

# RÉCUPÉRATION DE L'INDIUM DANS UN LIXIVIAT PRODUIT À PARTIR D'ÉCRANS À CRISTAUX LIQUIDES D'ORDINATEURS USAGÉS

Par  
Charlotte Fortin-Lecomte

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de  
Maître ès Sciences (M.Sc.)  
en sciences de l'eau

## Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Louis-César Pasquier Institut National de la Recherche Scientifique – Eau Terre Environnement
Examineur externe	Edouard Asselin Département de génie des matériaux Université de Colombie-Britannique
Directeur de recherche	Jean-François Blais Institut National de la Recherche Scientifique – Eau Terre Environnement
Codirectrice de recherche	Lucie Coudert Université du Québec en Abitibi- Témiscamingue – Institut de Recherche en Mines et Environnement



*« Science and everyday life cannot and should not be separated. »*

*Rosalind Franklin*



## REMERCIEMENTS

---

Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur, le professeur Jean-François Blais, pour m'avoir donnée l'opportunité de travailler dans son groupe de recherche. Merci pour tout le soutien que vous m'avez offert durant cette maîtrise, autant au niveau personnel que professionnel. Merci également pour votre disponibilité et les échanges que nous avons eu sur ce projet de recherche qui parfois a su se montrer si compliqué.

Je tiens également à remercier ma codirectrice, la professeure Lucie Coudert. Merci pour ton humanité et ta disponibilité. Également, merci de m'avoir supportée comme tu l'as fait, autant au laboratoire qu'au niveau personnel.

Je tiens à remercier le jury qui évaluera ce mémoire, particulièrement les professeurs Édouard Asselin et Louis-César Pasquier. Merci d'accorder du temps à l'évaluation du présent travail.

Un grand merci aux professionnels et professionnelles de recherche du groupe des Professeurs Blais et Pasquier. Je vous suis énormément reconnaissante pour votre support, votre sourire et tous les bons moments passés avec vous.

Merci à tous mes amis et amies de l'INRS et d'ailleurs, merci particulièrement pour votre amitié, votre support moral, toutes les sorties remonte-moral et tous les cafés passés en votre compagnie. Un merci tout spécial à mes amis et amies de « Thèsez-vous », sans qui ce mémoire n'aurait pas été écrit.

Merci à Max Recycle et Lanxess d'avoir accepté de fournir gracieusement les écrans LCD utilisés dans ce projet ainsi que la résine Lewatit VP OC 1026, respectivement. Merci également au CRSNG pour avoir financé ce projet.

Enfin, le dernier merci, mais non le moindre, merci à mon père et à ma mère de m'avoir soutenue dans ce projet de maîtrise depuis le début. Merci pour tout votre support et vos encouragements. C'est à vous que je dédie ce travail. Un merci tout spécial à mon klington, merci pour ton support et les nombreux échanges scientifiques que nous avons eu durant ce projet. Je pense à toi Adnen.



## RÉSUMÉ

---

Les déchets d'équipements électriques et électroniques (DEEE) contiennent plusieurs éléments critiques, dont l'un d'entre eux est notamment l'indium (In). Cet élément est également considéré comme un métal critique au Québec. Dans un contexte d'économie circulaire, la récupération de l'In à partir de sources secondaires telles que les écrans d'ordinateurs usagés est cruciale. En effet, l'In a une grande valeur économique, est faiblement disponible comme ressource primaire et est consommé de façon importante pour la production d'oxyde d'indium et d'étain (ITO pour « *Indium Tin Oxide* ») utilisé dans les écrans à cristaux liquides (LCD). Des travaux antérieurs ont permis de solubiliser, à l'échelle laboratoire, 99,5% de l'In présent dans des écrans LCD d'ordinateurs et de portables usagés par lixiviation chimique en présence d'acide sulfurique. Le présent projet vise à :

- 1) Comparer l'efficacité de la précipitation en présence de tripolyphosphate de sodium et de l'échange ionique pour la récupération sélective de l'In présent dans un effluent synthétique ayant une composition similaire à celle d'un lixiviat acide issu d'écrans LCD d'ordinateurs usagés, notamment en employant un lixiviat synthétique dont la matrice est une solution de  $H_2SO_4$ ;
- 2) Appliquer la technologie sélectionnée au premier objectif sur un lixiviat réel et l'optimiser afin d'obtenir une filière complète de récupération de l'In présent dans des écrans LCD d'ordinateurs usagés.

Pour le premier objectif, deux techniques ont été explorées, la précipitation sélective ainsi que l'échange ionique. Le développement d'une filière de récupération sélective de l'In est nécessaire, car cet élément est présent en faibles quantités dans le lixiviat, tandis que d'autres éléments tels que l'Al, le Ca, le Fe ou le K sont présents à des concentrations plus élevées. Dans les conditions optimales de précipitation avec le tripolyphosphate de sodium, l'agent de précipitation sélectionné, la récupération de l'In a atteint 69,9% et celle du Fe, 19,0%. Par contre, en ce qui a trait à l'échange ionique, après avoir évalué le potentiel de neuf résines, la résine la plus prometteuse s'est avérée être la résine Lewatit VP OC 1026 de Lanxess (Allemagne). Elle a permis de récupérer 97,9% de l'In présent dans le lixiviat et seulement 8,9% du Fe. Enfin, pour répondre au second objectif, le procédé de récupération sélective de l'In par échange ionique a été retenu. La résine utilisée est la résine Lewatit VP OC 1026. Les capacités utiles maximales de cette résine à 25 et 70 °C sont de 34,6 et 27,2 mg In/g résine, respectivement. Cette technique

a permis : i) de fixer  $76 \pm 14\%$  de l'In présent dans un lixiviat réel, ii) d'éluer  $75 \pm 6\%$  de l'In fixé sous forme de chlorures, iii) de diminuer la teneur en éléments interférents (e.g., Al, Ca, Fe), et iv) d'atteindre un facteur de concentration de quatre. Le taux de récupération de l'In obtenu après un cycle de fixation-élution est de 57%. La solution de chlorure d'In obtenue comme produit final a une teneur en chlorure d'In ( $\text{InCl}_3$ ) de 70%. La principale impureté est le chlorure de potassium (30%). La teneur en chlorure de Fe, une impureté ayant un comportement similaire à celui de l'indium envers la résine Lewatit VP OC 1026, est minimisée (0,2% de chlorure de Fe).

**Mots-clés:** Indium; Écrans LCD usagés; Mines urbaines; Procédé hydrométallurgique; Précipitation; Échange ionique; D2EHPA.

## ABSTRACT

---

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) contain several critical elements, including indium (In), that can be recovered. This element is also considered a critical metal in Québec. In the context of sustainable development and circular economy, indium recovery from secondary sources such as spent liquid crystal displays (LCD) panels from computers and laptops is of a crucial importance. Indeed, In has a high economic value, is scarcely available as a primary resource and has a significant consumption for the production of indium-tin oxide (ITO for « Indium Tin Oxide ») used in LCD panels. Previous works in our research group have shown that up to 99,5% of the In contained in LCD panels of computers and laptops can be successfully leached. The present project aims to:

- 1) Develop a process to selectively recover In present in a synthetic leachate ( $H_2SO_4$  matrix) of the acid leachate produced from LCD screens of spent computers using precipitation with sodium tripolyphosphate and ion exchange;
- 2) Optimize the most efficient process (identified in the first objective) on a real leachate to obtain a complete recovery process to selectively recover In from spent LCD screens.

For the first objective, two technologies were chosen: i) the selective precipitation and ii) ion exchange. It is necessary to develop a process to selectively recover In from acidic leachate produced from the leaching of spent LCD screens, because this element is present in low concentration in the leachate, while several elements such as Al, Ca, Fe and K are also present in variable concentrations. For the second objective, ion exchange was chosen to selectively recover the indium from this leachate. The chosen ion exchange resin is Lanxess (Germany) Lewatit VP OC 1026 resin. The maximum capacities of this resin at 25 and 70 °C are 34.6 et 27.2 mg In/g, respectively. In this process,  $76 \pm 14\%$  of the In were sorbed on the resin and  $75 \pm 6\%$  was then eluted, in its chloride form. A concentration factor of four was achieved and the concentration of other impurities such as Al, Ca and Fe was lowered. The recovery of In after a fixation-elution cycle was 57%. The indium chloride ( $InCl_3$ ) solution that was obtained has a concentration of 70%. The major impurity is potassium chloride (30%). The concentration of Fe, an impurity that has a behavior similar to In for the resin, is reduced (0.2% of Fe chloride in the eluate).

**Keywords :** Indium; LCD screens; Urban mining; Hydrometallurgical process; Selective recovery; Precipitation; Ion exchange; D2EHPA.



# TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	V
RÉSUMÉ.....	VII
ABSTRACT.....	IX
TABLE DES MATIÈRES .....	XI
LISTE DES FIGURES.....	XV
LISTE DES TABLEAUX .....	XVII
LISTE DES ÉQUATIONS .....	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS .....	XXI
1. INTRODUCTION .....	1
2. REVUE DE LITTÉRATURE .....	3
2.1 DÉCHETS D'ÉQUIPEMENTS ÉLECTRIQUE ET ÉLECTRONIQUE .....	3
2.1.1 <i>Classification des DEEE</i> .....	3
2.1.2 <i>Éléments d'intérêt présents dans les DEEE</i> .....	4
2.1.3 <i>Gestion actuelle des DEEE</i> .....	5
2.1.4 <i>Recyclage</i> .....	7
2.2 ÉCRANS LCD .....	9
2.2.1 <i>Composantes</i> .....	10
2.2.2 <i>ITO dans les écrans LCD</i> .....	12
2.3 GÉNÉRALITÉS SUR L'INDIUM .....	13
2.3.1 <i>Sources naturelles d'In</i> .....	13
2.3.2 <i>Propriétés chimiques et physiques</i> .....	13
2.3.3 <i>Utilisations</i> .....	14
2.3.4 <i>Toxicité de l'indium</i> .....	15
2.4 EXTRACTION DE L'INDIUM PRÉSENT DANS LES ÉCRANS LCD USAGÉS.....	15
2.4.1 <i>Prétraitement des DEEE</i> .....	16
2.4.2 <i>Récupération de l'indium par pyrométallurgie</i> .....	18
2.4.3 <i>Récupération de l'indium par hydrométallurgie</i> .....	20
2.4.4 <i>Biohydrométallurgie</i> .....	24
2.5 RÉCUPÉRATION SÉLECTIVE DE L'IN SOLUBILISÉ PAR DES PROCÉDÉS (BIO- )HYDROMÉTALLURGIQUES .....	26
2.5.1 <i>Précipitation</i> .....	26
2.5.2 <i>Extraction par solvant</i> .....	28
2.5.3 <i>Échange ionique</i> .....	32
2.5.4 <i>Autres technologies</i> .....	37
2.5.5 <i>Comparaison des différentes technologies</i> .....	39

<b>3. HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE.....</b>	<b>43</b>
3.1 HYPOTHÈSE DE RECHERCHE .....	43
3.2 OBJECTIFS .....	43
3.3 ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE.....	43
3.3.1 <i>Projet global</i> .....	43
3.3.2 <i>Présent projet de recherche</i> .....	44
<b>4. MÉTHODOLOGIE .....</b>	<b>45</b>
4.1 DÉMARCHE MÉTHODOLOGIQUE.....	45
4.2 PRÉPARATION DES SOLUTIONS SYNTHÉTIQUES.....	48
4.3 PRÉCIPITATION DE L'INDIUM AVEC LE TRIPOLYPHOSPHATE DE SODIUM .....	49
4.3.1 <i>Choix du meilleur ratio molaire en présence de métabisulfite de sodium</i> .....	50
4.3.2 <i>Essais cinétiques de réduction du fer par le métabisulfite de sodium</i> .....	50
4.3.3 <i>Choix du meilleur pH</i> .....	50
4.3.4 <i>Vérification du mécanisme réactionnel avec solutions synthétiques de fer et d'indium</i> ...	51
4.4 ESSAIS PRÉLIMINAIRES DE RÉCUPÉRATION DE L'INDIUM PAR L'ÉCHANGE IONIQUE .....	51
4.4.1 <i>Dépistage d'une résine échangeuse d'ions sélective à l'indium</i> .....	51
4.4.2 <i>Influence du pH sur la fixation de l'indium par la résine Lewatit VP OC 1026</i> .....	53
4.5 ÉCRANS LCD D'ORDINATEURS USAGÉS .....	53
4.5.1 <i>Collecte et préparation des échantillons d'écrans LCD usagés</i> .....	53
4.5.2 <i>Caractérisation granulométrique des échantillons déchiquetés</i> .....	55
4.5.3 <i>Composition chimique</i> .....	56
4.6 LIXIVIATION ACIDE DES ÉCRANS LCD .....	56
4.7 OPTIMISATION DE LA RÉCUPÉRATION DE L'INDIUM PAR ÉCHANGE IONIQUE AVEC LA RÉSINE LEWATIT VP OC 1026.....	59
4.7.1 <i>Essais de fixation</i> .....	60
4.7.2 <i>Essais de rinçage</i> .....	61
4.7.3 <i>Essais d'éluion</i> .....	62
4.8 PROCÉDÉ GLOBAL DE RÉCUPÉRATION DE L'INDIUM PAR ÉCHANGE IONIQUE .....	63
4.9 MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE .....	66
4.9.1 <i>Mesure du pH</i> .....	66
4.9.2 <i>Mesure du POR</i> .....	66
4.9.3 <i>Digestion totale des métaux</i> .....	66
4.9.4 <i>Détermination de la teneur en métaux par ICP-AES</i> .....	67
<b>5. RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>69</b>
5.1 CONCENTRATION DES LIXIVIATS SYNTHÉTIQUES .....	69
5.2 ESSAIS PRÉLIMINAIRES DE PRÉCIPITATION DE L'INDIUM AVEC LE TRIPOLYPHOSPHATE DE SODIUM.....	71
5.2.1 <i>Choix du meilleur ratio molaire STP/indium</i> .....	71

