systems are becoming increasingly performant by using ever improving machine learning algorithms. Convolutional neural networks could play a major role in classifying ECs based on images. Because of their low cost, vision systems should be at the core of the sorting strategies. However, vision systems do not target the chemical composition. For this reason, physical separation and spectroscopy techniques should be combined with machine vision. On the one hand, physical separation techniques are low-cost and effectively split the waste stream without the need to handle the ECs with an additional tool (e.g., diverters, pushers or robotic arms). The drawback is that they seem to be efficiently enriching the stream for only a handful of components. On the other hand, spectroscopy techniques can be expensive to implement, but have the potential to sort with high accuracy by targeting the elemental composition.

Overall, the EC sorting approach results in the production of many different waste streams that are each enriched in specific elements. Therefore, there are more streams than with conventional raw-crushing methods, with higher concentrations of the high value

elements. This might allow the integration of such waste streams in classical ore treatment plants or might yet require industries to develop new treatment lines and possibly increase their costs. Fortunately, these increased expenses could be compensated by the recycling of high-value metals using element-specific pyro- or hydrometallurgy processes, which until now could not be recycled. For example, tantalum recovery can be specifically recovered from some capacitors with recovery rates close to 100%. Other metals for which significant business opportunities are proposed in this review are Ga, Nb, W, Mo, Pd, Os, Ru, Ir, Rh, Nd, Pr, Gd, Dy and Tb.

Finally, although dismantling and recovery are the research focus of increasing numbers of publications, we note that yet more research is needed to address the sorting of ECs. In this regard, it is possible that innovative sorting approaches are already being used by recycling plants but are still part of industrial secrets. Nonetheless, it is positive to observe that the overall literature dealing with the recycling of electronic waste is growing exponentially in order to cope with the equally exponentially growing waste volumes.

Supplementary Materials: The following are available online at <https://www.mdpi.com/article/10.3390/su131810357/s1>, Figure S1: Diagram of the dismantling section, or ECs cutter unit, of the WPCBs recycling tool adapted from reference (Fang, Li et al., 2017) and described in the source article as composed of “a frame (1), a driving motor (2), two cutting knives (3), material carrier chain and belt (4, 6), an ECs collecting bin (5) with its bin support (8), a knife mounting fixture (7), a dust filter (9) and an exhaust fan (11).”, Figure S2: Water soluble ionic liquid-based reactor pilot (~1000 L) for the disassembly of WPCBs and the recovery of wide range of tin based solder alloys. Reproduced from CNIPA 2018 patent application CN201811488109.9A (Li, Dong et al.). Figure S3: Process flow of the co-processing of WPCBs with spent TSS and metal recovery using selective precipitation. Reprinted with permission from (Yang, Li et al., 2017) Copyright 2017, American Chemical Society. Figure S4: Recycling of WPCB by epoxy dissolution. (a) WPCB and the re-acting vessel. (b) The recovered PCB with its ECs. (c) Recovered fiberglass fiber with their SEM micrograph. Reprinted with permission from reference (Chen, Yang et al. 2019). Copyright 2019, Springer Nature Limited. Figure S5: Schematic illustration of SELFRAG Lab High Voltage Pulsed Power Fragmentation System. Reprinted with permission from reference (Duan, Han et al., 2018). Copyright 2018, Elsevier. Figure S6: Variation of an element concentration for each step of the sorting process. Reprinted with permission from reference (Lee, Kim et al. 2012), Copyright 2012, Elsevier B.V. Figure S7: Optical Image (a) and X-ray transmission image (b) of dismantled Tantalum and Aluminium capacitors. The components are manually labelled for the training of the neural networks. (c) Normalised confusion matrix showing the predictions accuracies of the combined model for each class.

Author Contributions: A.A.M., K.N.D., J.-C.P.G. writing—original draft preparation, N.M.C., A.B. writing—review and editing; J.-C.P.G. supervision, project administration and funding acquisition. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: SCARCE is supported by the National Research Foundation, Singapore, and the National Environment Agency, Ministry of Sustainability and the Environment, Singapore under its Closing the Waste Loop R&D Initiative (Award No. USS-IF-2018-4).

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

Abbreviations

BMI, 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; CAPEX, Capital Expenditure; CPU, Central Processing Unit; DMF, N,N-dimethylformamide; DMSO, Dimethyl Sulfoxide; DR, disassembling rate; EC, electronic component; EG, ethylene glycol; EMIm, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; HIC hybrid integrated circuits; IC, integrated chips; ICP, inductively coupled plasmas; IC, integrated circuit; IL, ionic liquid; IR, Infrared radiators; LDH, layered double oxide; LIBS, Laser induced breakdown spectroscopy; MIBK, methyl iso-butyl ketone; MLCC, multilayer ceramic chip capacitors; NMP, N-Methyl-2-Pyrrolidinone; OPEX, Operating Expense; PCB, Printed circuit board;

PGM, Platinum group metals; RAM, Random-Access Memory; REE rare-earth element; RGB, Red, Green and Blue; SCF, supercritical fluids; TBD, 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene; TBP, tri-butyl phosphate; TSS, tin stripping solution; WPCB, waste printed circuit board; XRF, X-ray fluorescence.

References

- Ogunseitán, O.A.; Schoenung, J.M.; Saphores, J.D.; Shapiro, A.A. Science and regulation. The electronics revolution: From e-wonderland to e-wasteland. *Science* **2009**, *326*, 670–671. [CrossRef]
- Baldé, C.P.; Wang, F.; Kuehr, R.; Huisman, J. *The Global E-Waste Monitor—2014*; United Nations University, IAS—SCYCLE: Bonn, Germany, 2015.
- Chen, Z.; Yang, M.; Shi, Q.; Kuang, X.; Qi, H.J.; Wang, T. Recycling Waste Circuit Board Efficiently and Environmentally Friendly through Small-Molecule Assisted Dissolution. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 17902. [CrossRef]
- Debnath, B.; Chowdhury, R.; Ghosh, S.K. Sustainability of metal recovery from E-waste. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2018**, *12*, 2. [CrossRef]
- Gorewoda, T.; Eschen, M.; Charasińska, J.; Knapik, M.; Kozłowicz, S.; Anyszkiewicz, J.; Jadwiński, M.; Potempa, M.; Gawliczek, M.; Chmielarz, A.; et al. Determination of Metals' Content in Components Mounted on Printed Circuit Boards from End-of-Life Mobile Phones. *Recycling* **2020**, *5*, 20. [CrossRef]
- Hadi, P.; Xu, M.; Lin, C.S.K.; Hui, C.-W.; McKay, G. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. *J. Hazard. Mater.* **2015**, *283*, 234–243. [CrossRef] [PubMed]
- Wu, Z.; Yuan, W.; Li, J.; Wang, X.; Liu, L.; Wang, J. A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2017**, *11*, 8. [CrossRef]
- Guo, J.; Luo, X.; Tan, S.; Ogunseitán, O.A.; Xu, Z. Thermal degradation and pollutant emission from waste printed circuit boards mounted with electronic components. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *382*, 121038. [CrossRef] [PubMed]
- Zhang, X.J.; Guan, J.; Guo, Y.G.; Cao, Y.H.; Guo, J.; Yuan, H.; Su, R.J.; Liang, B.; Gao, G.L.; Zhou, Y.; et al. Effective dismantling of waste printed circuit board assembly with methanesulfonic acid containing hydrogen peroxide. *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2017**, *36*, 873–878. [CrossRef]
- Yang, C.R.; Li, J.H.; Tan, Q.Y.; Liu, L.L.; Dong, Q.Y. Green Process of Metal Recycling: Coprocessing Waste Printed Circuit Boards and Spent Tin Stripping Solution. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 3524–3534. [CrossRef]
- Kaya, M. Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Manag.* **2016**, *57*, 64–90. [CrossRef]
- Wieczorek, D.; Kwasniewska, D. *Economic Aspects of Metals Recover*; Walter De Gruyter GmbH: Berlin, Germany, 2018; pp. 259–284. [CrossRef]
- Ueberschaar, M.; Otto, S.J.; Rotter, V.S. Challenges for critical raw material recovery from WEEE—The case study of gallium. *Waste Manag.* **2017**, *60*, 534–545. [CrossRef] [PubMed]
- Maurice, A.; Theisen, J.; Gabriel, J.-C.P. Microfluidic lab-on-chip advances for liquid–liquid extraction process studies. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2020**, *46*, 20–35. [CrossRef]
- El Maangar, A.; Theisen, J.; Penisson, C.; Zemb, T.; Gabriel, J.-C.P. A microfluidic study of synergic liquid–liquid extraction of rare earth elements. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 5449–5462. [CrossRef]
- Umeda, T. *Japan's Recent Policy and Implementation of the Basel Convention*; Industrial and Hazardous Waste Management Division, Environment Regeneration and Resource Circulation Bureau, Ministry of the Environment Japan: Tokyo, Japan, 2018.
- Yang, C.; Tan, Q.; Liu, L.; Dong, Q.; Li, J. Recycling Tin from Electronic Waste: A Problem That Needs More Attention. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 9586–9598. [CrossRef]
- Fang, D.; Li, G.; Liu, J.; Tan, Y. Printed Circuit Board Disassembling Machine. Chinese Patent CN105,818,189B, 31 May 2017.
- Rocchetti, L.; Amato, A.; Beolchini, F. Printed circuit board recycling: A patent review. *J. Clean. Prod.* **2018**, *178*, 814–832. [CrossRef]
- Hao, J. Dismantling, How to Remove Electronic Chips and Other Elements on Waste Circuit Boards? Available online: <https://www.youtube.com/watch?v=17vNj4pw16A> (accessed on 15 September 2021).
- Li, J.; Tian, B.; Liu, T.; Liu, H.; Wen, X.; Honda, S.I. Status quo of e-waste management in mainland China. *J. Mater. Cycles Waste* **2006**, *8*, 13–20. [CrossRef]
- Yokoyama, S.; Iji, M. Recycling of printed wiring boards with mounted electronic parts. In Proceedings of the 1997 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, ISEE-1997, San Francisco, CA, USA, 5–7 May 1997; pp. 109–114.
- Duan, H.; Hou, K.; Li, J.; Zhu, X. Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns. *J. Environ. Manag.* **2011**, *92*, 392–399. [CrossRef]
- Park, S.; Kim, S.; Han, Y.; Park, J. Apparatus for electronic component disassembly from printed circuit board assembly in e-wastes. *Int. J. Miner. Process.* **2015**, *144*, 11–15. [CrossRef]
- Layiding, W.; Dong, X.; Peng, M.; Guanghong, D. Disassembling approaches and quality assurance of electronic components mounted on PCBs. In Proceedings of the 2005 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, New Orleans, LA, USA, 16–19 May 2005; pp. 116–120.