5.2.2	<i>Essai cinétique de réduction du fer par le métabisulfite de sodium</i> .....	74
5.2.3	<i>Choix du meilleur pH pour effectuer la réaction entre le tripolyphosphate de sodium et l'indium</i> .....	78
5.2.4	<i>Mécanisme réactionnel entre le tripolyphosphate de sodium et l'indium avec des solutions de fer et d'indium</i> .....	79
5.3	ESSAIS PRÉLIMINAIRES DE RÉCUPÉRATION DE L'INDIUM PAR ÉCHANGE IONIQUE .....	84
5.3.1	<i>Sélection d'une résine échangeuse d'ions sélective à l'indium</i> .....	84
5.3.2	<i>Évaluation de l'influence du pH sur la fixation par la résine Lewatit VP OC 1026</i> .....	91
5.4	PRODUCTION DES EFFLUENTS RÉELS ISSUS DES ÉCRANS LCD D'ORDINATEURS USAGÉS .....	93
5.4.1	<i>Caractérisation physique des écrans LCD d'ordinateurs usagés</i> .....	94
5.4.2	<i>Performances des essais de lixiviation acide des écrans LCD</i> .....	94
5.5	OPTIMISATION DE LA RÉCUPÉRATION DE L'INDIUM PAR ÉCHANGE IONIQUE AVEC LA RÉSINE LEWATIT VP OC 1026 .....	98
5.5.1	<i>Essais de fixation - cinétique</i> .....	99
5.5.2	<i>Capacité utile d'échange ionique de la résine</i> .....	102
5.5.3	<i>Essais de rinçage</i> .....	105
5.5.4	<i>Essais d'élution – choix du meilleur éluant</i> .....	106
5.5.5	<i>Essais d'élution – choix du ratio masse de résine Lewatit VP OC 1026/volume d'éluant</i> 109	
5.5.6	<i>Essais d'élution – cinétique d'élution</i> .....	112
5.6	ÉVALUATION DES PERFORMANCES GLOBALES DU PROCÉDÉ DE RÉCUPÉRATION DE L'INDIUM PAR ÉCHANGE IONIQUE .....	113
<b>6.</b>	<b>CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b> .....	<b>119</b>
6.1	CONCLUSIONS.....	119
6.2	PERSPECTIVES .....	120
<b>7.</b>	<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>123</b>
<b>ANNEXE I</b>	.....	<b>133</b>
<b>ANNEXE II</b>	.....	<b>134</b>
<b>ANNEXE III</b>	.....	<b>135</b>
<b>ANNEXE IV</b>	.....	<b>136</b>



## LISTE DES FIGURES

---

Figure 2.1	a) Écran LCD d'ordinateur; b) Panneau LCD provenant d'un ordinateur.....	11
Figure 2.2	Schéma d'un panneau LCD démantelé, adapté de Ma et Xu (2013) .....	11
Figure 2.3	Principales utilisations de l'indium (en pourcentage), adaptée de Gunn (2014).....	14
Figure 2.4	Écran LCD de télévision avec tubes fluorescents, tiré de Böni et Widmer (2011) .....	17
Figure 2.5	Représentation de la molécule de tripolyphosphate de sodium .....	27
Figure 2.6	Procédé schématisé de l'extraction par solvant, adapté de Hudson (1982).....	29
Figure 2.7	Classification des résines échangeuses d'ions selon leur groupement fonctionnel, adaptée de De Dardel (2015).....	33
Figure 2.8	Procédé schématisé de l'échange ionique pour la récupération sélective de l'indium a) Fixation; b) Éluion.....	34
Figure 2.9	Diagramme de solubilité de l'In en fonction du pH, tiré de Chou et Huang (2009) .....	38
Figure 4.1	Démarche méthodologique du projet .....	47
Figure 4.2	Groupements fonctionnels des différentes résines échangeuses d'ions testées a) Acide iminodiacétique ; b) Acide aminométhylphosphonique ; c) Acide sulfonique ; d) D2EHPA ; e) Acide Bis-(2,4,4-triméthylpentyl-) phosphinique .....	52
Figure 4.3	Écrans LCD avant démantèlement .....	54
Figure 4.4	Caractérisation granulométrique des panneaux LCD : a) Panneaux LCD déchiquetés ; b) Quartage des panneaux LCD déchiquetés ; c) Panneaux LCD déchiquetés et tamisés .....	56
Figure 4.5	Photo du montage utilisé pour la lixiviation acide .....	58
Figure 4.6	Essais de lixiviation des panneaux LCD : a) Panneaux LCD après lixiviation ; b) Lixiviat acide obtenu .....	58
Figure 4.7	Procédé global de récupération de l'indium par la résine Lewatit VP OC 1026 et conditions sélectionnées pour chaque étape .....	65
Figure 4.8	a) Broyage des écrans LCD ; b) Bloc digesteur pour digestion totale des échantillons solides .....	67
Figure 5.1	Diagramme de Pourbaix du Fe en milieu sulfates ( $2 \times 10^{-3}$ M en Fe(II) et en Fe(III), 1 M de sulfates), tiré de Gil <i>et al.</i> (1995) .....	75
Figure 5.2	Étude cinétique du potentiel de réduction du Fe ferrique pour différents ratios molaires de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}$ .....	77

Figure 5.3	Fixation (%) de différents éléments (Al, Ca, Fe, In et Y) par différentes résines échangeuses d'ions.....	87
Figure 5.4	Échange ionique avec une résine chélatante ayant un groupement fonctionnel acide iminodiacétique, tirée de Luqman (2012).....	89
Figure 5.5	Échange ionique du $\text{Co}^{2+}$ avec une résine chélatante imprégnée ayant un groupement fonctionnel D2EHPA, tirée de Luqman (2012).....	90
Figure 5.6	a) Structure du D2EHPA optimisée pour la DFT ; b) Distribution des HOMO du D2EHPA ; c) Distribution des LUMOs du D2EHPA, tirée de Entezari-Zarandi <i>et al.</i> (2020).....	91
Figure 5.7	Influence du pH sur la fixation (%) de différents éléments (Al, Ca, Fe, In et Sn) par la résine Lewatit VP OC 1026.....	92
Figure 5.8	Répartition granulométrique (%) des particules d'écrans LCD déchiquetés (n=3).....	94
Figure 5.9	Composé gélatineux présent dans le lixiviat réel.....	99
Figure 5.10	Étude cinétique de la fixation de l'In et du Fe par la résine Lewatit VP OC 1026 (2,5 g résine, 250 mL lixiviat réel, 150 rpm, 70 °C, 24 h, n = 3).....	101
Figure 5.11	Isothermes de Langmuir obtenues pour la fixation de l'In par la résine Lewatit VP OC 1026 à 25 et 70 °C (0,1-1 g résine, 100 mL lixiviat réel, 150 rpm, 25-70 °C, 24 h).....	104
Figure 5.12	Influence de la nature et de la concentration de l'éluant sur l'élution de l'In et du Fe de la résine Lewatit VP OC 1026 (0,5 g résine, 50 mL éluant - HCl ou $\text{H}_2\text{SO}_4$ 1-14 N, 150 rpm, 25 °C, 24 h).....	107
Figure 5.13	Influence du ratio masse de résine Lewatit VP OC 1026/volume éluant sur la récupération de l'In et du Fe lors de l'élution ( $8 \pm 2\%$ Fe fixé, $67 \pm 7\%$ In fixé, 0,15-1,5 g résine, 15 mL d'éluant, 30 rpm, 25 °C, 2 h).....	110
Figure 5.14	Influence de la cinétique d'élution de l'In (%) en fonction du ratio masse de résine Lewatit VP OC 1026/volume éluant (0,1-0,4-0,8 g résine, 10 mL éluant, 30 rpm, 25 °C, 15-30-60 min).....	112

## LISTE DES TABLEAUX

---

Tableau 2.1	Catégories de DEEE et quantités (Mt) générées à l'échelle mondiale en 2016 et en 2019, adaptés de Baldé <i>et al.</i> (2017) et Forti <i>et al.</i> (2020).....	4
Tableau 2.2	Procédés pyrométallurgiques de récupération de l'indium utilisant la réduction .....	19
Tableau 2.3	Procédés de lixiviation acide de l'indium en présence d'acide sulfurique .....	23
Tableau 2.4	Procédés de récupération de l'indium présent dans des lixiviats par extraction par solvant 31	
Tableau 2.5	Tableau récapitulatif des procédés effectuant la récupération de l'In par échange ionique avec groupement fonctionnel acide iminodiacétique .....	35
Tableau 2.6	Comparaison des trois techniques de récupération de l'In .....	41
Tableau 4.1	Caractéristiques techniques des résines échangeuses d'ions testées lors du dépistage	53
Tableau 4.2	Caractéristiques techniques des écrans LCD d'ordinateurs (n = 30).....	55
Tableau 5.1	Composition (mg/L) des lixiviats synthétiques préparés dans une matrice de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> dilué 70	
Tableau 5.2	Composition (mg/L) des solutions synthétiques de Fe et d'In utilisées .....	70
Tableau 5.3	Concentrations résiduelles (mg/L) et enlèvement (%) des éléments à différents ratios molaires STP/In (100 mL, pH 3, 20% excès Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , 15 min, 150 rpm) .....	72
Tableau 5.4	Influence du pH sur les concentrations (mg/L) et l'enlèvement (%) de l'In et du Fe par le tripolyphosphate de sodium (100 mL, pH 2,6-3,5, 6 h, 150 rpm, ratio molaire STP/In = 6/1) .....	78
Tableau 5.5	Concentrations résiduelles et enlèvement sous forme de complexes avec le STP ou avec l'ion hydroxyde (%) d'In et de Fe en fonction du pH et de la présence de STP sur des solutions synthétiques d'In et de Fe (100 mL, pH 2,6-3,0-3,5, 6 h, 150 rpm, ratio molaire STP/In = 6/1) .....	81
Tableau 5.6	Concentrations de divers éléments mesurées dans le lixiviat lors de la sélection de la résine échangeuse d'ions la plus appropriée (50 mL, 24 h, 150 rpm, 0,5 g de résine).....	86
Tableau 5.7	Teneur en éléments (mg/kg, base sèche) présents dans les écrans LCD déchiquetés avant et après lixiviation acide ainsi que l'efficacité de lixiviation (%) .....	95
Tableau 5.8	Composition (mg/L) du lixiviat acide obtenu lors de l'essai de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire (50% p/v - 2 kg de panneaux LCD déchiquetés, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 N, 1 500 rpm, 70 °C, 30 min, n = 3) .....	97

Tableau 5.9	Paramètres obtenus selon l'isotherme de Langmuir pour la fixation de l'In sur la résine Lewatit VP OC 1026 à 25 et 70 °C.....	105
Tableau 5.10	Constantes de stabilité obtenues pour l'In et le Fe en milieu sulfates et chlorures (adapté de Yang <i>et al</i> , 2014 .....	109
Tableau 5.11	Concentrations en Fe et en In (mg/L) présents dans l'éluat selon différents ratios masse de résine/volume d'éluant .....	111
Tableau 5.12	Efficacité de fixation (%) et d'élution (%) de la résine Lewatit VP OC 1026 pour l'In et les impuretés présentes dans les lixiviats acides (Fixation #1 : 3 g résine/300 mL de lixiviat réel, 100 rpm, 70 °C, 30 min, n = 4 ; Éluion: 1,6 g résine adsorbé/40 mL d'éluant – HCl à 1 M, 30 rpm , 25 °C, 2 h, n = 3).....	114
Tableau 5.13	Composition sous forme de chlorures (%) de l'éluat obtenu lors de l'évaluation des performances du procédé global de récupération de l'In par échange ionique .....	116
Tableau 5.14	Fixation des éléments (%) lors de l'étape de fixation #2 (Fixation : 1 g résine/100 mL de lixiviat réel, 100 rpm, 70 °C, 30 min, n = 3) .....	116

## LISTE DES ÉQUATIONS

---

Équation 1	$\text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{In}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	22
Équation 2	$\text{SnO} + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ .....	22
Équation 3	$\text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{HCl} \rightarrow 2 \text{InCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	22
Équation 4	$\text{In}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	22
Équation 5	$\text{In}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNO}_3 \rightarrow 2 \text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ .....	22
Équation 6	$3 \text{In}^{3+} + 2 \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 12 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NaIn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + 9 \text{Na}^+$ .....	27
Équation 7	$2 \text{In}^{3+} + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 10 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{In}_2\text{OHP}_3\text{O}_{10} \cdot 9 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{Na}^+ + \text{H}^+$ .....	71
Équation 8	$2 (\text{In}_2\text{OHP}_3\text{O}_{10} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}) + \text{Na}^+ + 2 \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NaIn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + \text{In}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O}$ .....	71
Équation 9	$\text{NaIn}_3(\text{P}_3\text{O}_{10})_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10} + 12 \text{H}^+ \leftrightarrow 3 \text{In}(\text{H}_2\text{P}_3\text{O}_{10})_2^{3-} + 21 \text{Na}^+ + 12 \text{H}_2\text{O}$ .....	73
Équation 10	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NaHSO}_3$ .....	74
Équation 11	$2 \text{NaHSO}_3 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 6 \text{FeO}$ .....	74
Équation 12	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}^+ \rightarrow 2 \text{NaHSO}_4 + 6 \text{FeO}$ .....	74
Équation 13	$q = (C_0 - C_e) \cdot (V/m)$ .....	103
Équation 14	$C_e/q = (1/q_{\text{max}}) \cdot C_e + (1/K_L q_{\text{max}})$ .....	103
Équation 15	$1/q = (1/q_{\text{max}}) + (1/K_L q_{\text{max}} C_e)$ .....	103
Équation 16	$R_L = 1/(1 + K_L \cdot C_0)$ .....	103
Équation 17	$1/q = 0,1832 (1/C_e) + 0,0289 (25 \text{ }^\circ\text{C})$ .....	104
Équation 18	$1/q = 0,3885 (1/C_e) + 0,0367 (70 \text{ }^\circ\text{C})$ .....	104



## LISTE DES ABRÉVIATIONS

---

<i>A. ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>
<i>A. thiooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
ARPE	Association pour le recyclage des produits électroniques
CRT	« <i>Cathode-Ray Tube</i> »
DEEE	Déchets d'équipements électriques et électroniques
DFT	Théorie de la fonctionnelle de la densité ou « <i>Density functional theory</i> »
DEL	Diodes électroluminescentes
D2EHPA	Acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique
EHEHPA	Acide 2-éthylhexyl 2-éthylhexylphosphonique
ETR	Éléments de terres rares
Fe <sup>2+</sup>	Fer ferreux
Fe <sup>3+</sup>	Fer ferrique
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Acide sulfurique
HCl	Acide chlorhydrique
HNO <sub>3</sub>	Acide nitrique
HOMOs	« <i>Highest occupied molecular orbitals</i> »
HPQ	Résine Reillex HPQ
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif
In	Indium
InCl <sub>3</sub>	Chlorure d'indium
IR 120	Résine Lewatit IR 120
IRC 748	Résine Lewatit IRC 748
ITO	« <i>Indium Tin Oxide</i> »
kt	Kilotonnes
LCD	Écrans à cristaux liquides ou « <i>Liquid Crystal Display</i> »
LQM	Limite de quantification de la méthode
LUMOs	« <i>Lowest unoccupied molecular orbitals</i> »
meq	Milliéquivalents
Mt	Millions de tonnes
MTS 9300	Résine Purolite MTS 9300
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Métabisulfite de sodium
n.d.	Non disponible

OCDE	Organisation de coopération et de développement économique
OS	Objectifs spécifiques
P	Pression
PEFVU	Produits électroniques en fin de vie utile
PEG	Polyéthylène glycol
POP	Polluants organiques persistants
POR	Potentiel d'oxydo-réduction
Ratio O/A	Ratio phase organique/phase aqueuse
Ratio S/L	Ratio solide/liquide
REP	Responsabilité élargie des producteurs
rpm	Rotations par minute
SP 112	Résine Lewatit SP 112
STP	Tripolyphosphate de sodium
t	Temps
T	Température
TBP	Phosphate de tributyle ou « <i>Tributyl phosphate</i> »
TP 207	Résine Lewatit TP 207
TP 260	Résine Lewatit TP 260
TP 272	Résine Lewatit TP 272
UE	Union Européenne
VP OC 1026	Résine Lewatit VP OC 1026
WEEE	« <i>Waste electrical and electronic equipment</i> »

# 1. INTRODUCTION

---

La société actuelle peut être qualifiée de société de consommation, notamment en ce qui a trait aux équipements électriques et électroniques. En effet, la population mondiale génère chaque année près de 30 à 50 millions de tonnes (Mt) de ces objets qui sont alors nommés « déchets d'équipements électrique et électronique » (DEEE) (Cucchiella *et al.*, 2015). Plusieurs avenues sont disponibles pour gérer ces DEEE à savoir, leur réutilisation, leur reconditionnement, leur recyclage, leur enfouissement, leur incinération ou encore les envois transfrontaliers (Chauhan *et al.*, 2018).

Le concept de « mines urbaines » a mené à définir un cadre de gestion des stocks de ressources anthropogéniques et des déchets (déchets de la construction, résidus de combustion, huiles usées, etc.) dans une optique de protection à long terme de l'environnement, de conservation des ressources et de gains économiques (Bonifazi et Cossu, 2013; Tunsu *et al.*, 2015). Ces matières peuvent être des sources importantes de ressources minérales, avec des teneurs en éléments souvent comparables ou dépassant ce qui est retrouvé naturellement (Cossu et Williams, 2015). Les DEEE sont considérés comme des « mines urbaines » puisqu'ils contiennent de nombreux métaux pouvant être recyclés, notamment des métaux critiques et stratégiques tels que l'indium (In), le cobalt (Co) ou le lithium (Li) ou des métaux précieux tels que l'or (Au) ou l'argent (Ag) (Liu *et al.*, 2012).

Les écrans à cristaux liquides (LCD pour « *Liquid Crystal Display* ») représentent une source secondaire d'intérêt pour l'In puisqu'ils contiennent des quantités intéressantes d'oxyde d'indium et d'étain (ITO pour « *Indium Tin Oxide* »). Dans une optique d'économie circulaire, le recyclage de ces écrans représente une avenue qui doit être explorée afin de limiter leur enfouissement ou leur incinération, ce qui entraîne des pertes d'In (Cucchiella *et al.*, 2015). Le présent projet s'inscrit dans le cadre du développement d'un procédé hydrométallurgique de recyclage des écrans LCD d'ordinateurs usagés. La première partie de ce procédé, optimisé lors de travaux antérieurs, consiste en une lixiviation chimique effectuée en présence d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) permettant de solubiliser 99,5% de l'In présent dans des écrans LCD d'ordinateurs et de portables usagés (Moutiy *et al.*, 2020). La seconde partie de ce procédé, qui fait l'objet du présent projet de recherche, vise la récupération sélective de l'In contenu dans le lixiviat acide. Cette étape permet d'obtenir une filière complète de récupération de l'In présent dans des écrans LCD usagés

Le présent document est séparé en six chapitres incluant la présente introduction (Chapitre 1). Le second chapitre présente un état de l'art sur la production et la gestion des DEEE, les procédés métallurgiques utilisés pour la récupération de l'In présent dans ceux-ci ainsi que les différentes technologies pouvant être utilisées afin de récupérer l'In solubilisé lors d'une lixiviation effectuée en milieu sulfurique. Le troisième chapitre fait état de l'hypothèse du projet, des objectifs ainsi que de l'originalité de celui-ci. Le quatrième chapitre traite de la méthodologie employée lors des essais de précipitation et d'échange ionique, de la préparation d'un volume important d'un lixiviat issu du procédé de lixiviation acide avec  $H_2SO_4$ , développé lors de travaux antérieurs ainsi que de l'optimisation et de la validation du procédé d'échange ionique permettant la récupération sélective de l'In à partir du lixiviat réel. Le cinquième chapitre discute les différents résultats obtenus. Enfin, le sixième chapitre présente les conclusions ainsi que les perspectives de ce projet.

## 2. REVUE DE LITTÉRATURE

---

### 2.1 Déchets d'équipements électrique et électronique

Les déchets d'équipements électrique et électronique (DEEE) représentent une proportion importante des déchets que l'être humain produit. « Les équipements électrique et électronique sont définis comme des objets dépendant d'un courant électrique ou d'un champ électromagnétique pour fonctionner. Ils comprennent également les équipements employés pour générer, transférer ou mesurer le courant électrique ainsi que le champ électromagnétique » (Union Européenne, 2002).

En 2019, il est estimé que 53,6 Mt de DEEE ont été générés dans le monde, ce qui correspond à 7,3 kg de DEEE produit par habitant par année. Environ 9 Mt (17,4%) de déchets ont été documentés et proprement recyclés. Néanmoins, le destin de 43,7 Mt de ces DEEE est inconnu. Il est hypothétisé que ces DEEE ont été jetés, échangés ou bien encore recyclés de façon informelle. En Amérique, ce sont 13,1 Mt de DEEE qui furent générées, la majorité en Amérique du Nord (7,7 Mt). De cette quantité, 757 kilotonnes (kt) proviennent du Canada. De plus, seulement 1,2 Mt des DEEE générés en Amérique ont été documentés et récupérés afin d'être recyclés de façon formelle (Forti *et al.*, 2020). Ces DEEE contiennent différents éléments pouvant être valorisés. Ainsi, ce flux de déchets représente une source secondaire d'intérêt pour de nombreux métaux. Les écrans LCD, considérés comme une source secondaire d'In, un métal critique (Reuter, 2013), sont discutés plus en détail à la [Section 2.2](#).

#### 2.1.1 Classification des DEEE

Selon le « Global E-waste Monitor » rédigé par l'Université des Nations Unies, les DEEE peuvent être répartis en six catégories. Elles sont présentées au [Tableau 2.1](#). L'édition 2020 de ce rapport permet de remarquer qu'il y a une augmentation croissante du taux de production des DEEE. Elle peut être expliquée par la courte durée de vie de ceux-ci ainsi que la faible disponibilité d'options de réparation. Il faut également noter qu'il y a une diminution de 1% de la masse produite entre 2014 et 2019 pour la catégorie « Écrans et moniteurs ». Elle peut être expliquée par le remplacement des écrans et moniteurs à tubes cathodiques (CRT pour « *Cathode-ray tube* ») par les écrans LCD, qui sont plus légers. Cela a pour effet de diminuer la masse totale générée pour cette catégorie. Par contre, il faut mentionner que le nombre d'écrans usagés a tout de même légèrement augmenté (Forti *et al.*, 2020).

**Tableau 2.1 Catégories de DEEE et quantités (Mt) générées à l'échelle mondiale en 2016 et en 2019, adaptés de Baldé *et al.* (2017) et Forti *et al.* (2020)**

<b>Catégorie</b>	<b>Quantité générée en 2016 (Mt)</b>	<b>Quantité générée en 2019 (Mt)</b>	<b>Exemples</b>
Équipements d'échange de température	7,6	10,8	Réfrigérateur, congélateur, climatiseur, thermopompe
Écrans et moniteurs	6,6	6,7	Télévision, ordinateur, ordinateur portable, tablette
Lampes	0,7	0,9	Lampe fluorescente compacte, diodes électroluminescentes (DEL)
Gros équipements	9,1	13,1	Machine à laver, sècheuse, four, panneau photovoltaïque
Petits équipements	16,8	17,4	Micro-ondes, équipement de ventilation
Petits équipements de technologies de l'information et de télécommunication	3,9	4,7	Cellulaire, imprimante

### 2.1.2 Éléments d'intérêt présents dans les DEEE

La composition des DEEE peut être répartie ainsi : 40% de métaux, 30% de plastiques et 30% d'oxydes réfractaires. La composition moyenne de la fraction métallique des DEEE est la suivante : Cu (20%), Fe (8%), Sn (4%), Ni (2%), Pb (2%), Zn (1%), Ag (0,2%), Au (0,1%) et Pd (0,005%) (Sum, 1991).

Selon Forti *et al.* (2020), les DEEE peuvent contenir jusqu'à 70 éléments du tableau périodique, incluant ceux mentionnés précédemment. De façon générale, ces métaux peuvent être qualifiés d'usuels (e.g. Al, Cu, Fe, Sn), de précieux (e.g. Au, Ag, Pd, Pt) ou encore de dangereux (e.g. Cd, Cr, Hg, Pb) (Chauhan *et al.*, 2018). Il est aussi possible d'y retrouver trois métaux considérés comme critiques au Québec et au Canada, l'In, le Cu et le Ga, alors que l'Ag est aussi considéré comme un métal critique au Canada (Gouvernement du Canada, 2019). Au niveau du Québec, les minéraux critiques sont des minéraux « qui revêtent aujourd'hui une importance économique pour des secteurs clés de notre économie, qui présentent un risque élevé en matière d'approvisionnement et qui n'ont pas de substituts offerts commercialement ». Ils comprennent le Sb, le Bi, le Cd, le Ce, le Cu, le Sn, le Ga, l'In, le Te et le Zn (Gouvernement du Québec, 2020).

Les composantes plastiques typiques des DEEE comprennent le polyéthylène, le polypropylène, les polyesters, les polycarbonates et les phénolformaldéhydes. Les oxydes réfractaires qu'ils peuvent contenir sont la silice, l'alumine ainsi que des oxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux (Sum, 1991). Ils peuvent également contenir des produits chimiques tels que les chlorofluorocarbones et des retardateurs de flammes (Forti *et al.*, 2020). La composition des DEEE dépend fortement du type de DEEE, ainsi que de l'âge des équipements. Les plus vieux équipements contiennent une plus grande concentration de métaux d'intérêt, mais ils contiennent également une plus forte concentration de substances dangereuses (Gramatyka *et al.*, 2007).

### **2.1.3 Gestion actuelle des DEEE**

Plusieurs directives et règlements régissent la mise en marché des équipements électrique et électronique, ainsi que la gestion des DEEE. Certaines d'entre elles seront présentées dans la présente section. La convention de Bâle a été mise en œuvre en 1992. C'est un traité multilatéral qui vise à supprimer les échanges, entre les pays, de matières dangereuses qui sont néfastes pour la société et l'environnement. Elle affirme que ces substances ne doivent pas être échangées librement comme des marchandises ordinaires. Elle établit un procédé d'avis écrit et d'approbation pour tous les mouvements transfrontaliers de ces déchets dangereux (Forti *et al.*, 2020). En 2001, l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE) a produit le document, « Extended Producer Responsibility - A Guidance Manual for Governments ». Ce document pose les bases de la responsabilité élargie des producteurs (REP) à l'effet que la responsabilité d'un producteur pour un produit s'étend à l'étape de post-consommation du cycle de vie de ce produit. La REP déplace la responsabilité de gestion des équipements électrique et électronique vers les producteurs et non vers les municipalités. Il fournit des mesures incitatives aux producteurs afin qu'ils prennent en compte l'environnement dans la conception de leurs produits (Román, 2012). En effet, étant responsables de leurs produits en fin de vie, les producteurs vont vouloir minimiser les coûts associés en effectuant des modifications en amont (Tanskanen, 2013). La directive de l'Union Européenne (UE) sur la « Restriction of Hazardous Substances » interdit de mettre en marché dans l'UE de nouveaux équipements électrique et électronique avec des niveaux supérieurs à ceux établis pour le plomb, le cadmium, le mercure, le chrome hexavalent, ainsi que les biphényles polybromés ou les diphényles éthers polybromés (Union Européenne, 2002). Enfin, la directive de l'UE sur les DEEE vise à implanter le concept de REP tel qu'introduit par l'OCDE (Román, 2012). Ces différents documents ont une

influence sur la gestion des DEEE. Actuellement, cette gestion peut être faite selon plusieurs procédés : i) la réutilisation, ii) le recyclage, iii) l'enfouissement, iv) l'incinération ou v) les envois transfrontaliers (Chauhan *et al.*, 2018).

La réutilisation comprend la mise à niveau, la revente, la réparation, le reconditionnement et le remanufacturage. Elle vise à diminuer le volume de DEEE (Chauhan *et al.*, 2018). Le recyclage, qui fait l'objet du présent projet de recherche, est présenté en détail à la [Section 2.1.4](#).