26. Wang, J. Research on the Key Technology of Automatically Disassembling Electronic Components from Wpcbs by Industrial Waste Heat. Master's Thesis, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, China, 2013.
27. Wang, J.; Xu, Z. Disposing and Recycling Waste Printed Circuit Boards: Disconnecting, Resource Recovery, and Pollution Control. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 721–733. [[CrossRef](#)]
28. Chen, M.; Wang, J.; Chen, H.; Ogunseitan, O.A.; Zhang, M.; Zang, H.; Hu, J. Electronic waste disassembly with industrial waste heat. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 12409–12416. [[CrossRef](#)]
29. Pan, X.; Li, Z.; Zhi, H.; Wang, L. Method and Apparatus of Separation for Electronic Components and Solders from Printed Circuit Boards. Chinese Patent No. 2,007,102,015,321, 2007.
30. Li, Z.; Zhi, H.; Pan, X.; Liu, H.; Wang, L. The Equipment of Dismantling for Electronic Components from Printed Circuit Boards. Chinese Patent No. 2,008,103,057,561, 2008.
31. Duan, H.; Li, J.; Liu, Y.; Yamazaki, N.; Jiang, W. Characterization and Inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs Emissions from the Incineration of Waste Printed Circuit Board. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 6322–6328. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
32. Wang, J.; Guo, J.; Xu, Z. An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards. *Waste Manag.* **2016**, *53*, 218–224. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
33. Zeng, X.; Li, J.; Xie, H.; Liu, L. A novel dismantling process of waste printed circuit boards using water-soluble ionic liquid. *Chemosphere* **2013**, *93*, 1288–1294. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
34. Ghosh, B.; Ghosh, M.; Parhi, P.; Mukherjee, P.; Mishra, B. Waste printed circuit boards recycling: An extensive assessment of current status. *J. Clean. Prod.* **2015**, *94*, 5–19. [[CrossRef](#)]
35. Huang, H.; Pan, J.; Liu, Z.; Song, S.; Liu, G. Study on Disassembling Approaches of Electronic Components Mounted on PCBs. In *Advances in Life Cycle Engineering for Sustainable Manufacturing Businesses*; Springer: London, UK, 2007; pp. 263–266.
36. Cao, Y.; Mu, T. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, *53*, 8651–8664. [[CrossRef](#)]
37. Clarke, C.J.; Tu, W.C.; Levers, O.; Brohl, A.; Hallett, J.P. Green and Sustainable Solvents in Chemical Processes. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 747–800. [[CrossRef](#)]
38. Zhu, P.; Chen, Y.; Wang, L.Y.; Zhou, M. A new technology for recycling solder from waste printed circuit boards using ionic liquid. *Waste Manag. Res.* **2012**, *30*, 1222–1226. [[CrossRef](#)]
39. Zhu, P.; Chen, Y.; Wang, L.Y.; Zhou, M. Treatment of waste printed circuit board by green solvent using ionic liquid. *Waste Manag.* **2012**, *32*, 1914–1918. [[CrossRef](#)]
40. Li, J.; Dong, Q.; Yang, C.; Tan, Q.; Liu, L. System for Disassembling Waste Circuit Boards and Recovering Solder by Using Ionic Liquid and Method. Chinese Patent CN201,811,488,109.9A, 6 December 2018.
41. Zhou, Y.H.; Qiu, K.Q. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *175*, 823–828. [[CrossRef](#)]
42. Yi, S.; Zhang, B.; Yuan, Y. A Kind of Recovery Method of Waste Printed Circuit Board Metals Resources. Chinese Patent CN10,6834,694B, 12 May 2019.
43. Meng, L.; Zhong, Y.W.; Guo, L.; Wang, Z.; Chen, K.Y.; Guo, Z.C. High-temperature centrifugal separation of Cu from waste printed circuit boards. *J. Clean. Prod.* **2018**, *199*, 831–839. [[CrossRef](#)]
44. Zhang, X.J.; Guan, J.; Guo, Y.G.; Yan, X.R.; Yuan, H.; Xu, J.Q.; Guo, J.; Zhou, Y.; Su, R.J.; Guo, Z.H. Selective Desoldering Separation of Tin-Lead Alloy for Dismantling of Electronic Components from Printed Circuit Boards. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2015**, *3*, 1696–1700. [[CrossRef](#)]
45. Alam, M.S.; Tanaka, M.; Koyama, K.; Oishi, T.; Lee, J.C. Electrolyte purification in energy-saving monovalent copper electro-winning processes. *Hydrometallurgy* **2007**, *87*, 36–44. [[CrossRef](#)]
46. Koyama, K.; Tanaka, M.; Lee, J.-c. Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution. *Mater. Trans.* **2006**, *47*, 1788–1792. [[CrossRef](#)]
47. Hao Cui, H.; Anderson, C.G. Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs). *J. Adv. Chem. Eng.* **2016**, *6*, 142–153. [[CrossRef](#)]
48. Kinoshita, T.; Akita, S.; Kobayashi, N.; Nii, S.; Kawaiyumi, F.; Takahashi, K. Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. *Hydrometallurgy* **2003**, *69*, 73–79. [[CrossRef](#)]
49. Mecucci, A.; Scott, K. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77*, 449–457. [[CrossRef](#)]
50. Veit, H.M.; Bernardes, A.M.; Ferreira, J.Z.; Tenório, J.A.S.; Malfatti, C.d.F. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 1704–1709. [[CrossRef](#)]
51. Birloaga, I.; De Michelis, I.; Ferella, F.; Buzatu, M.; Vegliò, F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Manag.* **2013**, *33*, 935–941. [[CrossRef](#)]
52. Diaz, L.A.; Lister, T.E.; Parkman, J.A.; Clark, G.G. Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste. *J. Clean. Prod.* **2016**, *125*, 236–244. [[CrossRef](#)]
53. Fogarasi, S.; Imre-Lucaci, F.; Egedy, A.; Imre-Lucaci, Á.; Ilea, P. Eco-friendly copper recovery process from waste printed circuit boards using Fe³⁺/Fe²⁺ redox system. *Waste Manag.* **2015**, *40*, 136–143. [[CrossRef](#)]
54. Fogarasi, S.; Imre-Lucaci, F.; Ilea, P.; Imre-Lucaci, Á. The environmental assessment of two new copper recovery processes from Waste Printed Circuit Boards. *J. Clean. Prod.* **2013**, *54*, 264–269. [[CrossRef](#)]