L'enfouissement est un mode de gestion fréquemment employé (Ongondo *et al.*, 2011). Par exemple, selon Kumar et Holuszko (2016), sur une quantité de 725 kt de DEEE produits au Canada, 140 kt de ceux-ci ont été envoyés à l'enfouissement. Cependant, ce mode de gestion entraîne plusieurs problématiques. Par exemple, les métaux lourds peuvent être lixiviés et transportés dans l'eau souterraine suite à l'enfouissement des DEEE (Kaya, 2016). Les polluants organiques persistants (POP) peuvent également être lixiviés. Les métaux lourds et les POP peuvent ainsi se retrouver dans l'environnement et entrer dans la chaîne alimentaire, entraînant des effets aigus et chroniques sur la santé (Chauhan *et al.*, 2018). Il est également possible que les chlorofluorocarbures présents dans les DEEE enfouis s'évaporent (Román, 2012).

Lors de l'incinération, en combinant les métaux lourds avec les halogènes présents dans la fraction plastique des DEEE, il peut y avoir formation d'halogénures métalliques volatils. Ces composés sont aussi en mesure de catalyser la formation de dioxines et de furannes (Gramatyka *et al.*, 2007). Les dioxines et furannes générés comme les dibenzo-para-dioxine et benzofuranne polybromés peuvent être nocifs pour la santé humaine (Chauhan *et al.*, 2018; Ma *et al.*, 2016). En milieu rural, les DEEE présents dans les déchets municipaux peuvent être brûlés afin de diminuer le volume de déchets devant être enfouis. L'incinération est donc jumelée à l'enfouissement. Cette incinération a pour effet d'augmenter la mobilité des métaux lourds, car ils sont libérés de la matrice plastique qui les recouvre. Lors de l'incinération, les métaux sont ainsi en mesure d'être relargués dans l'atmosphère, alors qu'ils n'étaient pas biodisponibles lors de l'enfouissement (Chauhan *et al.*, 2018).

Les envois transfrontaliers des équipements électrique et électronique usagés des pays développés vers des pays en voie de développement peuvent entraîner des bénéfices sociaux, économiques et environnementaux tels que fournir des ordinateurs aux pays en voie de développement (Kolias *et al.*, 2014). Néanmoins, plusieurs des exportations faites sont plutôt associées au recyclage informel (Williams *et al.*, 2008) et les pratiques d'élimination adoptées sont dangereuses pour l'environnement et non sécuritaires pour les travailleurs et les travailleuses (Kolias *et al.*, 2014). Ces envois se font dans des pays tels que la Chine où les coûts

de main-d'œuvre sont plus faibles et où les lois environnementales ainsi que celles du travail sont moins contraignantes que dans les pays où les DEEE ont été générés (Li *et al.*, 2006). À titre d'exemple, en 2005, les États-Unis ont envoyé en Asie 80% des DEEE qu'ils avaient récupérés afin de les recycler (Hicks *et al.*, 2005).

#### **2.1.4 Recyclage**

Un des modes de gestion des DEEE à privilégier pour le développement durable de notre société est le recyclage. Les DEEE sont surnommés « mines urbaines », puisqu'ils représentent une source secondaire d'intérêt pour de nombreux métaux tels que l'Au, l'Ag et l'In (Adhikari *et al.*, 2012). Bien que le contenu en métaux précieux dans les équipements électroniques soit peu élevé, prise collectivement, la quantité en métaux précieux dans les DEEE est de 20 à 40 fois plus élevée que celle retrouvée dans les gisements primaires (Chauhan *et al.*, 2018). Dans les DEEE, c'est la carte de circuits imprimés qui contient la plus grande proportion de métaux (Deveci *et al.*, 2010). Comparativement à la production primaire de métaux, leur recyclage à partir des DEEE présente plusieurs avantages tels qu'une plus faible consommation d'énergie et une génération moindre de déchets secondaires (Zhang et Xu, 2016). Le recyclage permettrait d'économiser jusqu'à 20 fois l'énergie nécessaire pour produire certains métaux à partir de l'exploitation minière (Gouvernement du Canada, 2019). Le recyclage ne peut pas entièrement remplacer l'extraction primaire des métaux. Toutefois, il peut éviter une exploitation minière excessive des ressources primaires pour répondre aux besoins grandissants de la population, en servant de sources complémentaires (Tunsu *et al.*, 2015). En ce qui concerne les coûts associés, au Canada, le recyclage permet aux municipalités d'économiser environ quatre fois le coût associé à l'enfouissement (Kumar et Holuszko, 2016).

Afin d'effectuer le recyclage des DEEE, plusieurs étapes sont requises. La première d'entre elles est le prétraitement. Les compagnies de recyclage effectuent d'abord une séparation des différentes fractions contenues dans ceux-ci. Une fois cette étape réalisée, ces compagnies vendent les fractions, séparées par types, à d'autres entreprises qui vont faire le recyclage final et ensuite vendre les fractions purifiées ayant une valeur économique (Tanskanen, 2013). Tel que présenté par Cui et Forssberg (2003), le recyclage des DEEE peut être subdivisé en trois étapes :

- Étape 1 - Démantèlement et tri : le démantèlement est sélectif et vise à isoler les composantes dangereuses ou précieuses pour leur faire subir ultérieurement des traitements spécifiques;

- Étape 2 - Préparation des matériels : la préparation a pour objectif de préparer les matériels pour le raffinage. Elle est effectuée en utilisant des procédés mécaniques et/ou métallurgiques;
- Étape 3 - Raffinage : le raffinage permet le retour des matériels recyclés dans le cycle de production.

Au Canada, la REP est sous la responsabilité d'organisations collectives de responsabilité des producteurs fondées par les producteurs et financées par les écofraîs. La protection environnementale, qui inclut la gestion du recyclage, est gérée par les provinces (Hickle, 2013). Il peut donc y avoir des disparités entre les provinces quant à la gestion et le recyclage des DEEE. Les programmes de recyclage sont complexes. Par exemple, ce ne sont pas tous les lieux de dépôts qui acceptent les mêmes types de DEEE. Il y a aussi un coût, en temps et en argent, associé au transport de ces matières résiduelles sur de longues distances. De surcroît, les nouvelles technologies employées en électronique font en sorte que les produits sont plus petits et complexes. Cela a une incidence sur le démantèlement et le tri manuel (Kumar et Holuszko, 2016).

L'Association pour le recyclage des produits électroniques (ARPE), un organisme à but non lucratif, gère un programme pancanadien de collecte et de recyclage de produits électroniques en fin de vie utile (PEFVU). Cette gestion est effectuée dans neuf provinces via des programmes réglementés de recyclage de ces produits. Tel que mentionné dans la « Norme de recyclage des produits électroniques », l'organisme ne collabore qu'avec des recycleurs certifiés par le Bureau de qualification des recycleurs. Cette norme a été établie en 2004 par l'industrie des produits électroniques. En date de 2019, l'organisme a permis le détournement d'un million de tonnes de déchets électroniques des sites d'enfouissement. Les activités de l'ARPE-Québec ont débuté en 2012. Pour l'année 2019, l'organisme indique qu'il a recueilli 20 153 t de PEFVU. De ce nombre, 18 602 t ont été recyclées et 1 551 t ont été recueillies pour le réemploi. Il est intéressant de noter que le coût du programme de ARPE-Québec est de 1 208 \$/t de déchets électroniques. Ces frais comprennent notamment la collecte, le transport ainsi que les communications de l'organisme (ARPE-Québec, 2019).

Le recyclage des DEEE peut être effectué de façon formelle ou informelle. Le recyclage est dit formel lorsqu'il est effectué dans des installations conçues pour l'extraction responsable des matières et que les conditions de travail y sont sécuritaires. Par contre, ce type de recyclage n'est pas pratiqué de manière importante, car les coûts associés aux installations et aux équipements

sont élevés (Chauhan *et al.*, 2018). L'approvisionnement en DEEE est difficile pour les compagnies de recyclage formelles. Ainsi, elles peuvent avoir des difficultés à maintenir leurs opérations (Ongondo *et al.*, 2011). À titre d'exemple, E-Parisara (Inde), est une entreprise de recyclage formel qui recycle environ une tonne de DEEE par jour (Johri, 2008). L'entreprise achète les déchets électroniques de plusieurs compagnies ayant des installations en Inde telles qu'IBM, Hewlett Packard, Intel et Motorola. Elle traite ensuite ces déchets dans ses installations de traitement (Begum, 2013).

Le recyclage informel, quant à lui, est non réglementé, non enregistré, illégal et est hors de portée des autorités (Chauhan *et al.*, 2018). Dans les pays en voie de développement tels que la Chine, les déchets sont plutôt vus comme une source de revenus potentiels. Il y a aussi un manque de connaissances sur les dangers potentiels présentés par une gestion inadéquate des DEEE chez les consommateurs ainsi que chez les entreprises de collecte et de recyclage (Hicks *et al.*, 2005). En effet, ce type de recyclage entraîne des problèmes sévères de santé chez les travailleurs qui les manipulent, mais également chez les enfants qui vivent, travaillent ou jouent à proximité de telles activités (Forti *et al.*, 2020). Actuellement, la majorité des DEEE est traitée par le secteur informel (Li *et al.*, 2006). Des parcs à déchets électroniques sont retrouvés en Inde (Bengaluru et Delhi), au Nigéria (Lagos), en Chine (Guiyu et Taizhou), au Ghana (Accra et Agbogbloshie), en Thaïlande, aux Philippines et au Vietnam. Une contamination de l'air, du sol et de l'eau est observée dans ces régions (Chauhan *et al.*, 2018).

Dans le cadre de ce projet de recherche, ce sont les panneaux LCD provenant d'écrans d'ordinateurs usagés qui vont être étudiés afin de favoriser leur recyclage formel en développant une filière de traitement responsable, limitant les étapes de traitement et par conséquent les coûts d'opération. L'intérêt de recycler plus spécifiquement les panneaux LCD est qu'ils contiennent de l'ITO, un oxyde contenant de l'In, un métal critique fortement recherché.

## **2.2 Écrans LCD**

Les écrans à CRT ont été utilisés durant plus de sept décennies. La technologie de ces écrans est mature, fiable, économique et a une longue durée de vie. Par contre, les CRT présentent un danger pour l'environnement s'ils ne sont pas disposés de façon adéquate, car ils contiennent du verre de plomb, considéré comme toxique (Singh *et al.*, 2016; Tian et Wu, 2016). Aujourd'hui, les écrans LCD se sont substitués aux CRT (Cucchiella *et al.*, 2015). Ils ont une durée vie de trois à huit ans (Ma et Xu, 2013). Les écrans LCD d'ordinateurs font partie d'un ensemble plus important nommé les moniteurs LCD qui comprennent les écrans d'ordinateur,

ainsi que les différents dispositifs qui utilisent un affichage LCD. La fabrication de panneaux LCD pour les dispositifs d'affichage tels que les télévisions et les écrans de cellulaires ne se fait que dans quatre pays, soient la Corée, le Japon, Taiwan et la Chine (Kim et Kim, 2018). Depuis 2010, plus de 200 millions de télévisions LCD sont vendues en moyenne chaque année à travers le monde. Une quantité similaire de tablettes et d'ordinateurs portables a également été vendue. Pour cette raison, les panneaux LCD d'appareils en fin de vie représentent une proportion importante des DEEE générés (Zhang *et al.*, 2015).

Le procédé de recyclage des CRT est reconnu comme étant économiquement durable et n'entraînant pas de problèmes environnementaux (Cucchiella *et al.*, 2015). En ce qui concerne les écrans LCD, l'élément le plus important qui peut être valorisé lors des étapes de recyclage est l'In (Cucchiella *et al.*, 2015). L'In se trouve dans l'ITO contenu dans le panneau LCD de ces écrans. Le contenu en In dans cette source secondaire que sont les écrans LCD est d'environ 0,02% (p/p), ce qui est plus élevé que dans les dépôts naturels d'In (Chen *et al.*, 2017). Cependant, actuellement, l'In provenant des écrans LCD est peu intéressant économiquement parlant, car les coûts de traitement et de raffinage sont supérieurs à la valeur du métal. L'extraction de l'In à partir de PEFVU, comme les écrans LCD usagés, est amenée à devenir économiquement viable si la valeur de l'In à la bourse est suffisamment élevée ou si de nouvelles technologies de traitement/raffinage moins dispendieuses sont rendues disponibles (Reuter, 2013). Pour l'In, c'est sous sa forme métallique qu'il est disponible sur le marché. À titre d'exemple, en 2018, l'In se vendait à un prix annuel moyen de 375 \$/kg, avec une pureté minimale de 99,99% (US Geological Survey, 2020). Deux autres sources secondaires potentielles d'In sont les déchets de cibles d'ITO, ainsi que les eaux usées du procédé de gravure de l'ITO (Liu *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2015). En date de 2011, le taux de recyclage de l'In à partir des écrans LCD en fin de vie était inférieur à 1% (Graedel *et al.*, 2011). Ce faible taux peut être partiellement dû au manque d'infrastructures pour la collecte des produits en fin d'usage (Blazy et Jdid, 2009).

### 2.2.1 Composantes

La [Figure 2.1](#) montre un écran LCD d'ordinateur et plus spécifiquement, la partie de l'écran auquel s'intéresse ce projet de recherche, à savoir le panneau LCD. Le panneau LCD est composé d'une couche de cristaux liquides se trouvant entre deux substrats de verre sur lesquels un film d'ITO est déposé. Les différentes composantes du panneau LCD sont représentées par un schéma présenté à la [Figure 2.2](#). Un cadre métallique à base de Zn, de Fe ou d'Al est

habituellement retrouvé à l'extérieur du substrat de verre et du module de rétroéclairage afin d'en protéger la structure (Li *et al.*, 2009; Ma et Xu, 2013).

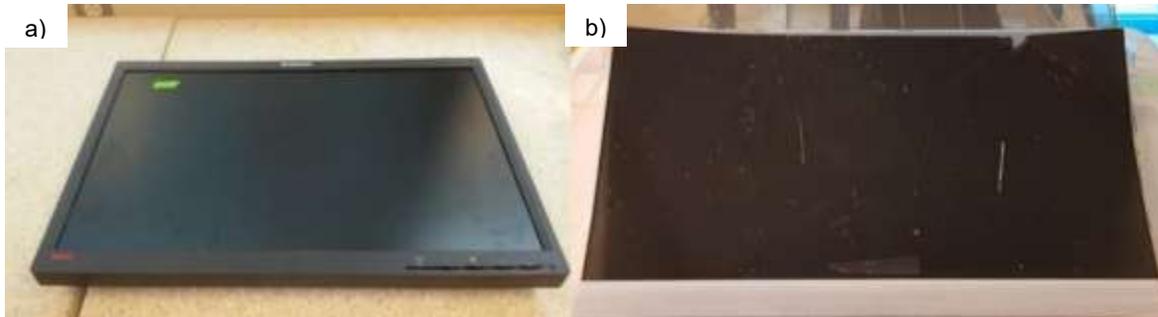


Figure 2.1 a) Écran LCD d'ordinateur; b) Panneau LCD provenant d'un ordinateur

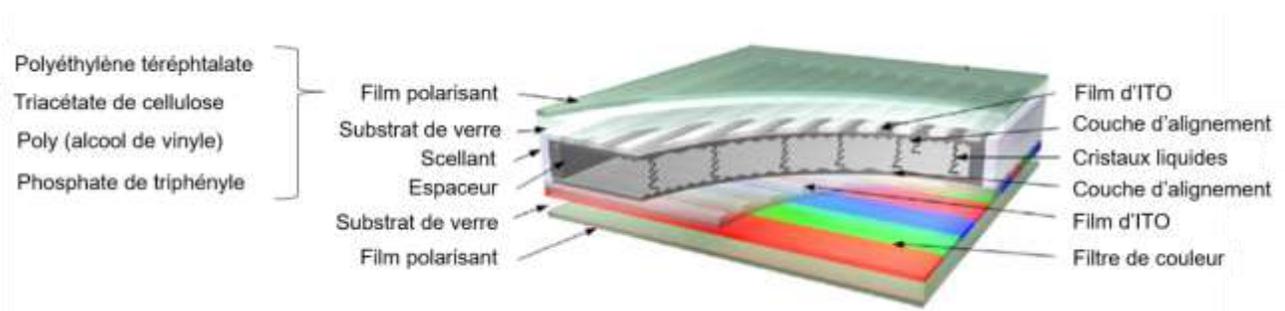


Figure 2.2 Schéma d'un panneau LCD démantelé, adapté de Ma et Xu (2013)

L'épaisseur de la couche de cristaux liquides est d'environ 5  $\mu\text{m}$ . Les cristaux liquides qui sont sur le marché sont composés d'un mélange de 10 à 20 composés organiques qui ne diffèrent que par le nombre d'atomes de carbone contenus dans leur chaîne latérale alkyle ou alcoxy. À titre d'exemple, les cristaux liquides contiennent des phénylcyclohexanes, des alkylbenzènes et des cyclohexylbenzènes substitués (Kopacek, 2010; Tsydenova et Bengtsson, 2011).

Dans les modèles plus anciens d'écrans LCD, des lampes fluorescentes à cathode creuse étaient utilisées. Ces lampes contiennent du mercure (Zhang *et al.*, 2015). Le mercure ionisé électriquement génère des rayons ultra-violet qui sont convertis en lumière visible par la couche fluorescente du panneau LCD. Afin d'éviter d'employer ces lampes à base de mercure, ce sont maintenant des DEL qui sont utilisées (Böni et Widmer, 2011). Ces deux types de lampes peuvent contenir des éléments de terres rares (ETR) (Binnemans *et al.*, 2013). Enfin, le film polarisant

contient du triacétate de cellulose, de l'alcool polyvinylique, du triphénylphosphate et du polyéthylène téréphtalate (Chen *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2015a; Ma et Xu, 2013).

La lumière passe à travers une épaisseur de filtre coloré, composante essentielle pour obtenir des images colorées. Ce filtre, contenant des pixels rouges, verts et bleus, doit être le plus lisse possible afin d'obtenir une pureté maximale des couleurs. Le filtre de couleurs est habituellement composé de polymères organiques ou inorganiques avec des pigments tels que la dianthraquinone (pour les pixels rouges) ou la phtalocyanine de cuivre (pour les pixels verts ou bleus). Ce filtre coloré est d'une épaisseur comprise entre 0,7 et 2,5  $\mu\text{m}$ . Une composante nommée « matrice noire », servant à éviter les pertes lumineuses, est également présente. La matrice noire est habituellement composée de chrome, d'oxyde de chrome ou de résines noires (Kopacek, 2010).

### **2.2.2 ITO dans les écrans LCD**

L'oxyde d'In ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) est transparent à la lumière visible, réfléchit la chaleur et est un bon conducteur électrique (Gunn, 2014). L'ITO, un alliage composé à 90% d' $\text{In}_2\text{O}_3$  et de 10% de  $\text{SnO}_2$ , est un semi-conducteur de type n (Gunn, 2014; Kim *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2015). Selon Gunn (2014), l'ajout de 10% de  $\text{SnO}_2$  au  $\text{In}_2\text{O}_3$ , ce qui permet de former l'ITO, permet d'augmenter les propriétés de réflexion de la chaleur et de conductivité électrique, et ce, sans affecter de façon importante la transparence. La production de l'ITO débute avec de l'In métallique qui est employé pour synthétiser la poudre d' $\text{In}_2\text{O}_3$ . L' $\text{In}_2\text{O}_3$  et le  $\text{SnO}_2$  sont mélangés et pressés (ou frittés) pour former des cibles de pulvérisation d'ITO (Bomhard, 2016). Actuellement, des recherches sont réalisées sur des substituts possibles à l'ITO. Pour les écrans LCD, une substitution possible est le remplacement de l'ITO par un oxyde d'antimoine et d'étain (US Geological Survey, 2020).

Dans les écrans LCD, les films d'ITO, d'une épaisseur d'environ 125 nm, sont fabriqués en pulvérisant sur un substrat de verre une couche d'ITO. Cette couche d'ITO joue le rôle d'anode en laissant passer la lumière (Blazy et Jdid, 2009). Ce processus de pulvérisation de l'ITO comme film mince est inefficace, car plus de 70% du matériel des cibles d'ITO n'est pas déposé sur le verre et reste sur les parois de la chambre où a lieu le processus (Gunn, 2014). Il est intéressant de noter que les compagnies qui produisent l'ITO en font également le recyclage. Ce recyclage se fait surtout dans les usines où se déroulent le procédé de pulvérisation magnétron de l'ITO (Ciacci *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2015). La quantité d'ITO dans les panneaux LCD peut varier selon le fabricant et les modèles d'écrans (Yang *et al.*, 2013). Selon Rocchetti *et al.* (2015), l'In est présent à des teneurs allant de 100 à 400 mg/kg dans les panneaux LCD.

## 2.3 Généralités sur l'indium

### 2.3.1 Sources naturelles d'In

Près de 50 à 200 µg In/kg se trouvent naturellement dans la croûte terrestre (Alfantazi et Moskalyk, 2003). Les principaux dépôts d'In sont les dépôts de sulfures de métaux usuels ainsi que ceux faisant partie du groupe Zn-Pb-Cu, comme la ceinture pyriteuse ibérique (en Espagne et au Portugal) (Gunn, 2014). L'In est souvent associé à des minéraux contenant du Zn, du Cu, du Pb ou du Sn tels que la sphalérite (ZnS), car il y a remplacement du Zn par le couple (Cu, In) dans la structure du minéral. De la même manière, il est possible de retrouver l'In dans la chalcopirite (CuFeS<sub>2</sub>), mais cette fois c'est le Fe<sup>3+</sup> qui est remplacé par le couple (Cu,In) (Blazy et Jdid, 2009). Les gisements primaires contiennent de 20 à 350 mg In/kg (Ciacci *et al.*, 2018; Werner *et al.*, 2017). Les plus grandes réserves d'In se trouvent au Canada, à savoir les gisements de Kidd Creek en Ontario (dépôt faisant partie du groupe Zn-Pb-Cu) et ceux de Mount Pleasant et Brunswick au Nouveau-Brunswick (Blazy et Jdid, 2009; Gunn, 2014; Jorgenson et George, 2004). Pour des raisons économiques, l'In n'est pas produit comme élément d'intérêt à partir de sources primaires, mais plutôt comme sous-produit de gisements de Zn ou de Cu (Ciacci *et al.*, 2018). De ce fait, son approvisionnement est en fonction des besoins et des marchés des métaux usuels auquel il est associé. En date de 2014, la demande globale annuelle en In était de l'ordre de 600 à 800 t. Il faut également noter qu'une augmentation de cette demande annuelle de l'ordre de 5 à 10% est observée depuis (Ciacci *et al.*, 2018). Les principaux pays producteurs d'In sont la Chine (40%), la Corée (32%), le Japon (10%) et le Canada (8%) (US Geological Survey, 2020).

### 2.3.2 Propriétés chimiques et physiques

L'In, de numéro atomique 49, a été découvert en 1863 par deux chimistes allemands, Ferdinand Reich et Hyeronimus Theodor Richter. C'est un métal post-transition de masse atomique de 114,82 g/mol appartenant à la 13<sup>e</sup> famille du groupe D du tableau périodique. Deux isotopes de l'In existent dans la nature à savoir, l'In-115 (abondance : 96%) et l'In-113 (abondance : 4%). Bien que l'In possède deux états d'oxydation (+1 et +3), il est plus fréquemment rencontré dans la nature sous sa forme trivalente (Alfantazi et Moskalyk, 2003; Blazy et Jdid, 2009; Brandão *et al.*, 2020). L'indium est un élément chalcophile, c'est-à-dire qu'il a des affinités pour le soufre (Blazy et Jdid, 2009). Il possède un rayon covalent et un rayon ionique trivalent de 1,4 Å et 0,81 Å, respectivement. Il possède un point de fusion de 156 °C et

un point d'ébullition de 2 100 °C. L'In est un métal ductile et malléable et ce, même à des températures extrêmes atteignant -273 °C, le zéro absolu (Gunn, 2014). Il peut ainsi être soumis à des déformations presque illimitées. Lorsqu'il est présent dans un alliage, il en améliore la force, la dureté ainsi que la résistance à la corrosion (Alfantazi et Moskalyk, 2003).

### 2.3.3 Utilisations

Les principales utilisations de l'In selon Gunn (2014) sont présentées à la [Figure 2.3](#). La production d'ITO est la principale utilisation de l'In (56%). Cet ITO est utilisé dans une variété d'écrans plats, les plus communs étant les écrans LCD (US Geological Survey, 2020). Les principaux semi-conducteurs à base d'In (3%) sont InSb, InAs, InP ainsi que l'oxyde et le sulfure d'In (Blazy et Jdid, 2009).

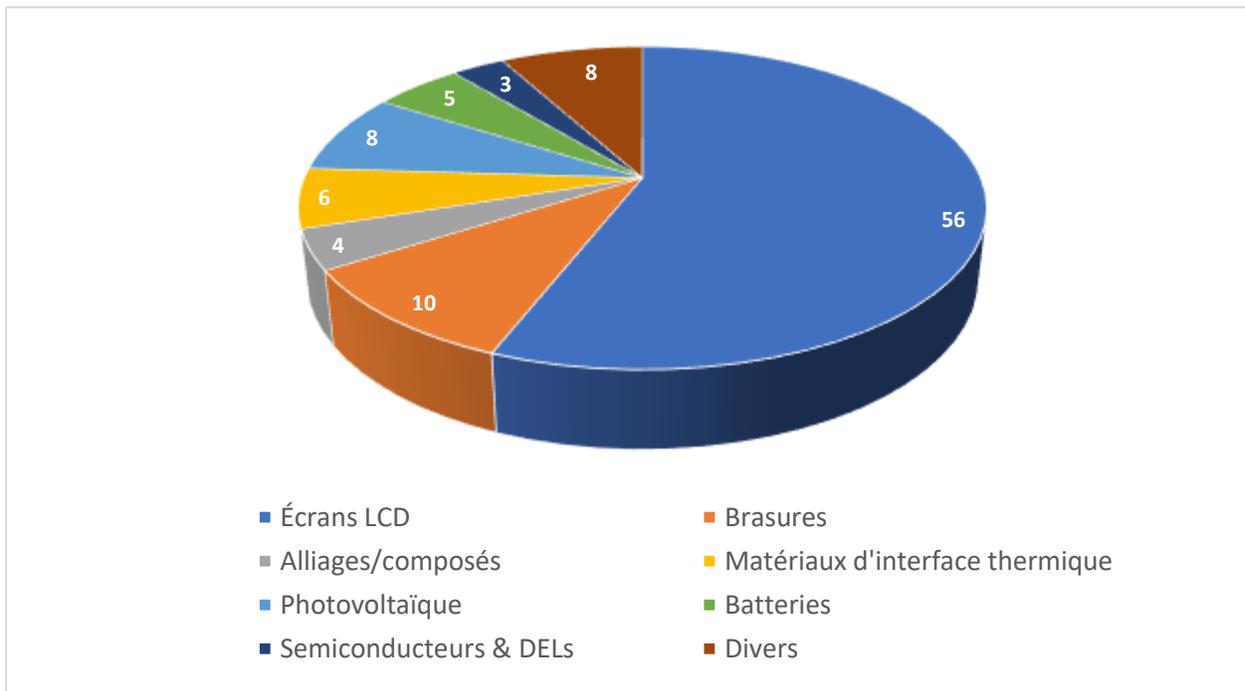


Figure 2.3 Principales utilisations de l'indium (en pourcentage), adaptée de Gunn (2014)

### 2.3.4 Toxicité de l'indium

Les formes insolubles d'In comme l'ITO présentent une toxicité pulmonaire pour les humains et les animaux. La première voie d'exposition à l'ITO est l'inhalation directe chez les travailleurs qui le manipulent. La « Japan Society for Occupational Health » limite l'exposition en milieu de travail à 3 µg In/L dans le sérum sanguin (Tanaka *et al.*, 2010). Le premier cas de pneumonie interstitielle consécutive à une exposition professionnelle s'est produit en 2003. Le travailleur avait dans le sérum sanguin plus de 290 µg d'In/L (Homma *et al.*, 2003). Aux États-Unis, la concentration moyenne pondérée dans le temps (sur 8 h) est de 0,1 mg In/m<sup>3</sup> d'air (Liu *et al.*, 2012).