55. Kim, E.-y.; Kim, M.-s.; Lee, J.-c.; Jeong, J.; Pandey, B.D. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution. *Hydrometallurgy* **2011**, *107*, 124–132. [CrossRef]
56. Yazici, E.Y.; Deveci, H. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards. *Int. J. Mineral. Process.* **2014**, *133*, 39–45. [CrossRef]
57. Li, H.; Eksteen, J.; Oraby, E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives—A review. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *139*, 122–139. [CrossRef]
58. Ping, Z.; ZeYun, F.; Jie, L.; Qiang, L.; GuangRen, Q.; Ming, Z. Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *166*, 746–750. [CrossRef] [PubMed]
59. Yazici, E.; Deveci, H. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions. *Hydrometallurgy* **2013**, *139*, 30–38. [CrossRef]
60. Yazici, E.Y.; Deveci, H. Cupric chloride leaching (HCl–CuCl₂–NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs). *Int. J. Mineral. Process.* **2015**, *134*, 89–96. [CrossRef]
61. Cocchiara, C.; Dorneanu, S.-A.; Inguanta, R.; Sunseri, C.; Ilea, P. Dismantling and electrochemical copper recovery from Waste Printed Circuit Boards in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions. *J. Clean. Prod.* **2019**, *230*, 170–179. [CrossRef]
62. Zhu, P.; Tang, J.K.; Tao, Q.; Wang, Y.J.; Wang, J.P.; Li, Z.L.; Cao, Z.B.; Qian, G.R.; Theiss, F.; Frost, R.L. The Kinetics Study of Dissolving SnPb Solder by Hydrometallurgy. *Environ. Eng. Sci.* **2019**, *36*, 1236–1243. [CrossRef]
63. Quinn, J. PCB & X-Ray Films Chemical Recovery. Available online: <https://www.youtube.com/watch?v=KamPnNHIZKE&feature=youtu.be> (accessed on 15 September 2021).
64. Paben, J. Singapore firm acquires UK metals recovery operation. *E-scrap News*, 25 July 2019.
65. Li, Y.; Wang, S.; Tang, X.; Xu, D.; Guo, Y.; Zhang, J.; Qian, L. Effects of Sulfides on the Corrosion Behavior of Inconel 600 and Incoloy 825 in Supercritical Water. *Oxid. Met.* **2015**, *84*, 509–526. [CrossRef]
66. Li, K.; Xu, Z.M. A review of current progress of supercritical fluid technologies for e-waste treatment. *J. Clean. Prod.* **2019**, *227*, 794–809. [CrossRef]
67. Menad, N.; Guignot, S.; Gökalp, I.; Bostyn, S.; Graz, Y.; Jacques, P. Process for recycling waste electrical and electronic equipment. France Patent FR3,030,317B1, 10 February 2017.
68. Xing, M.; Li, Y.; Zhao, L.; Song, X.; Fu, Z.; Du, Y.; Huang, X. Swelling-enhanced catalytic degradation of brominated epoxy resin in waste printed circuit boards by subcritical acetic acid under mild conditions. *Waste Manag* **2020**, *102*, 464–473. [CrossRef] [PubMed]
69. Ma, L.; Tao, L. Recovery of epoxy resin in waste printed circuit boards by solvent method. *J. Kunming Univ. Sci. Technol.* **2010**, *20*, 85–88.
70. Guan, C.-J.; Wang, J.-W.; Wang, J.-R.; Li, X.-L.; Zhou, Y.-L. Study on Recycling of Non-metal Materials of Different Types of Waste Printed Circuit Boards. *J. Shanghai Second. Polytech. Univ.* **2011**, *3*, 223–229.
71. Zhu, P.; Chen, Y.; Wang, L.-y.; Zhou, M.; Zhou, J. Dimethyl Sulfoxide Separating Waste Printed Circuit Boards by Dissolving Polymer Materials. *J. Environ. Eng.* **2013**, *139*, 1128–1131. [CrossRef]
72. Verheijen, M.; Lienhard, M.; Schrooders, Y.; Clayton, O.; Nudischer, R.; Boerno, S.; Timmermann, B.; Selevsek, N.; Schlapbach, R.; Gmuender, H.; et al. DMSO induces drastic changes in human cellular processes and epigenetic landscape in vitro. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 4641. [CrossRef]
73. Verma, H.R.; Singh, K.K.; Mankhand, T.R. Dissolution and separation of brominated epoxy resin of waste printed circuit boards by using di-methyl formamide. *J. Clean. Prod.* **2016**, *139*, 586–596. [CrossRef]
74. Monteiro, B.; Martelo, L.M.; Sousa, P.M.S.; Bastos, M.; Soares, H. Microwave-assisted organic swelling promotes fast and efficient delamination of waste printed circuit boards. *Waste Manag.* **2021**, *126*, 231–238. [CrossRef] [PubMed]
75. Huang, K.; Zheng, J.; Yuan, W.; Wang, X.; Song, Q.; Li, Y.; Crittenden, J.C.; Wang, L.; Wang, J. Microwave-assisted chemical recovery of glass fiber and epoxy resin from non-metallic components in waste printed circuit boards. *Waste Manag.* **2021**, *124*, 8–16. [CrossRef]
76. Yutkin, L. *Electrohydraulic Effect*; Air Force Systems Command Wright-Patterson Afb Oh Foreign Technology Division: Dayton, OH, USA, 1961.
77. Duan, C.L.; Diao, Z.J.; Zhao, Y.M.; Huang, W. Liberation of valuable materials in waste printed circuit boards by high-voltage electrical pulses. *Miner. Eng.* **2015**, *70*, 170–177. [CrossRef]
78. Andres, U. Development and prospects of mineral liberation by electrical pulses. *Int. J. Mineral. Process.* **2010**, *97*, 31–38. [CrossRef]
79. van der Wielen, K.P.; Pascoe, R.; Weh, A.; Wall, F.; Rollinson, G. The influence of equipment settings and rock properties on high voltage breakage. *Miner. Eng.* **2013**, *46*, 100–111. [CrossRef]
80. Andres, U.; Jirestig, J.; Timoshkin, I. Liberation of minerals by high-voltage electrical pulses. *Powder Technol.* **1999**, *104*, 37–49. [CrossRef]
81. Andres, U.; Timoshkin, I.; Jirestig, J.; Stallnecht, H. Liberation of valuable inclusions in ores and slags by electrical pulses. *Powder Technol.* **2001**, *114*, 40–50. [CrossRef]
82. Martino, R.; Iseli, C.; Gaydardzhiev, S.; Streicher-Porte, M.; Weh, A. Characteristics of End-of-Life Printed Wiring Boards Processed by Electrodynamical Fragmentation. *Chem. Ing. Tech.* **2017**, *89*, 152–160. [CrossRef]
83. Napier-Munn, T. Is progress in energy-efficient comminution doomed? *Miner. Eng.* **2015**, *73*, 1–6. [CrossRef]

84. Leißner, T.; Hamann, D.; Wuschke, L.; Jäckel, H.G.; Peuker, U.A. High voltage fragmentation of composites from secondary raw materials—Potential and limitations. *Waste Manag.* **2018**, *74*, 123–134. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
85. Qiu, R.; Lin, M.; Ruan, J.; Fu, Y.; Hu, J.; Deng, M.; Tang, Y.; Qiu, R. Recovering full metallic resources from waste printed circuit boards: A refined review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *244*, 118690. [[CrossRef](#)]
86. Vermeşan, H.; Tiuc, A.-E.; Purcar, M. Advanced Recovery Techniques for Waste Materials from IT and Telecommunication Equipment Printed Circuit Boards. *Sustainability* **2020**, *12*, 74. [[CrossRef](#)]
87. Kaya, M. Recovery of metals and nonmetals from waste printed circuit boards (PCBs) by physical recycling techniques. In *Energy Technology 2017*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2017; pp. 433–451.
88. Lee, J.; Kim, Y.; Lee, J.-c. Disassembly and physical separation of electric/electronic components layered in printed circuit boards (PCB). *J. Hazard. Mater.* **2012**, *241*, 387–394. [[CrossRef](#)]
89. Hayashi, N.; Oki, T. Effect of Distance between Orifices in Column Type Pneumatic Separator for Waste Electronic Devices. *Mater. Trans.* **2015**, *56*, 140–148. [[CrossRef](#)]
90. Hayashi, N.; Oki, T. Effect of orifice introduction on floating characteristics of cuboid particles simulating tantalum capacitors in pneumatic separation column. *Mater. Trans.* **2014**, *55*, 952–957. [[CrossRef](#)]
91. Li, J.; Zhou, Q.; Xu, Z. Real-time monitoring system for improving corona electrostatic separation in the process of recovering waste printed circuit boards. *Waste Manag. Res.* **2014**, *32*, 1227–1234. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
92. Jiang, W.; Jia, L.; Zhen-ming, X. Optimization of key factors of the electrostatic separation for crushed PCB wastes using roll-type separator. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *154*, 161–167. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
93. Pramerdorfer, C.; Kampel, M. A dataset for computer-vision-based pcb analysis. In Proceedings of the 2015 14th IAPR International Conference on Machine Vision Applications (MVA), Tokyo, Japan, 18–22 May 2015; pp. 378–381.
94. Mahalingam, G.; Gay, K.M.; Ricanek, K. PCB-METAL: A PCB Image Dataset for Advanced Computer Vision Machine Learning Component Analysis. In Proceedings of the 2019 16th International Conference on Machine Vision Applications (MVA), Tokyo, Japan, 27–31 May 2019; pp. 1–5.
95. Ibrahim, A.; Tominaga, S.; Horiuchi, T. Unsupervised Material Classification of Printed Circuit Boards Using Dimension-Reduced Spectral Information. In Proceedings of the MVA 2009 IARP Conference on Machine Vision Application, Yokohama, Japan, 20–22 May 2009; pp. 435–438.
96. Kleber, F.; Kampel, M. Pre-analysis of printed circuit boards based on multispectral imaging for vision based recognition of electronics waste. *Int. J. Comput. Control Quantum Inf. Eng.* **2015**, *9*, 530–534.
97. Kleber, F.; Pramerdorfer, C.; Wetzinger, E.; Kampel, M. Optical sensor evaluation for vision based recognition of electronics waste. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **2015**, *6*, 929. [[CrossRef](#)]
98. Pithadiya, K.J.; Patel, K.S. Evaluating the Most Efficient Edge Detection Technique for Inspection of Chip Resistor. *Int. J. Innov. Res. Comput. Commun. Eng.* **2015**, *3*, 8604–8613.
99. Li, W.; Esders, B.; Breier, M. SMD segmentation for automated PCB recycling. In Proceedings of the 2013 11th IEEE International Conference on Industrial Informatics (INDIN), Bochum, Germany, 29–31 July 2013; pp. 65–70.
100. Li, W.; Jiang, C.; Breier, M.; Merhof, D. Localizing components on printed circuit boards using 2d information. In Proceedings of the 2016 IEEE International Conference on Industrial Technology (ICIT), Taipei, Taiwan, 14–17 March 2016; pp. 769–774.
101. Pramerdorfer, C.; Kampel, M. PCB Recognition using Local Features for Recycling Purposes. In Proceedings of the 10th International Conference on Computer Vision Theory and Applications (VISAPP-2015), Berlin, Germany, 11–14 March 2015; pp. 71–78.
102. Rehman, S.U.; Thang, K.F.; Lai, N.S. Automated PCB identification and defect-detection system (APIDS). *Int. J. Electr. Comput. Eng.* **2019**, *9*, 297–306. [[CrossRef](#)]
103. Li, W.; Neullens, S.; Breier, M.; Bosling, M.; Pretz, T.; Merhof, D. Text recognition for information retrieval in images of printed circuit boards. In Proceedings of the IECON 2014-40th Annual Conference of the IEEE Industrial Electronics Society, Dallas, TX, USA, 29 October–1 November 2014; pp. 3487–3493.
104. Holonec, R.; Grindei, L.; Purcar, M.; Copindean, R.; Dragan, F. Techniques for Sorting Components from Dismembered Medical PCBs. In Proceedings of the 6th International Conference on Advancements of Medicine and Health Care through Technology, Cluj-Napoca, Romania, 17–20 October 2018; pp. 59–64.
105. Copindean, R.; Holonec, R.; Drăgan, F. The PLC Implementation of an Automated Sorting System using Optical Sensors. *Acta Electroteh.* **2018**, *58*, 312–316.
106. Nava-Dueñas, C.F.; Gonzalez-Navarro, F.F. OCR for unreadable damaged characters on PCBs using principal component analysis and bayesian discriminant functions. In Proceedings of the 2015 International Conference on Computational Science and Computational Intelligence (CSCI), Las Vegas, NV, USA, 7–9 December 2015; pp. 535–538.
107. Lin, C.-H.; Wang, S.-H.; Lin, C.-J. Using convolutional neural networks for character verification on integrated circuit components of printed circuit boards. *Appl. Intell.* **2019**, *49*, 4022–4032. [[CrossRef](#)]
108. Kuo, C.-W.; Ashmore, J.; Huggins, D.; Kira, Z. Data-efficient graph embedding learning for PCB component detection. In Proceedings of the 2019 IEEE Winter Conference on Applications of Computer Vision (WACV), Waikoloa, HI, USA, 7–11 January 2019; pp. 551–560.
109. Reza, M.A.; Chen, Z.; Crandall, D.J. Deep Neural Network-Based Detection and Verification of Microelectronic Images. *J. Hardw. Syst. Secur.* **2020**, *4*, 44–54. [[CrossRef](#)]

110. Costa, V.C.; Castro, J.P.; Andrade, D.F.; Babos, D.V.; Garcia, J.A.; Sperança, M.A.; Catelani, T.A.; Pereira-Filho, E.R. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications in the chemical analysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE). *TrAC Trends Anal. Chem.* **2018**, *108*, 65–73. [[CrossRef](#)]
111. Aquino, F.W.B.; Santos, J.M.; Carvalho, R.R.V.; Coelho, J.A.O.; Pereira-Filho, E.R. Obtaining information about valuable metals in computer and mobile phone scraps using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Rsc Adv.* **2015**, *5*, 67001–67010. [[CrossRef](#)]
112. Babos, D.V.; Cruz-Conesa, A.; Pereira-Filho, E.R.; Anzano, J.M. Direct determination of Al and Pb in waste printed circuit boards (PCB) by Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): Evaluation of calibration strategies and economic-environmental questions. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *399*, 122831. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
113. Carvalho, R.R.; Coelho, J.A.; Santos, J.M.; Aquino, F.W.; Carneiro, R.L.; Pereira-Filho, E.R. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with hyperspectral imaging for the evaluation of printed circuit board composition. *Talanta* **2015**, *134*, 278–283. [[CrossRef](#)]
114. Hernández-García, R.; Villanueva-Tagle, M.E.; Calderón-Piñar, F.; Durruthy-Rodríguez, M.D.; Aquino, F.W.; Pereira-Filho, E.R.; Pomares-Alfonso, M.S. Quantitative analysis of lead zirconate titanate (PZT) ceramics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in combination with multivariate calibration. *Microchem. J.* **2017**, *130*, 21–26. [[CrossRef](#)]
115. Villarreal, A.; Frías, A.; Rendón, F.; Flores, T.; Ponce, L.; Vázquez-Bautista, G. Cleaning of tantalum capacitor electrode surface by laser in multipulse regime. In *Emerging Challenges for Experimental Mechanics in Energy and Environmental Applications, Proceedings of the 5th International Symposium on Experimental Mechanics and 9th Symposium on Optics in Industry (ISEM-SOI), 2015*; Springer: Cham, Switzerland, 2017; pp. 345–353.
116. Castro, J.P.; Babos, D.V.; Pereira-Filho, E.R. Calibration strategies for the direct determination of rare earth elements in hard disk magnets using laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta* **2020**, *208*, 120443. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
117. Unnikrishnan, V.; Choudhari, K.; Kulkarni, S.D.; Nayak, R.; Kartha, V.; Santhosh, C. Analytical predictive capabilities of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) with principal component analysis (PCA) for plastic classification. *Rsc Adv.* **2013**, *3*, 25872–25880. [[CrossRef](#)]
118. Zeng, Q.; Sirven, J.-B.; Gabriel, J.-C.P.; Tay, C.Y.; Lee, J.-M. Laser induced breakdown spectroscopy for plastic analysis. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2021**, *140*, 116280. [[CrossRef](#)]
119. Fu, M.; Irzhak, D.; Fakhrtidinov, R.; Grigoriev, M.; Quan, B.; Le, Z.; Roshchupkin, D. Investigation of measuring hazardous substances in printed circuit boards using the micro-focus X-ray fluorescence screening. *arXiv* **2014**, arXiv:1409.4505.
120. Dill, S.; Rößiger, V. Coating thickness measurement of thin gold and palladium coatings on printed circuit boards using X-ray fluorescence. *Circuit World* **2011**, *37*, 20–26. [[CrossRef](#)]
121. Wong, C. Characterization of electronic materials using fundamental parameter micro X-ray fluorescence. In *Proceedings of the 36th International Electronics Manufacturing Technology Conference, Johor, Malaysia, 11–13 November 2014*; pp. 1–4.
122. Dervišević, I.; Minić, D.; Kamberović, Ž.; Čosović, V.; Ristić, M. Characterization of PCBs from computers and mobile phones, and the proposal of newly developed materials for substitution of gold, lead and arsenic. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2013**, *20*, 4278–4292. [[CrossRef](#)]
123. Wienold, J.; Recknagel, S.; Scharf, H.; Hoppe, M.; Michaelis, M. Elemental analysis of printed circuit boards considering the ROHS regulations. *Waste Manag.* **2011**, *31*, 530–535. [[CrossRef](#)]
124. Gore, D.B.; Heiden, E.S.; Field, R.J. Preparation of electrotechnical products for reduction of hazardous substances compliance testing. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 4088–4092. [[CrossRef](#)]
125. Aldrian, A.; Ledersteger, A.; Pomberger, R. Monitoring of WEEE plastics in regards to brominated flame retardants using handheld XRF. *Waste Manag.* **2015**, *36*, 297–304. [[CrossRef](#)]
126. Hirokawa, Y.; Shibata, Y.; Konya, T.; Koike, Y.; Nakamura, T. X-ray fluorescence analysis of Co, Ni, Pd, Ag, and Au in the scrapped printed-circuit-board ash. *X-Ray Spectrom.* **2013**, *42*, 134–140. [[CrossRef](#)]
127. Kleber, F.; Pramerdorfer, C.; Kampel, M.; Comanescu, B.; Stanciu, E. Chemical analysis and computer vision based recognition of electronics waste. In *Proceedings of the Going Green-Care Innovation 2014, Vienna, Austria, November 2014*.
128. Gabriel, J.-C.P.; Maurice, A.; Brambilla, A. Sorting system for sorting objects belonging to at least two classes of objects having different acoustic signatures when impacting an impact body and associated methods. EP Patent PCT/EP2020/065866, 8 June 2020.
129. Shields, J.A.; Lipetzky, P. Molybdenum applications in the electronics market. *JOM* **2000**, *52*, 37–39. [[CrossRef](#)]
130. Lu, Y.; Xu, Z. Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. *Resour. Conserv. Recycl.* **2016**, *113*, 28–39. [[CrossRef](#)]
131. Korf, N.; Lovik, A.N.; Figi, R.; Schreiner, C.; Kuntz, C.; Mahlitz, P.M.; Rosslein, M.; Wager, P.; Rotter, V.S. Multi-element chemical analysis of printed circuit boards—challenges and pitfalls. *Waste Manag.* **2019**, *92*, 124–136. [[CrossRef](#)]
132. Barume, B.; Naehar, U.; Ruppen, D.; Schutte, P. Conflict minerals (3TG): Mining production, applications and recycling. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2016**, *1*, 8–12. [[CrossRef](#)]
133. Mancheri, N.A.; Sprecher, B.; Deetman, S.; Young, S.B.; Bleischwitz, R.; Dong, L.; Kleijn, R.; Tukker, A. Resilience in the tantalum supply chain. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *129*, 56–69. [[CrossRef](#)]
134. Hoppe, A.; Korinek, G.J. *Recycling of Tantalum*; Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA, USA, 1995; pp. 1013–1025.