Certaines études suggèrent que ce serait l'In lui-même qui serait la composante toxique de l'ITO, car des travailleurs qui ont seulement été exposés à l'In ont eu des dommages aux poumons similaires à ceux de travailleurs exposés à l'ITO. Également, l'exposition à l'oxyde de Sn, l'autre composante de l'ITO, provoque un type de dommage différent que celui observé lors d'une exposition à l'ITO (White et Hemond, 2012).

## 2.4 Extraction de l'indium présent dans les écrans LCD usagés

Selon Reuter (2013), le recyclage de ces écrans serait économiquement viable si la rareté de l'In faisait monter la valeur financière de celui-ci à un niveau suffisamment élevé ou si de nouvelles technologies de recyclage moins complexes et dispendieuses devenaient disponibles. Le développement d'un processus de récupération efficace est important pour assurer une source d'approvisionnement d'In sur le long terme, répondant ainsi aux besoins croissants en In (Lee et Lee, 2016). Ce développement est également en lien avec le concept d'économie circulaire et la durabilité des ressources minérales ainsi que la protection de l'environnement. Le concept d'économie circulaire est intéressant dans la mesure où il permet de garder en circulation les ressources et de diminuer les déchets. Dans le cas des métaux, il est important de savoir que ceux-ci conservent leurs propriétés intrinsèques tout au long du processus de recyclage et qu'il est possible de les utiliser à répétition puisqu'ils conservent leur qualité et leur fonctionnalité (Gouvernement du Canada, 2019).

Afin de récupérer l'In présent dans les écrans LCD usagés, il faut tout d'abord les soumettre à un prétraitement visant surtout à séparer les fractions métalliques des fractions non métalliques. Par la suite, un procédé métallurgique est appliqué à la fraction métallique obtenue à cette première étape afin de solubiliser et ainsi récupérer l'In. Les procédés métallurgiques

comprennent les procédés pyrométallurgiques, hydrométallurgiques et biohydrométallurgiques (Chauhan *et al.*, 2018).

#### **2.4.1 Prétraitement des DEEE**

Dans le cas des DEEE, avant de pouvoir effectuer un procédé métallurgique, une étape de prétraitement est requise. Elle a pour objectif de démanteler les DEEE, de séparer les différentes fractions (e.g. métallique, plastique) et de diminuer la taille des composantes à traiter pour maximiser la récupération subséquente des métaux.

Pour faire le démantèlement des écrans LCD usagés, il est nécessaire de briser la coquille en plastique qui la compose. Afin de pouvoir accéder au panneau LCD, il faut aussi démanteler le rétroéclairage. Il faut faire attention lors du démantèlement puisque la source lumineuse des écrans LCD peut être composée de tubes fluorescents contenant du mercure. Ces tubes sont utilisés dans les anciens modèles d'écrans. La [Figure 2.4](#) met en évidence les tubes fluorescents contenus dans une télévision à écran LCD. Si ces fluorescents ne sont pas enlevés, bien qu'ils ne comptent que pour 2% de la masse de l'écran LCD en moyenne, l'écran LCD doit ensuite être traité comme déchet dangereux. Pour les modèles plus récents, ce sont des DEL qui sont utilisées. Il est important de noter que les panneaux LCD peuvent être utilisés dans différents dispositifs électroniques. La procédure de démantèlement doit donc être adaptée à chacun (Kopacek, 2010; Zhang *et al.*, 2015). Les méthodes pour démanteler les écrans LCD peuvent être classifiées comme mécaniques ou manuelles (Zhang *et al.*, 2015). À titre d'exemple de méthodes mécaniques, nous pouvons citer l'utilisation d'un déchiqueteur, d'une scie circulaire ou du découpage au laser (Kopacek, 2010; Peeters *et al.*, 2013). En termes d'efficacité, les méthodes manuelles sont plus efficaces que les méthodes mécaniques pour démanteler les DEEE. En effet, le taux de récupération des métaux est de 90% pour les méthodes manuelles alors qu'il est inférieur à 10% pour les méthodes mécaniques (Zhang *et al.*, 2015). Le démantèlement manuel permet d'obtenir de meilleurs résultats en ce qui concerne le coût moyen par item ainsi que la qualité des composantes récupérées (Kopacek, 2010). Afin d'amener un procédé de démantèlement à l'échelle industrielle, il est nécessaire d'évaluer les méthodes en matière de coûts d'opération et d'efficacité. Il faut aussi réfléchir à l'automatisation de ce processus.



**Figure 2.4** Écran LCD de télévision avec tubes fluorescents, tiré de Böni et Widmer (2011)

La séparation sélective des fractions métalliques et non métalliques, étape subséquente au démantèlement, peut se faire selon des méthodes basées sur la densité, les propriétés magnétiques, les propriétés électrostatiques ou encore par flottation. La séparation par gravité peut être utilisée pour les DEEE, car les différentes fractions ont des masses volumiques différentes comme la fraction des plastiques ( $< 2,0 \text{ g/cm}^3$ ), celles des métaux légers et du verre ( $\approx 2,7 \text{ g/cm}^3$ ) ou encore celle des métaux lourds ( $> 7 \text{ g/cm}^3$ ). La séparation magnétique est employée pour récupérer les métaux ferromagnétiques tels que le Fe et le Ni en les séparant des métaux non ferreux ou des déchets non magnétiques. Les techniques de séparation basées sur la conductivité électrique sont utilisées puisque des différences marquées dans la polarité et dans la conductivité électrique des différentes composantes des DEEE sont observées. Ces techniques comprennent la séparation triboélectrique, la séparation par courant d'Eddy ou encore la séparation électrostatique par effet corona (Chauhan *et al.*, 2018; Yoo *et al.*, 2009).

En ce qui a trait au prétraitement des écrans LCD plus particulièrement, il est recommandé de retirer le film polarisant et les cristaux liquides des panneaux LCD. Cela peut être effectué par pyrolyse (Zhang *et al.*, 2015). Li *et al.* (2009) ont rapporté qu'il était possible d'enlever  $\sim 90\%$  du film polarisant en utilisant la technique du choc thermique. Un traitement physique peut être utilisé en combinaison avec un traitement mécanique pour diminuer la taille des pièces à traiter. Il est également possible d'employer la désintégration électrique. De plus, les auteurs ont expérimenté un traitement aux ultra-sons pour retirer les cristaux liquides qui se trouvent sur le substrat de verre des panneaux LCD. Silveira *et al.* (2015) rapportent que si le film polymère attaché à l'écran LCD est enlevé, la concentration en In disponible peut être aussi élevée que  $1\,400 \text{ mg In/kg}$  d'écran.

Les différentes techniques présentées dans cette section permettent d'obtenir la matière première requise pour récupérer l'In présent dans les écrans LCD. Cette matière première est surtout composée du substrat de verre sur lequel se trouve l'ITO. Il a été rapporté qu'il est possible d'enlever plus de 85% (p/p) des cristaux liquides en lixiviant le substrat de verre qui contient l'ITO lors d'un prétraitement (Zhang *et al.*, 2015).

#### **2.4.2 Récupération de l'indium par pyrométallurgie**

La pyrométallurgie est un traitement thermique effectué dans l'optique d'apporter des transformations physiques et/ou chimiques aux matières telles que les DEEE. Il rend possible la récupération des métaux d'intérêt encore présents dans ce type de déchets (Jadhav et Hocheng, 2012). Les procédés pyrométallurgiques comprennent notamment : i) l'incinération, ii) la fusion dans un four à plasma à arc, iii) la fusion dans un haut-fourneau, iv) le frittage et v) la réduction thermique sous vide du carbone (Chauhan *et al.*, 2018; Cui et Zhang, 2008; Wang *et al.*, 2017). En raison de leur simplicité, ces procédés ont une large gamme d'applications à l'échelle industrielle (Baniasadi *et al.*, 2019). Il est également possible d'effectuer la valorisation énergétique des composantes non métalliques des DEEE en utilisant leur contenu calorifique (Wang *et al.*, 2017).

La pyrométallurgie permet de produire des métaux purs par fusion effectuée dans les fours de fonderies à partir de différents types de matériaux. Cependant, l'obtention d'un produit final pur à partir des DEEE est une tâche difficile, car ils contiennent des mélanges de métaux purs et d'alliages (Chauhan *et al.*, 2018). Le comportement thermodynamique des éléments composant les alliages étant similaire, cela rend leur séparation coûteuse en énergie et parfois même impossible (Reck et Graedel, 2012). Une séparation partielle peut, cependant, être obtenue avec cette technique. Il est toutefois nécessaire de la coupler avec d'autres procédés tels que les procédés hydrométallurgiques ou électrochimiques. Les métaux d'intérêt ne sont obtenus qu'à la toute fin du processus (Cui et Zhang, 2008).

La pyrométallurgie présente plusieurs désavantages tels que : i) un investissement élevé en ce qui a trait au capital et au coût d'opération, ii) une faible sélectivité, iii) une faible acceptabilité sociale et iv) des conditions de traitements thermiques extrêmes (Baniasadi *et al.*, 2019). D'autres inconvénients similaires à ceux de l'incinération, comme la génération de dioxines et furanes, peuvent être rencontrés (Chauhan *et al.*, 2018).

Plusieurs procédés pyrométallurgiques sont utilisés pour la récupération de l'In à partir de panneaux LCD. Le Tableau 2.2 présente quelques procédés pyrométallurgiques qui sont employés pour récupérer l'In.

**Tableau 2.2 Procédés pyrométallurgiques de récupération de l'indium utilisant la réduction**

Matériau	Prétraitement	Conditions de réduction	Second traitement	In récupéré (%)	Références
Panneaux LCD	Retirer les films polymères, dissoudre les cristaux liquides avec de l'acétone, broyage et tamisage du matériel restant afin d'obtenir une poudre dont les particules < 0,3 mm	t = 30 min, T = 1 223 K, P = 1 Pa, 30% (p/p) de carbone (poudre de coke, 0,8 mm, minimum 80% de C)	Aucun	90	He <i>et al.</i> (2014)
ITO	Aucun	t = 1,5 h, T = 1 023 K, 70% (v/v) de monoxyde de carbone	Vaporisation de l'alliage In-Sn obtenu à une température > 1 373 K. La vapeur d'In formée est refroidie et est récupérée sous forme d'In métallique.	n.d.*	Itoh et Maruyama (2011)
Panneaux LCD	Séparation du substrat de verre, décapage par plusieurs appareils de meulage cylindriques, lavage, filtration avec un filtre à sac et séchage à faible température permettant d'enrichir la teneur en In des panneaux LCD de 0,02 à 7,95% (p/p).	t = 15 min, T = 773 K et P = 20 Pa	Aucun	Réduction permet un enrichissement en In de 8,0 à 14,2% (p/p)	Chen <i>et al.</i> (2017)

\* n.d. - non disponible

L'halogénéation thermique est un autre procédé pyrométallurgique intéressant, qui est utilisé pour récupérer les métaux présents dans différentes matrices solides. Dans le cas des panneaux LCD usagés, une première étape de pyrolyse sous vide est effectuée et permet d'éliminer la matière organique. Le substrat de verre sur lequel se retrouve l'ITO est ensuite mis en présence d'une source de chlore comme l'acide chlorhydrique (HCl) gazeux, le NH<sub>4</sub>Cl ou bien le chlorure

de polyvinyle. Avec cette étape, l'In est récupéré sous forme de chlorures (Ma et Xu, 2013; Park *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2015). La propriété chimique qui est exploitée par cette technique est la différence de température entre les points de sublimation de l' $\text{In}_2\text{O}_3$  (2 273 K) et de l' $\text{InCl}_3$  (573 K). En générant l' $\text{InCl}_3$  à partir de l' $\text{In}_2\text{O}_3$ , l'In est vaporisé puis condensé sur une surface froide afin d'être récupéré. Cette technique permet d'augmenter le taux de récupération de l'In, tout en diminuant la consommation d'énergie du procédé. À titre d'exemple, un tel procédé a permis de récupérer 84,3% de l'In contenu dans des écrans LCD de téléphones cellulaires (Takahashi *et al.*, 2009).

Le procédé de la compagnie belge Umicore est un exemple de procédé industriel de récupération de l'In par pyrométallurgie. Cette entreprise recycle divers métaux notamment à partir de déchets électroniques de provenance internationale. Le regroupement de ces déchets est fait selon leur teneur en Au, ce qui définit leur valeur (Hagelüken, 2006). En ce qui a trait à l'In, c'est le procédé Harris qui est utilisé pour le récupérer sous forme de concentré durant le raffinage du plomb (Alfantazi et Moskalyk, 2003). Ce procédé permet d'éliminer des impuretés telles que l'As, le Sb et le Sn en utilisant du nitrate de sodium et de l'hydroxyde de sodium. Ces impuretés ainsi que l'In se retrouvent alors dans l'écume obtenue et sont ensuite lavées à l'eau. Une lixiviation avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  permet la mise en solution de l'In, qui est récupéré par cémentation avec de la poudre de Zn (Blazy et Jdid, 2009).

### **2.4.3 Récupération de l'indium par hydrométallurgie**

Dans cette section, seules les applications pratiques de ce type de procédé pour la récupération de l'In présent dans les écrans LCD usagés sont présentées. L'hydrométallurgie vise à favoriser des réactions chimiques en solution aqueuse, acide ou alcaline, afin de solubiliser les métaux d'intérêt (Kinoshita *et al.*, 2003). Un tel procédé est composé de trois étapes :

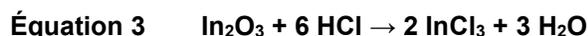
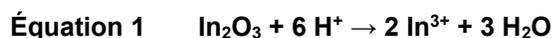
- 1) Lixiviation;
- 2) Concentration du lixiviat;
- 3) Purification et récupération des métaux.