135. Niu, B.; Chen, Z.Y.; Xu, Z.M. Recovery of Valuable Materials from Waste Tantalum Capacitors by Vacuum Pyrolysis Combined with Mechanical-Physical Separation. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 2639–2647. [CrossRef]
136. Katano, S.; Wajima, T.; Nakagome, H. Recovery of Tantalum Sintered Compact from Used Tantalum Condenser Using Steam Gasification with Sodium Hydroxide. *APCBEE Procedia* **2014**, *10*, 182–186. [CrossRef]
137. Niu, B.; Chen, Z.Y.; Xu, Z.M. Recovery of Tantalum from Waste Tantalum Capacitors by Supercritical Water Treatment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 4421–4428. [CrossRef]
138. Lacharnay, J.; Baker, N. Recycler nos Déchets électroniques avec de l'Eau à 500°C. Available online: <https://lejournal.cnrs.fr/videos/recycler-nos-dechets-avec-de-leau-a-500-degrees> (accessed on 15 September 2021).
139. Lee, H.; Kim, S.-B.; Kim, B.G.; Choi, Y.-Y. A Preliminary Study on Tantalum Recycling from Obsolete Condenser by Multidisciplinary Process. *J. Korean Institute Resour. Recycl.* **2005**, *16*, 34–38.
140. Kanari, N.; Allain, E.; Joussemet, R.; Mochon, J.; Ruiz-Bustanza, I.; Gaballah, I. An overview study of chlorination reactions applied to the primary extraction and recycling of metals and to the synthesis of new reagents. *Thermochim. Acta* **2009**, *495*, 42–50. [CrossRef]
141. Kinsman, L.M.M.; Crevecoeur, R.A.M.; Singh-Morgan, A.; Ngwenya, B.T.; Morrison, C.A.; Love, J.B. Tantalum Recycling by Solvent Extraction: Chloride Is Better than Fluoride. *Metals* **2020**, *10*, 9. [CrossRef]
142. Niu, B.; Chen, Z.Y.; Xu, Z.M. An integrated and environmental-friendly technology for recovering valuable materials from waste tantalum capacitors. *J. Clean. Prod.* **2017**, *166*, 512–518. [CrossRef]
143. Niu, B.; Chen, Z.Y.; Xu, Z.M. Method for Recycling Tantalum from Waste Tantalum Capacitors by Chloride Metallurgy. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 1376–1381. [CrossRef]
144. Chen, W.S.; Ho, H.J.; Lin, K.Y. Hydrometallurgical Process for Tantalum Recovery from Epoxy-Coated Solid Electrolyte Tantalum Capacitors. *Materials* **2019**, *12*, 14. [CrossRef]
145. Mineta, K.; Okabe, T.H. Development of a recycling process for tantalum from capacitor scraps. *J. Phys. Chem. Solids* **2005**, *66*, 318–321. [CrossRef]
146. Piotrowicz, A.; Pietrzyk, S. Tantalum recycling from waste of electrical and electronic equipment. In Proceedings of the 1st International Conference on the Sustainable Energy and Environment Development, Krakow, Poland, 17–19 May 2016.
147. Deblonde, G.J.P.; Bengio, D.; Beltrami, D.; Belair, S.; Cote, G.; Chagnes, A. Niobium and tantalum processing in oxalic-nitric media: Nb₂O₅ center dot nH₂O and Ta₂O₅ center dot nH₂O precipitation with oxalates and nitrates recycling. *Sep. Purif. Technol.* **2019**, *226*, 209–217. [CrossRef]
148. von Brisinski, L.S.; Goldmann, D.; Endres, F. Recovery of Metals from Tantalum Capacitors with Ionic Liquids. *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 196–199. [CrossRef]
149. Toure, M.; Arrachart, G.; Duhamet, J.; Pellet-Rostaing, S. Tantalum and Niobium Selective Extraction by Alkyl-Acetophenone. *Metals* **2018**, *8*, 654. [CrossRef]
150. Turgis, R.; Arrachart, G.; Michel, S.; Legeai, S.; Lejeune, M.; Draye, M.; Pellet-Rostaing, S. Ketone functionalized task specific ionic liquids for selective tantalum extraction. *Sep. Purif. Technol.* **2018**, *196*, 174–182. [CrossRef]
151. Micheau, C.; Arrachart, G.; Turgis, R.; Lejeune, M.; Draye, M.; Michel, S.; Legeai, S.; Pellet-Rostaing, S. Ionic Liquids as Extraction Media in a Two-Step Eco-Friendly Process for Selective Tantalum Recovery. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 1954–1963. [CrossRef]
152. Rousseau, F.; Cramer, J.; Prima, F.; Morvan, D.; Bizouard, A. Selective plasma assisted extraction and refining: Application to recycling of Tin, Indium, Tantalum. In Proceedings of the EUMAT-EMRS Fall Meeting, Symposium on Materials Recycling and Circular Economy, Warsaw, Poland, 18 September 2019.
153. Polak, C. Métallurgie et recyclage du tantale et du niobium, ref. article MS 2365v, vol. TIB369DUO Techniques de l'Ingénieur ed. 2009.
154. Vutova, K.; Vassileva, V.; Koleva, E.; Munirathnam, N.; Amalnerkar, D.P.; Tanaka, T. Investigation of Tantalum Recycling by Electron Beam Melting. *Metals* **2016**, *6*, 13. [CrossRef]
155. Yu, J.W.; Choi, S.H.; Sim, J.J.; Lim, J.H.; Seo, K.D.; Hyun, S.K.; Kim, T.Y.; Gu, B.W.; Park, K.T. Fabrication of 4N5 Grade Tantalum Wire From Tantalum Scrap by EBM and Drawing. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 935–941. [CrossRef]
156. Degabriel, T.; Lefèvre, G. Recycling refractory metals by LDH assisted lixiviation. In Proceedings of the EUMAT-EMRS Fall Meeting, Symposium on Materials Recycling and Circular Economy, Warsaw, Poland, 18 September 2019.
157. Choi, B.-K.; Sauer, F.; Beck, G. Recovery of Tantalum from Printed Circuit Boards. In Proceedings of the EUMAT-EMRS Fall Meeting, Symposium on Materials Recycling and Circular Economy, Warsaw, Poland, 18 September 2019.
158. Sauer, F.; Choi, B.; Beck, G.; Wickleder, M. Recovery of Tantalum from Printed Circuit Boards—An Overview of the IRETA Project. *World Metall.* **2019**, *72*, 216–222.
159. Noll, R.; Bergmann, K.; Fricke-Begemann, C.; Schreckenber, F. Inverse Produktion für nachhaltige Wertstoffkreisläufe—Aktuelle Entwicklungen zur automatisierten Demontage und Entstückung von Elektronikplatinen Inverse Production for Sustainable Recycling Routes—New Developments for Automated Disassembly of End-of-Life Electronics. *Chem. Ing. Tech.* **2020**, *92*, 360–367. [CrossRef]
160. Fricke-Begemann, C.; Noll, R. ADIR EU Project Press Release: Proven a Thousand Times Over: Successful Recovery of Valuable Materials from Electronic Devices; Fraunhofer Institute for Laser Technology: Aachen, Germany, 2020.
161. Ramon, H.; Peeters, J.R.; Sterkens, W.; Duflou, J.R.; Kellens, K.; Dewulf, W. Techno-economic potential of recycling Tantalum containing capacitors by automated selective dismantling. *Procedia CIRP* **2020**, *90*, 421–425. [CrossRef]

162. Industry Arc. *Niobium Capacitor Market—Forecast (2021—2026)*; Industry Arc.: Hyderabad, India, 2021.
163. Montero, R.; Guevara, A.; dela Torre, E. Recovery of gold, silver, copper and niobium from printed circuit boards using leaching column technique. *J. Earth Sci. Eng.* **2012**, *2*, 590.
164. Lende, A.B.; Kulkarni, P.S. Selective recovery of tungsten from printed circuit board recycling unit wastewater by using emulsion liquid membrane process. *J. Water Process. Eng.* **2015**, *8*, 75–81. [[CrossRef](#)]
165. Ayres, R.U.; Méndez, G.V.; Peiró, L.T. Chapter 4—Recycling Rare Metals. In *Handbook of Recycling*; Worrell, E., Reuter, M.A., Eds.; Elsevier: Boston, MA, USA, 2014; pp. 27–38. [[CrossRef](#)]
166. Bourgeois, D.; Meyer, D.; Poirrot, R. Process for Separating Palladium from the Other Metal Elements Present in a Nitric Aqueous Phase and Uses Thereof. France Patent FR1,456,878A., 24 May 2017.
167. Tuncuk, A.; Stazi, V.; Akcil, A.; Yazici, E.Y.; Devenci, H. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Miner. Eng.* **2012**, *25*, 28–37. [[CrossRef](#)]
168. Behnamfard, A.; Salarirad, M.M.; Veglio, F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Manag.* **2013**, *33*, 2354–2363. [[CrossRef](#)]
169. Kim, B.-S.; Lee, J.-c.; Seo, S.-P.; Park, Y.-K.; Sohn, H.Y. A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalysts. *JOM* **2004**, *56*, 55–58. [[CrossRef](#)]
170. Creamer, N.J.; Baxter-Plant, V.S.; Henderson, J.; Potter, M.; Macaskie, L.E. Palladium and gold removal and recovery from precious metal solutions and electronic scrap leachates by Desulfovibrio desulfuricans. *Biotechnol. Lett.* **2006**, *28*, 1475–1484. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
171. Park, Y.J.; Fray, D.J. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1152–1158. [[CrossRef](#)]
172. Dean, J. *Lange's Handbook of Chemistry*; Wei, J.F., Translator; Science Press: Beijing, China, 2003.
173. Bernardis, F.L.; Grant, R.A.; Sherrington, D.C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.* **2005**, *65*, 205–217. [[CrossRef](#)]
174. Cieszyńska, A.; Wiśniewski, M. Extractive recovery of palladium (II) from hydrochloric acid solutions with Cyphos®IL. *Hydrometallurgy* **2012**, *113*, 79–85. [[CrossRef](#)]
175. Quinet, P.; Proost, J.; Van Lierde, A. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Min. Metall. Explor.* **2005**, *22*, 17–22. [[CrossRef](#)]
176. Zhang, Z.; Zhang, F.-S. Selective recovery of palladium from waste printed circuit boards by a novel non-acid process. *J. Hazard. Mater.* **2014**, *279*, 46–51. [[CrossRef](#)]
177. Ramos-Ruiz, A.; Field, J.A.; Sun, W.; Sierra-Alvarez, R. Gallium arsenide (GaAs) leaching behavior and surface chemistry changes in response to pH and O₂. *Waste Manag.* **2018**, *77*, 1–9. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
178. Gambogi, J. USGS minerals year book. *Rare Earths* **2018**, *703*, 2011–2012.
179. Zhan, L.; Zhang, Y.; Ahmad, Z.; Xu, Z. Novel Recycle Technology for Recovering Gallium Arsenide from Scraped Integrated Circuits. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 2874–2882. [[CrossRef](#)]
180. Commission, E. *Critical Raw Materials for the European Union—Report of the Ad-hoc Working Group on defining Critical Raw Materials*; EU Commission–DG Enterprise and Industry: Brussels, Belgium, 2010.
181. Peiró, L.T.; Méndez, G.V.; Ayres, R.U. Material flow analysis of scarce metals: Sources, functions, end-uses and aspects for future supply. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 2939–2947. [[CrossRef](#)]
182. Talens Peiro, L.; Villalba Méndez, G. *Results from the Workshop; Preliminary Assessment of Multifunctional Mobile Phones*; European Commission: Brussels, Belgium, 2011.
183. Survey, U.G.; S, O.; Survey, U.G. *Mineral. Commodity Summaries, 2009*; Government Printing Office: Washington, DC, USA, 2009.
184. Kozlov, S.; Potolokov, N.; Fedorov, V.; Aganichev, M.; Sidorov, O.; Sazhin, M.; Petrukhin, I. Preparation of high-purity gallium from semiconductor fabrication waste. *Inorg. Mater.* **2003**, *39*, 1257–1266. [[CrossRef](#)]
185. Chu, S. *Critical Materials Strategy*; DIANE Publishing: Darby, PA, USA, 2011.
186. Ahonen, S.; Arvanitidis, N.; Auer, A.; Baillet, E.; Bellato, N.; Binnemans, K.; Blengini, G.a.; Bonato, D.; Brouwer, E.; Brower, S.; et al. *Strengthening the European Rare Earths Supply-Chain Challenges and Policy Options a Report by the European Rare Earths Competency Network (ERECON)*; European Commission: Brussels, Belgium, 2015.
187. Cheisson, T.; Schelter, E.J. Rare earth elements: Mendeleev's bane, modern marvels. *Science* **2019**, *363*, 489–493. [[CrossRef](#)]
188. Binnemans, K.; Jones, P.T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Yang, Y.; Walton, A.; Buchert, M. Recycling of rare earths: A critical review. *J. Clean. Prod.* **2013**, *51*, 1–22. [[CrossRef](#)]
189. Lucas, J.; Lucas, P.; Mercier, T.L.; Rollat, A.; Davenport, W.G. *Rare Earths*, 1st ed.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2014.
190. Yoon, H.S.; Kim, C.J.; Chung, K.W.; Kim, S.D.; Lee, J.Y.; Kumar, J.R. Solvent extraction, separation and recovery of dysprosium (Dy) and neodymium (Nd) from aqueous solutions: Waste recycling strategies for permanent magnet processing. *Hydrometallurgy* **2016**, *165*, 27–43. [[CrossRef](#)]
191. Wilson, A.M.; Bailey, P.J.; Tasker, P.A.; Turkington, J.R.; Grant, R.A.; Love, J.B. Solvent extraction: The coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 123–134. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
192. Veliscek-Carolan, J. Separation of actinides from spent nuclear fuel: A review. *J. Hazard. Mater.* **2016**, *318*, 266–281. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
193. Eicke, H.F.; Christen, H. Is water critical to formation of micelles in apolar media? *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2258–2263. [[CrossRef](#)]