Pour la première étape, différents agents peuvent être utilisés comme l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), la thiourée, le thiosulfate et/ou les halogénures comme le bromure ou encore le cyanure (Chauhan *et al.*, 2018; Jadhav et Hocheng, 2012). Afin de réaliser les deux dernières étapes, le lixiviat est soumis à des procédés de séparation comme l'extraction par solvant, la précipitation, la cémentation et l'échange ionique

pour éliminer certaines impuretés et/ou concentrer les éléments d'intérêt. La filtration et la distillation peuvent également être utilisées afin d'isoler et de concentrer les métaux (Jadhav et Hocheng, 2012).

De tels procédés hydrométallurgiques peuvent facilement être mis en place puisqu'ils nécessitent de faibles investissements en capital et en coûts d'exploitation. Ces procédés nécessitent une faible consommation d'énergie et permettent d'atteindre des taux importants de récupération des métaux. De plus, la cinétique de tels procédés est souvent rapide (Chauhan *et al.*, 2018). L'hydrométallurgie peut être utilisée pour traiter des sous-produits tels que des résidus, des poussières, des scories ainsi que d'autres produits dans lesquels l'In est présent (Blazy et Jdid, 2009).

En raison de la faible concentration d'In présente dans les panneaux LCD usagés, l'hydrométallurgie est la méthode la plus adéquate et la plus fréquemment utilisée (Křištofová *et al.*, 2016). Elle est employée pour mettre en solution les cations d' $\text{In}^{3+}$  et de  $\text{Sn}^{4+}$  provenant du film d'ITO (Assefi *et al.*, 2018). Dans l'ITO, l'In et le Sn se retrouvent sous différentes formes, à savoir :  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{InO}$  et  $\text{In}_2\text{O}$  (Lee *et al.*, 2019). L'In se dissout très lentement dans des acides dilués, mais la cinétique de dissolution augmente lorsque la température et l'acidité du milieu sont élevées. L'In n'est pas soluble dans la soude ou d'autres composés alcalins (Blazy et Jdid, 2009). De plus, le cation  $\text{In}^{3+}$  est stable en milieu acide. Dans les écrans LCD, qui contiennent l'ITO, l'In est présent sous la forme  $\text{In}_2\text{O}_3$ , qui est facilement dissoute en milieu acide (Pradhan *et al.*, 2018). Lors de la lixiviation acide du substrat de verre sur lequel l'ITO se retrouve, différents éléments sont mis en solution tels que l'In, le Sn ainsi que le Si (provenant du verre). C'est pour cette raison qu'il faut choisir l'acide (ou la combinaison d'acides) approprié pour lixivier efficacement l'In et diminuer la dissolution des impuretés. Parmi les acides, le  $\text{HNO}_3$ , le  $\text{HCl}$ , le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou l'*aqua regia* ( $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ ) sont parmi les plus utilisés. Les différents acides, à l'exception de l'*aqua regia*, peuvent être employés concentrés ou dilués. Les éléments majeurs retrouvés dans le lixiviat obtenu par cette approche sont : Al, As, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, In, K, Si, Sn, Sr, Ti et Zn. Les principales impuretés sont Al, Sr et Fe. La concentration de Fe change selon la nature du ou des acide(s) employé(s). Par contre, la concentration en Fe est similaire à la concentration de l'In, peu importe la solution de lixiviation utilisée (Zhang *et al.*, 2015). Les réactions chimiques représentant la solubilisation de l'In et du Sn sont présentées aux [Équation 1](#) et [Équation 2](#) (Zhang *et al.*, 2015). Les [Équation 3](#) à [Équation 5](#) présentent les réactions chimiques de solubilisation spécifiques à trois acides (Pradhan *et al.*, 2018).



Selon Grimes *et al.* (2017), quand la lixiviation est effectuée à partir de déchets (comme les résidus d'ITO ou d'écrans LCD) ou de minéraux primaires à faible teneur, un lixiviat dont la teneur en In est inférieure à 50 mg In/L est obtenu. Il a été suggéré que la combinaison d'acides forts et d'acides fortement oxydants aide à prévenir la réduction de  $\text{Sn}^{4+}$  en  $\text{Sn}^{2+}$ , ce qui limite la formation d'un précipité de SnO qui peut affecter l'extraction de l'In (Li *et al.*, 2009). La taille des particules a une influence sur la solubilisation des éléments d'intérêt lors de la lixiviation. C'est pour cette raison que le verre sur lequel l'ITO se retrouve est broyé. En effet, cela permet d'obtenir des particules de petite taille avec une surface de contact importante et de libérer l'ITO (Zhang *et al.*, 2015). De plus, Souada *et al.* (2018) indiquent que le pouvoir oxydant des acides ( $\text{HNO}_3$ , HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) peut mener à des réactions secondaires entre les acides et les résidus de plastique attachés à l'écran LCD.

Selon Li *et al.* (2011), la cinétique de solubilisation de l'In est plus rapide en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , comparativement au HCl. Il faut cependant noter que pour une lixiviation effectuée à 90 °C durant 2 h, le pourcentage d'In lixivié est similaire pour les deux acides. Toutefois,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  coûte moins cher que HCl, en plus d'être moins corrosif. De plus,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est peu volatil, car la force des liaisons H-H est élevée. Pour ces raisons,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est l'acide le plus recommandé pour la lixiviation de l'ITO à des températures élevées (Souada *et al.*, 2018; Wang et Lee, 2013). Le [Tableau 2.3](#) présente différents exemples où cet acide a été utilisé pour la solubilisation de l'In à partir d'écrans LCD usagés. Un exemple d'étude qui n'effectue pas la lixiviation acide comme première étape d'un traitement hydrométallurgique est celle de Park (2011). Contrairement à ce qui est habituellement réalisé dans les autres études, ce procédé débute par une réaction hydrothermale des résidus d'ITO mis en poudre et subséquemment mis en contact avec une solution de NaOH à 50%. Le résidu d'hydroxyde d'In obtenu après cette réaction est lavé jusqu'à obtention d'une solution neutre et est ensuite séché avant d'être soumis à une lixiviation en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 3 M à 80 °C pendant 1,5 h (Park, 2011).

**Tableau 2.3 Procédés de lixiviation acide de l'indium en présence d'acide sulfurique**

Matériau	Prétraitement	[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] (M)	Conditions d'opération	In solubilisé (%)	Références
Cible d'ITO (poudre, ≤ 75 mm)	Pressage à chaud, cassage en morceaux de 5 mm et broyage avec broyeur à vibrations	18	2 h, 90 °C 1/10 (m/v)	99	Li <i>et al.</i> (2011)
Nanopoudre d'ITO (30 - 70 nm)	Aucun	1	30 h, 20 °C, 1/1000 (m/v)	100	Virolainen <i>et al.</i> (2011)
Écrans LCD	Azote liquide, retrait du film polarisant, broyage jusqu'à 1 mm avec broyeur à couteaux	9	1 h, 160 °C, 1/1 (m/v)	91,5	Ruan <i>et al.</i> (2012)
Écrans LCD	Séparation et pyrolyse du film polarisant	0,6	42,2 min, 65,6 °C, 1/2 (m/v)	≈ 100	Wang <i>et al.</i> (2013)
Écrans LCD	Déchetage et tamisage pour obtenir 2 fractions (< 1,25 mm et 1,25-10 mm)	2	10 min, 80 °C, 1/5 (m/v)	100	Rocchetti <i>et al.</i> (2015)
Écrans LCD (cellulaires)	Retrait du film polarisant avec un solvant et broyage du panneau LCD avec broyeur à boulets	1	1 h, 90 °C, 1/50 (m/v)	96,4	Silveira <i>et al.</i> (2015)
Écrans LCD (< 75 µm)	Broyage pour obtenir des particules de 5 mm avec broyeur planétaire à billes	18	3 h, 50 °C, 1/1 (m/v)	n.d.*	Zeng <i>et al.</i> (2015)
Écrans LCD (< 212 µm)	Traitement au broyeur à couteaux	1	3 h, 80 °C, 1/10 (m/v)	100	Ferella <i>et al.</i> (2017)
Film d'ITO présent sur panneau LCD	Démantèlement pour récupérer le panneau LCD afin d'exposer le film d'ITO	18	4 min, 60 °C, déposé à la surface d'un bain à ultrasons	> 82	Souada <i>et al.</i> (2018)
Écrans LCD (panneaux LCD et verre)	Séparation manuelle et déchetage jusqu'à une taille < 4 mm	0,2	30 min, 70 °C, 1/2 (m/v)	99,5	Moutiy <i>et al.</i> (2020)

\* n.d. - non disponible

Les informations suivantes complètent celles présentées dans le [Tableau 2.3](#). Les conditions présentées par Wang *et al.* (2013) sont les conditions optimales que les auteurs ont obtenues en effectuant des essais selon un plan composite centré avec la méthode des plans expérimentaux en surface de réponses. Aussi, il n'y a pas de données en ce qui a trait à la récupération de l'In pour l'étude de Zeng *et al.* (2015), car les conditions optimales ont été déterminées par un plan d'expériences orthogonal. Les auteurs n'ont pas testé ces conditions en laboratoire. Enfin, il est intéressant de noter que le travail de Souada *et al.* (2018) a été fait en

n'exposant à l'acide concentré utilisé pour la lixiviation que la surface du panneau LCD où se trouve l'ITO.

Les travaux antérieurs effectués dans le cadre de ce projet ont consisté en une évaluation préliminaire de plusieurs paramètres opératoires afin de cibler ceux ayant une influence sur la solubilisation de l'In présent dans les écrans LCD usagés. Les trois paramètres évalués sont la concentration d'acide, la température et la durée de la lixiviation. Ils ont été évalués de façon statistique selon un plan d'expériences de type Box-Behnken à trois niveaux. La plage de valeurs ciblées pour ces paramètres a été déterminée lors d'essais préliminaires. Les taux de récupération de l'In obtenu lors de différents essais ont été analysés à l'aide du logiciel Design Expert 8.0. Les paramètres de lixiviation optimaux pour une densité de pulpe de 50% (v/v) sont les suivants : i) une durée de lixiviation de 30 min, ii) une température de 70 °C et iii) une concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 0,4 N. Le modèle quadratique prédit que dans ces conditions la solubilisation de l'In est de 89,7%. Les essais en laboratoire ont permis de valider le modèle et d'obtenir un taux de solubilisation de l'In de 99,5% (Moutiy *et al.*, 2020).

#### **2.4.4 Biohydrométallurgie**

La biohydrométallurgie, aussi nommée biolixiviation, est une approche technologique permettant la solubilisation des métaux basée sur les interactions entre les métaux et les microorganismes. Ces interactions rendent possible le recyclage des métaux par des processus similaires à ceux des cycles biogéochimiques naturels (Jadhav et Hocheng, 2012). La biolixiviation est effectuée par différents microorganismes tels que les bactéries et les champignons, pouvant transformer la fraction métallique non soluble en forme soluble (Jowkar *et al.*, 2018). Ils ont la capacité de sécréter des acides organique, inorganique ou encore du cyanure. Pour la biolixiviation de DEEE, trois mécanismes entrent en jeu : i) l'acidolyse, ii) la rédoxolyse et iii) la complexolyse (Baniasadi *et al.*, 2019). Les bactéries chimiolithoautotrophes telles que *Acidithiobacillus ferrooxidans* (*A. ferrooxidans*) et *Acidithiobacillus thiooxidans* (*A. thiooxidans*) sont parmi les microorganismes les plus largement considérés pour des applications en biolixiviation (Chauhan *et al.*, 2018). Ces bactéries peuvent croître parce qu'elles obtiennent leur énergie en oxydant le soufre élémentaire (qui peut être ajouté au milieu) ainsi que des composés à base de soufre comme le FeS<sub>2</sub>. Elles vont ainsi générer du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Saidan *et al.*, 2012). Cet acide peut compenser la consommation d'acide faite par les DEEE et va aussi promouvoir la croissance des bactéries acidophiles en stabilisant le pH du milieu de lixiviation (Ilyas *et al.*, 2013).

Il est aussi possible d'employer des champignons tels que *Aspergillus niger* ou *Penicillium simplicissimum* (Chauhan *et al.*, 2018).

Une préadaptation des microorganismes à de fortes concentrations d'ions métalliques aide à améliorer le taux de solubilisation des métaux, car certains ions sont toxiques en concentration élevée (Chauhan *et al.*, 2018). Une culture mixte de bactéries permet d'obtenir une efficacité de biolixiviation plus élevée qu'une culture individuelle (Ilyas *et al.*, 2007). Bien que ce procédé soit caractérisé par de faibles coûts opératoire et énergétique, il est relativement lent. En plus, les microorganismes sont sensibles au pH et à la température. Au contraire de la lixiviation chimique qui permet une solubilisation maximale des métaux présents dans les DEEE, la biolixiviation est sélective à certains métaux. La passivation ainsi que des réactions secondaires peuvent affecter négativement la solubilisation des métaux d'intérêt, entraînant un ralentissement des taux de solubilisation ainsi qu'une diminution du rendement de récupération des métaux. Ces contraintes limitent l'application de la biolixiviation à l'échelle industrielle (Chauhan *et al.*, 2018).

Peu d'études utilisent la biohydrométallurgie pour la lixiviation de l'In, surtout celui contenu dans les écrans LCD usagés. Jowkar *et al.* (2018) et Willner *et al.* (2018) ont réalisé des études sur ce sujet. Près de 100% de l'In présent dans des écrans LCD de portables usagés ont été solubilisés lors de l'étude réalisée par Jowkar *et al.* (2018). L'espèce bactérienne utilisée est *A. thiooxidans* dans le milieu de culture 9K. Les bactéries ont d'abord été acclimatées au milieu. Les écrans LCD usagés, quant-à-eux, ont subi des prétraitements permettant d'obtenir un mélange homogène de particules (taille < 37 µm). Les conditions optimales de biolixiviation sont les suivantes : pH initial de 2,6, densité de pulpe = 1,6% (m/v) et une concentration ajoutée en soufre de 8,6 g/L, T = 30 °C, temps de rétention = 15 jours. Les travaux effectués par Willner *et al.* (2018) ont été faits sur les écrans LCD de cellulaires usagés. Les auteurs ont réalisé des expériences permettant la comparaison de la lixiviation chimique (solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et de la biolixiviation (milieu de culture 9K). Ces essais ont été effectués sur 35 jours. La biolixiviation a été faite avec une culture mixte de *A. thiooxidans* et de *A. ferrooxidans*. Il faut noter que la culture bactérienne a d'abord été acclimatée et que les deux milieux utilisés ont été enrichis en soufre élémentaire. Le meilleur taux de récupération de l'In, 55,6%, a été observé pour la biolixiviation faite avec la culture bactérienne mixte et le milieu 9K.