194. Bauer, C.; Bauduin, P.; Dufreche, J.F.; Zemb, T.; Diat, O. Liquid/liquid metal extraction: Phase diagram topology resulting from molecular interactions between extractant, ion, oil and water. *Eur. Phys. J. -Spec. Top.* **2012**, *213*, 225–241. [\[CrossRef\]](#)
195. Binnemans, K.; Jones, P.T.; Blanpain, B.; Van Gerven, T.; Pontikes, Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review. *J. Clean. Prod.* **2015**, *99*, 17–38. [\[CrossRef\]](#)
196. Akahori, T.; Hiroshige, Y. *Economical Evaluation of Recycling System for Rare-earth Magnets*; IEEE: New York, NY, USA, 2012.
197. Rademaker, J.H.; Kleijn, R.; Yang, Y.X. Recycling as a Strategy against Rare Earth Element Criticality: A Systemic Evaluation of the Potential Yield of NdFeB Magnet Recycling. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 10129–10136. [\[CrossRef\]](#)
198. Schulze, R.; Weidema, B.P.; Schebek, L.; Buchert, M. Recycling and its effects on joint production systems and the environment—the case of rare earth magnet recycling—Part I—Production model. *Resour. Conserv. Recycl.* **2018**, *134*, 336–346. [\[CrossRef\]](#)
199. Alonso, E.; Sherman, A.M.; Wallington, T.J.; Everson, M.P.; Field, F.R.; Roth, R.; Kirchain, R.E. Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46*, 3406–3414. [\[CrossRef\]](#)
200. Khanna, R.; Ellamparathy, G.; Cayumil, R.; Mishra, S.K.; Mukherjee, P.S. Concentration of rare earth elements during high temperature pyrolysis of waste printed circuit boards. *Waste Manag.* **2018**, *78*, 602–610. [\[CrossRef\]](#)
201. Bandara, H.M.D.; Darcy, J.W.; Apelian, D.; Emmert, M.H. Value Analysis of Neodymium Content in Shredder Feed: Toward Enabling the Feasibility of Rare Earth Magnet Recycling. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 6553–6560. [\[CrossRef\]](#)
202. Darcy, J.W.; Bandara, H.M.D.; Mishra, B.; Blanpain, B.; Apelian, D.; Emmert, M.H. Challenges in Recycling End-of-Life Rare Earth Magnets. *Jom* **2013**, *65*, 1381–1382. [\[CrossRef\]](#)
203. Nlebedim, I.C.; King, A.H. Addressing Criticality in Rare Earth Elements via Permanent Magnets Recycling. *Jom* **2018**, *70*, 115–123. [\[CrossRef\]](#)
204. Joseph, C.; Yunus, M.M.; Ismail, N.; Kanthasamy, R. Economic potential assessment of neodymium recovery from Malaysia e-waste resource. *Mater. Today Proc.* **2019**, *17*, 707–716. [\[CrossRef\]](#)
205. Gandha, K.; Ouyang, G.Y.; Gupta, S.; Kunc, V.; Paranthaman, M.P.; Nlebedim, I.C. Recycling of additively printed rare-earth bonded magnets. *Waste Manag.* **2019**, *90*, 94–99. [\[CrossRef\]](#)
206. Gauss, R.; Diehl, O.; Brouwer, E.; Buckow, A.; Guth, K.; Gutfleisch, O. Processes for the Recycling of Rare Earth Permanent Magnets. *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87*, 1477–1485. [\[CrossRef\]](#)
207. Poskovic, E.; Ferraris, L.; Franchini, F.; Grande, M.A.; Pallavicini, E.; IEEE. *A Different Approach to Rare-Earth Magnet Recycling*; IEEE: New York, NY, USA, 2018.
208. Upadhayay, P.; Lebouc, A.K.; Garbuio, L.; Awais, M.; Degri, M.; Walton, A.; Mipo, J.C.; Dubus, J.M.; IEEE. Applicability of Direct Reuse and Recycled Rare Earth Magnets in Electro-mobility. In Proceedings of the 2018 7th International Conference on Renewable Energy Research and Applications, Paris, France, 14–17 October 2018; pp. 846–852.
209. Walton, A.; Yi, H.; Rowson, N.A.; Speight, J.D.; Mann, V.S.J.; Sheridan, R.S.; Bradshaw, A.; Harris, I.R.; Williams, A.J. The use of hydrogen to separate and recycle neodymium–iron–boron-type magnets from electronic waste. *J. Clean. Prod.* **2015**, *104*, 236–241. [\[CrossRef\]](#)
210. Richard, L.; Lecorre, C. Method for Isolating Rare Earths and/or Adjacent Metal Element(S) Contained in the Magnetic Phase of Permanent Magnets. U.S. Patent U.S. 10,167,532B2, 21 October 2013.
211. Önal, M.A.R.; Jönsson, C.; Zhou, W.; Van Gerven, T.; Guo, M.; Walton, A.; Blanpain, B. Comparative oxidation behavior of Nd-Fe-B magnets for potential recycling methods: Effect of hydrogenation pre-treatment and magnet composition. *J. Alloys Compd.* **2017**, *728*, 727–738. [\[CrossRef\]](#)
212. Saguchi, A.; Asabe, K.; Takahashi, W.; Suzuki, R.O.; Ono, K. Recycling of rare earth magnet scraps part III carbon removal from nd magnet grinding sludge under vacuum heating. *Mater. Trans.* **2002**, *43*, 256–260. [\[CrossRef\]](#)
213. Saguchi, A.; Asabe, K.; Fukuda, T.; Takahashi, W.; Suzuki, R.O. Recycling of rare earth magnet scraps: Carbon and oxygen removal from Nd magnet scraps. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408*, 1377–1381. [\[CrossRef\]](#)
214. Li, C.; Liu, W.Q.; Yue, M.; Liu, Y.Q.; Zhang, D.T.; Zuo, T.Y. Waste Nd-Fe-B Sintered Magnet Recycling by Doping With Rare Earth Rich Alloys. *IEEE Trans. Magn.* **2014**, *50*, 3. [\[CrossRef\]](#)
215. Takeda, O.; Nakano, K.; Sato, Y. Recycling of Rare Earth Magnet Waste by Removing Rare Earth Oxide with Molten Fluoride. *Mater. Trans.* **2014**, *55*, 334–341. [\[CrossRef\]](#)
216. Van Ende, M.A.; Jung, I.H.; Kim, Y.H.; Kim, T.S. Thermodynamic optimization of the Dy-Nd-Fe-B system and application in the recovery and recycling of rare earth metals from NdFeB magnet. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2246–2262. [\[CrossRef\]](#)
217. Stuhlpfarrer, P.; Luidold, S.; Schnideritsch, H.; Antrekowitsch, H. New preparation and recycling procedure to recover rare earth elements from magnets by using a closed loop treatment. *Trans. Inst. Min. Metall. Sect. C-Miner. Process. Extr. Metall.* **2016**, *125*, 204–210. [\[CrossRef\]](#)
218. Itoh, M.; Masuda, M.; Suzuki, S.; Machida, K.I. Recycling of rare earth sintered magnets as isotropic bonded magnets by melt-spinning. *J. Alloys Compd.* **2004**, *374*, 393–396. [\[CrossRef\]](#)
219. Itoh, M.; Miura, K.; Machida, K.I. A novel process of resource recovery from rare earth magnet scrap using carbonylation reaction and recycle as electromagnetic wave absorber. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2007**, *115*, 628–632. [\[CrossRef\]](#)
220. Lorenz, T.; Bertau, M. Recycling of rare earth elements from FeNdB-Magnets via solid-state chlorination. *J. Clean. Prod.* **2019**, *215*, 131–143. [\[CrossRef\]](#)
221. Lorenz, T.; Bertau, M. Recycling of rare earth elements from SmCo5-Magnets via solid-state chlorination. *J. Clean. Prod.* **2020**, *246*, 118980. [\[CrossRef\]](#)

222. Onal, M.A.R.; Borra, C.R.; Guo, M.; Blanpain, B.; Van Gerven, T. Recycling of NdFeB Magnets Using Sulfation, Selective Roasting, and Water Leaching. *J. Sustain. Metall.* **2015**, *1*, 199–215. [CrossRef]
223. Bogart, J.A.; Cole, B.E.; Boreen, M.A.; Lippincott, C.A.; Manor, B.C.; Carroll, P.J.; Schelter, E.J. Accomplishing simple, solubility-based separations of rare earth elements with complexes bearing size-sensitive molecular apertures. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2016**, *113*, 14887–14892. [CrossRef]
224. Polyakov, E.G.; Sibilev, A.S. Recycling rare-earth-metal waste using hydrometallurgical methods. *Theor. Found. Chem. Eng.* **2016**, *50*, 607–612. [CrossRef]
225. Gergoric, M.; Ekberg, C.; Foreman, M.R.S.; Steenari, B.M.; Retegan, T. Characterization and Leaching of Neodymium Magnet Waste and Solvent Extraction of the Rare-Earth Elements Using TODGA. *J. Sustain. Metall.* **2017**, *3*, 638–645. [CrossRef]
226. Hopfe, S.; Flemming, K.; Lehmann, F.; Mockel, R.; Kutschke, S.; Pollmann, K. Leaching of rare earth elements from fluorescent powder using the tea fungus Kombucha. *Waste Manag.* **2017**, *62*, 211–221. [CrossRef]
227. Sahoo, K.; Nayak, A.K.; Ghosh, M.K.; Sarangi, K. Preparation of Sm₂O₃ and Co₃O₄ from SmCo magnet swarf by hydrometallurgical processing in chloride media. *J. Rare Earths* **2018**, *36*, 725–732. [CrossRef]
228. Venkatesan, P.; Vander Hoogerstraete, T.; Binnemans, K.; Sun, Z.; Sietsma, J.; Yang, Y.X. Selective Extraction of Rare-Earth Elements from NdFeB Magnets by a Room-Temperature Electrolysis Pretreatment Step. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 9375–9382. [CrossRef]
229. Gergoric, M.; Barrier, A.; Retegan, T. Recovery of Rare-Earth Elements from Neodymium Magnet Waste Using Glycolic, Maleic, and Ascorbic Acids Followed by Solvent Extraction. *J. Sustain. Metall.* **2019**, *5*, 85–96. [CrossRef]
230. Liu, F.P.; Peng, C.; Wilson, B.P.; Lundstrom, M. Oxalic Acid Recovery from High Iron Oxalate Waste Solution by a Combination of Ultrasound-Assisted Conversion and Cooling Crystallization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 17372–17378. [CrossRef]
231. Sethurajan, M.; van Hullebusch, E.D.; Fontana, D.; Akcil, A.; Devenci, H.; Batinic, B.; Leal, J.P.; Gasche, T.A.; Kucuker, M.A.; Kuchta, K.; et al. Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes—A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2019**, *49*, 212–275. [CrossRef]
232. Liu, F.P.; Porvali, A.; Halli, P.; Wilson, B.P.; Lundstrom, M. Comparison of Different Leaching Media and Their Effect on REEs Recovery from Spent Nd-Fe-B Magnets. *Jom* **2020**, *72*, 806–815. [CrossRef]
233. Onal, M.A.R.; Riano, S.; Binnemans, K. Alkali baking and solvometallurgical leaching of NdFeB magnets. *Hydrometallurgy* **2020**, *191*, 105213. [CrossRef]
234. Reisdorfer, G.; Bertuol, D.A.; Tanabe, E.H. Extraction of neodymium from hard disk drives using supercritical CO₂ with organic acids solutions acting as cosolvents. *J. CO₂ Util.* **2020**, *35*, 277–287. [CrossRef]
235. Sarfo, P.; Frasz, T.; Das, A.; Young, C. Hydrometallurgical Recovery and Process Optimization of Rare Earth Fluorides from Recycled Magnets. *Minerals* **2020**, *10*, 340. [CrossRef]
236. Van Loy, S.; Onal, M.A.R.; Binnemans, K.; Van Gerven, T. Recovery of valuable metals from NdFeB magnets by mechanochemically assisted ferric sulfate leaching. *Hydrometallurgy* **2020**, *191*, 105154. [CrossRef]
237. Auerbach, R.; Bokelmann, K.; Stauber, R.; Gutfleisch, O.; Schnell, S.; Ratering, S. Critical raw materials—Advanced recycling technologies and processes: Recycling of rare earth metals out of end of life magnets by bioleaching with various bacteria as an example of an intelligent recycling strategy. *Miner. Eng.* **2019**, *134*, 104–117. [CrossRef]
238. Špadina, M.; Bohinc, K.; Zemb, T.; Dufreche, J.-F. A colloidal model of prediction of the extraction of rare earths assisted by acidic extractant. *Langmuir* **2019**, *35*, 57. [CrossRef] [PubMed]
239. Duval, M.; Arleth, L.; Zemb, T.; Dufreche, J.F. Predicting for thermodynamic instabilities in water/oil/surfactant microemulsions: A mesoscopic modelling approach. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 11. [CrossRef]
240. Duhamet, J.; Mohwald, H.; Pleines, M.; Zemb, T. Self-Regulated Ion Permeation through Extraction Membranes. *Langmuir* **2017**, *33*, 9873–9879. [CrossRef]
241. Spadina, M.; Bohinc, K.; Zemb, T.; Dufreche, J.F. Multicomponent Model for the Prediction of Nuclear Waste/Rare-Earth Extraction Processes. *Langmuir* **2018**, *34*, 10434–10447. [CrossRef] [PubMed]
242. Bouali, S.; Leybros, A.; Toquer, G.; Leydier, A.; Grandjean, A.; Zemb, T. Amidophosphonate ligands as cerium extractants in supercritical CO₂. *J. Supercrit. Fluids* **2019**, *149*, 64–69. [CrossRef]
243. Zemb, T.; Gabriel, J.-C.P. *Final Report Summary ERC 320915: REE-CYCLE (Rare Earth Element Recycling with Low Harmful Emissions)*; European Union: Brussels, Belgium, 2019.
244. Theisen, J.; Penisson, C.; Rey, J.; Zemb, T.; Duhamet, J.; Gabriel, J.C.P. Effects of porous media on extraction kinetics: Is the membrane really a limiting factor? *J. Membr. Sci.* **2019**, *586*, 318–325. [CrossRef]
245. Matsumiya, M.; Kondo, H.; Kurachi, A.; Tsunashima, K.; Kodama, S. Separation of Iron Group Metal and Recovery of Neodymium Metal by Electrodeposition in Ionic Liquids. *J. Jpn. Inst. Met.* **2011**, *75*, 607–612. [CrossRef]
246. Ishii, M.; Matsumiya, M.; Kawakami, S. Development of recycling process for rare earth magnets by electrodeposition using ionic liquids media. In *Molten Salts and Ionic Liquids 18*; Reichert, W.M., Mantz, R.A., Trulove, P.C., Ispas, A., Fox, D.M., Mizuhata, M., DeLong, H.C., Bund, A., Eds.; Electrochemical Soc Inc.: Pennington, NJ, USA, 2012; Volume 50, pp. 549–560.
247. Matsumiya, M.; Kikuchi, Y.; Yamada, T.; Kawakami, S. Extraction of rare earth ions by tri-n-butylphosphate/phosphonium ionic liquids and the feasibility of recovery by direct electrodeposition. *Sep. Purif. Technol.* **2014**, *130*, 91–101. [CrossRef]
248. Matsumiya, M. Electrodeposition of Rare Earth Metal in Ionic Liquids. In *Application of Ionic Liquids on Rare Earth Green Separation and Utilization*; Chen, J., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2016; pp. 117–153. [CrossRef]

249. Matsumiya, M.; Yamada, T.; Kikuchi, Y.; Kawakami, S. Removal of Iron and Boron by Solvent Extraction with Ionic Liquids and Recovery of Neodymium Metal by Direct Electrodeposition. *Solvent Extr. Ion. Exch.* **2016**, *34*, 522–534. [[CrossRef](#)]
250. Ota, H.; Matsumiya, M.; Sasaya, N.; Nishihata, K.; Tsunashima, K. Investigation of electrodeposition behavior for Nd(III) in P-2225 TFSA ionic liquid by EQCM methods with elevated temperatures. *Electrochim. Acta* **2016**, *222*, 20–26. [[CrossRef](#)]
251. Sasaya, N.; Matsumiya, M.; Murakami, S.; Nishihata, K.; Tsunashima, K. Investigation into applicability of EQCM methods at elevated temperature for ionic liquids. *Electrochim. Acta* **2016**, *194*, 304–309. [[CrossRef](#)]
252. Matsumiya, M. *Purification of Rare Earth Amide Salts by Hydrometallurgy and Electrodeposition of Rare Earth Metals Using Ionic Liquids*; Intech Europe: Rijeka, Croatia, 2017; pp. 213–234. [[CrossRef](#)]
253. Xu, X.; Sturm, S.; Zavasnik, J.; Rozman, K.Z. Electrodeposition of a Rare-Earth Iron Alloy from an Ionic-Liquid Electrolyte. *ChemElectroChem* **2019**, *6*, 2860–2869. [[CrossRef](#)]
254. Numata, H.; Akatsuka, H.; Matsuura, H. Optimization of a Molten Salt Electrolytic Bath Geometry for Rare Earth Metal Recovery using a Finite Element Method. *Z. Naturforsch. Sect. A-J. Phys. Sci.* **2013**, *68*, 48–58. [[CrossRef](#)]
255. Rayaprolu, S.; Chidambaram, D. Electrochemical Deposition of Terbium from Molten Salts. In *Emerging Materials and Processes for Energy Conversion and Storage*; Fukunaka, Y., Johnson, C.S., Vereecken, P.M., Deligianni, H., Nguyen, T.V., Eds.; Electrochemical Soc Inc.: Pennington, NJ, USA, 2014; Volume 58, pp. 51–66.
256. Fukumoto, M.; Sato, Y.; Hara, M. Recovery of Dy from a Mixture of Nd, Fe, B and Dy by Electrolysis in Molten LiCl. *Mater. Trans.* **2016**, *57*, 1327–1331. [[CrossRef](#)]
257. Kamimoto, Y.; Itoh, T.; Yoshimura, G.; Kuroda, K.; Hagio, T.; Ichino, R. Electrodeposition of rare-earth elements from neodymium magnets using molten salt electrolysis. *J. Mater. Cycles Waste* **2018**, *20*, 1918–1922. [[CrossRef](#)]
258. Ohl, J. Challenges in electrolysis of neodymium in chloride melts at 500 A degrees C. *J. Appl. Electrochem.* **2018**, *48*, 765–772. [[CrossRef](#)]
259. Watanabe, Y.; Norikawa, Y.; Yasuda, K.; Nohira, T. Electrochemical Dy-Alloying Behaviors of Inconel and Hastelloy in Molten LiF-CaF₂-DyF₃. *Mater. Trans.* **2019**, *60*, 379–385. [[CrossRef](#)]
260. Rai, V.; Liu, D.; Xia, D.; Jayaraman, Y.; Gabriel, J.-C.P. Electrochemical Approaches for the Recovery of Metals from Electronic Waste: A Critical Review. *Recycling* **2021**, *6*, 53. [[CrossRef](#)]
261. Kokoric, V.; Theisen, J.; Wilk, A.; Penisson, C.; Bernard, G.; Mizaikoff, B.; Gabriel, J.C.P. Determining the Partial Pressure of Volatile Components via Substrate-Integrated Hollow Waveguide Infrared Spectroscopy with Integrated Microfluidics. *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 4445–4451. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
262. Penisson, C.; Wilk, A.; Theisen, J.; Kokoric, V.; Mizaikoff, B.; Gabriel, J.-C.P. Water activity measurement of NaCl/H₂O mixtures via substrate-integrated hollow waveguide infrared spectroscopy with integrated microfluidics. In *Proceedings of the Nanotech 2018-The 20th annual Nanotech Conference, Anaheim, CA, USA, 13–16 May 2018*.
263. Helle, G.; Mariet, C.; Cote, G. Liquid-liquid extraction of uranium(VI) with Aliquat(R) 336 from HCl media in microfluidic devices: Combination of micro-unit operations and online ICP-MS determination. *Talanta* **2015**, *139*, 123–131. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]