## 2.5 Récupération sélective de l'In solubilisé par des procédés (bio-)hydrométallurgiques

Ces procédés de purification/récupération sélective sont couramment utilisés pour la récupération de métaux d'intérêt présents dans des lixiviats ou effluents fortement contaminés. Les différentes techniques seront comparées en termes d'avantages et d'inconvénients.

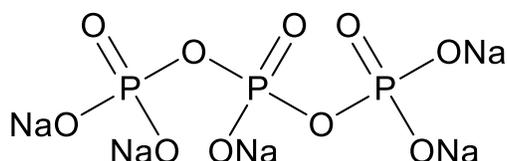
### 2.5.1 Précipitation

La précipitation des métaux est le résultat de la formation de conditions permettant la sursaturation d'une solution avec ou sans ajouts de réactifs chimiques, rendant possible la formation d'un précipité. La précipitation se déroule trois étapes : i) la nucléation ou germination, ii) la croissance cristalline et iii) la floculation. Les métaux peuvent être récupérés par précipitation sous forme d'oxydes, d'hydroxydes, de sulfures, de carbonates ou encore de phosphates. D'autres agents de précipitation sélectifs peuvent être employés, pour favoriser, par exemple, la formation de complexes insolubles en utilisant des agents chélatants. Les réactions d'oxydo-réduction peuvent également être employées pour la précipitation de certains métaux tels que l'arsenic ou le chrome. Il est aussi possible de combiner la précipitation à d'autres procédés tels que la coagulation-floculation (Blais *et al.*, 2008).

Les métaux solubles peuvent être récupérés sous forme d'hydroxydes métalliques en ajoutant de l'hydroxyde de sodium (NaOH), de l'hydroxyde d'ammonium (NH<sub>4</sub>OH) ou bien de la chaux, CaO ou Ca(OH)<sub>2</sub> (Blais *et al.*, 2008). Dans le cas où la récupération des métaux est souhaitée, l'emploi du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, du NaOH, du (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du NH<sub>4</sub>OH est recommandé, car ils forment des sous-produits solubles avec certaines impuretés présentes (Blais *et al.*, 1999). Une des problématiques de la formation des hydroxydes est que le pH utilisé pour atteindre le minimum de solubilité d'un élément donné peut remettre en solution un autre élément déjà précipité (Fu et Wang, 2011). Le fer est souvent utilisé pour la coprécipitation des métaux. En effet, la formation d'hydroxydes de fer peut entraîner l'enlèvement d'autres métaux présents en solution par coprécipitation ou sorption. Le précipité obtenu est alors qualifié de précipité mixte (Blais *et al.*, 2008; Blais *et al.*, 1999).

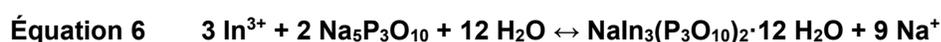
Silveira *et al.* (2015) rapportent la récupération de 99,8% (p/p) de l'In présent dans un lixiviat acide produit à partir d'écrans LCD usagés. Leur procédé de récupération de l'In est une précipitation alcaline à pH 7,4 avec une solution de NH<sub>4</sub>OH (28-30% (v/v) de NH<sub>3</sub>). Une fois le pH atteint et stable, la solution a été laissée au repos durant 24 h avant d'être filtrée pour récupérer le précipité. Un autre procédé qui utilise la précipitation pour la récupération de l'In est celui

développé par Jiang *et al.* (2011). Ce procédé est utilisé afin d'enrichir en In un lixiviat provenant d'une lixiviation oxydative sous pression. La précipitation avec le tripolyphosphate de sodium (STP -  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ ) est la première étape de leur procédé. La molécule de STP est présentée à la [Figure 2.5](#).



**Figure 2.5** Représentation de la molécule de tripolyphosphate de sodium

Les résultats obtenus ont montré que le STP a plus d'affinité pour le  $\text{Fe}^{3+}$  que pour l'In ou le  $\text{Fe}^{2+}$ . Dans le cas présent, le Fe est l'élément le plus présent dans la solution (7,4 g/L de  $\text{Fe}^{2+}$  et 5,3 g/L de  $\text{Fe}^{3+}$ ). Pour cette raison, une réduction du Fe avec de la sphalérite ( $\text{ZnS}$ ) a été réalisée afin de s'assurer que la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  ait un maximum de 0,041 g/L afin de récupérer l'In. Les conditions optimales de cette précipitation sont les suivantes : pH 2,6, temps de réaction de 1,5 h, et ratio molaire STP/In = 0,91. Le pourcentage de récupération de l'In à cette étape est supérieur à 95%. La réaction entre l'In et le STP est présentée à l'[Équation 6](#).



Le ratio stœchiométrique de cette réaction est de 3 moles d'In pour 2 moles de STP. Les étapes subséquentes de ce procédé débutent avec une solubilisation du précipité STP-In dans une solution de NaOH. L'hydroxyde d'In obtenu est alors lixivié avec du  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Puis, une étape d'extraction par solvant avec du D2EHPA (solubilisé dans le kérosène) suivie d'une cémentation permettent d'obtenir un produit dont la pureté est supérieure à 97%.

De façon générale, les phosphates avec une chaîne telle les di- et les tri-phosphates sont des agents complexant relativement forts. L'effet des polyphosphates n'est pas dû à la formation de complexes solubles bien définis, mais plutôt au fait qu'ils se comportent comme des échangeurs ioniques solubles (Schrödter *et al.*, 2012).

Le STP est non toxique, non dispendieux et disponible à l'échelle industrielle (Vlasova *et al.*, 2017). Le STP est facilement retrouvé dans les détergents et les nettoyeurs. Il est retrouvé dans ces produits, car c'est un agent masquant qui permet d'adoucir l'eau en « masquant » les ions des métaux alcalino-terreux et en les empêchant de se déposer sur les tissus (Schrödter *et al.*, 2012).

### 2.5.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant est une technologie qui permet de récupérer des éléments en employant des solvants organiques ainsi qu'un extractant. Cette réaction est dite réversible (Tavlarides *et al.*, 1987). Les ions métalliques sont stables en solution aqueuse en raison de la constante diélectrique élevée de l'eau (ce qui diminue l'effort à fournir pour séparer des ions de charges opposées) et en raison de leur solvatation par les molécules d'eau. Pour qu'un métal soit extrait dans une phase organique, les éléments solvatés par l'eau doivent être déplacés dans celle-ci. Ils peuvent l'être en formant des espèces chimiques dont la charge nette est nulle. Cette extraction est favorisée si ces espèces contiennent un important groupement hydrophobe, par exemple une longue chaîne d'hydrocarbures. Les composés qui se combinent à un ion métallique pour le convertir en une forme extractible sont connus sous le nom d'extractant (Baird, 1991). Pour que l'extraction soit favorisée, la stabilité thermodynamique du composé métallique en phase organique doit être supérieure à celle en phase aqueuse (Moyer, 2019). Trois groupes d'extractants existent, soit les extractants acides, basiques et solvatants. Les extractants acides sont considérés comme étant les plus versatiles. Les acides alkylphosphoriques comme l'acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique (D2EHPA) sont des extractants acides (Tavlarides *et al.*, 1987). Cet extractant est dilué dans un solvant organique dans lequel la réaction permettant l'extraction se déroule. En chimie analytique, le solvant est habituellement un composé pur comme le chloroforme ou l'hexane. En industrie, le solvant est généralement un mélange comme le kérosène (Baird, 1991). Le procédé d'extraction par solvant est schématisé à la [Figure 2.6](#). Dans la phase d'extraction, le lixiviat est mis en contact avec la phase organique qui contient l'extractant solubilisé dans un solvant organique, le diluant. Après cette étape, on obtient l'extrait, une phase organique contenant le métal d'intérêt. Cette phase organique subit ensuite une étape de lavage, connue sous le nom de « *scrubbing* », afin que les impuretés se retrouvent en phase aqueuse. Enfin, l'étape de réextraction, connue sous le nom de « *stripping* », est faite afin que le métal d'intérêt se retrouve à son tour dans une phase aqueuse. Le solvant peut alors être régénéré et recirculé dans le procédé (Hudson, 1982).

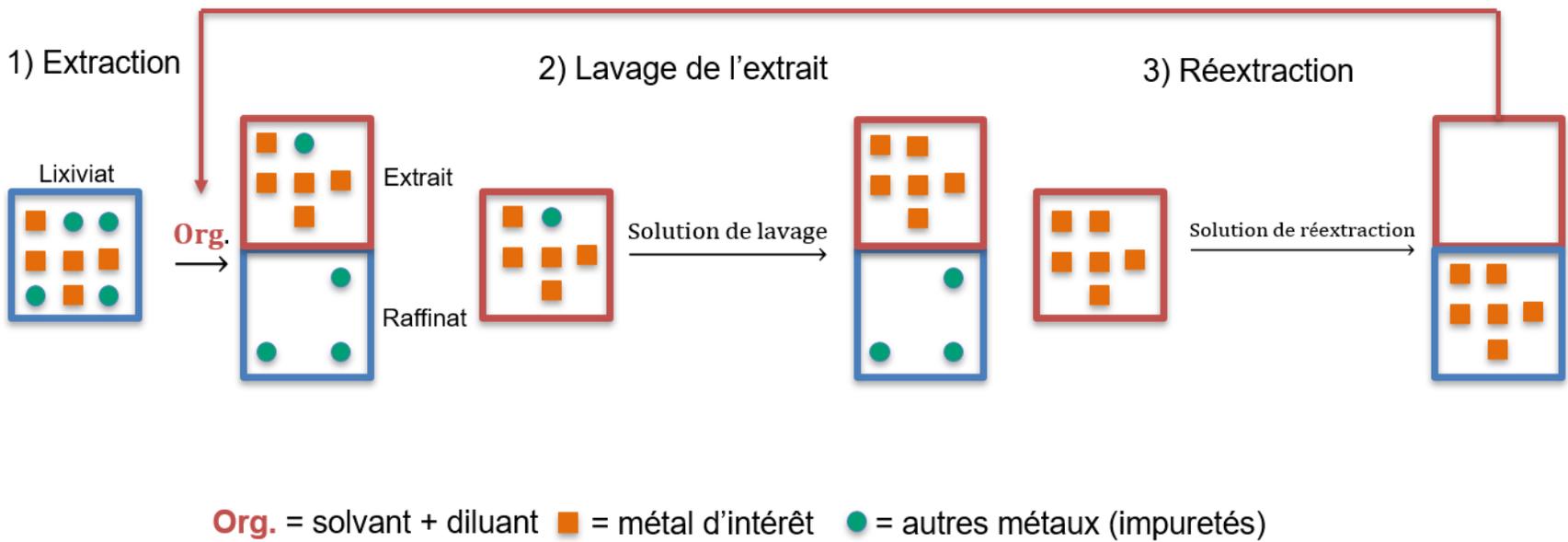


Figure 2.6 Procédé schématisé de l'extraction par solvant, adapté de Hudson (1982)

Avec la technique de l'extraction par solvant, l'In et d'autres impuretés sont souvent co-extraits. La réextraction permet, cependant, d'obtenir une certaine sélectivité (Blazy et Jdid, 2009). Les extractants organophosphorés sont les plus couramment utilisés pour l'extraction de l'In, en raison de leur grande capacité de charge ainsi que de leur sélectivité envers l'In plutôt que pour les autres métaux (Li *et al.*, 2015b). Les résultats obtenus par Sato et Sato (1992) indiquent que dans le cas de l'extraction de l'In par le D2EHPA ou l'acide bis-2-éthylhexylphosphonique (EHEHPA) dilués dans le kérosène, le D2EHPA est un meilleur extractant que le EHEHPA. Ils ont aussi déterminé que lorsque l'In est solubilisé dans des milieux de faible acidité et de nature différente ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HCl}$ ), son extraction se fait selon l'ordre suivant :  $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4 > \text{HCl}$ . Par contre, l'inverse est observé si ces acides sont concentrés. Chou *et al.* (2016) ont remarqué que l'extractabilité de l'In par cette technique semble être favorisée lorsque le phosphate de tributyle (TBP) est ajouté comme modificateur de phase au D2EHPA. Cela améliore l'efficacité de purification des solutions contenant l'In ainsi que la séparation des phases organiques et aqueuses en elles-mêmes. Comme rapporté par Nguyen et Lee (2018), la capacité d'extraction d'espèces cationiques d'In dans une matrice de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou de  $\text{HNO}_3$  respecte l'ordre suivant : D2EHPA > acide 2-éthylhexylphosphonique mono-2-éthylhexylester (Ionquest 801) > acide bis-2,4,4-triméthylpentylphosphinique (Cyanex 272). Il est nécessaire de mentionner que cette étude a été réalisée sur des effluents synthétiques dont la composition est similaire à celle observée dans un lixiviat réel issu de résidus de raffineries de Zn et de Pb ainsi que de déchets électroniques. La plus importante difficulté rencontrée avec ces lixiviats est la séparation du Fe et de l'In lorsqu'ils sont tous les deux présents. L'ordre présenté ci-haut est observé en raison de l'acidité des composés alkyphosphorés qui suit cet ordre : phosphorique > phosphonique > phosphinique. Les espèces neutres ou anioniques d'In sont présentes de façon prédominante dans une matrice de  $\text{HCl}$ . Ces espèces peuvent être extraites par des extractants neutres ou des amines comme le TBP, l'oxyde de tri-n-octylphosphine, le méthylisobutylcétone, le *N,N*-dioctyl-1-octanamine (Alamine 336), l'Aliquat 336 (mélange de chlorure de tricapyrylméthylammonium et de chlorure de trioctylméthylammonium) ou le tri-n-octylamine. Le [Tableau 2.4](#) présente différents procédés où le D2EHPA a été utilisé dans la récupération sélective de l'In. Le ratio O/A est utilisé pour représenter le ratio entre les phases organique (O) et aqueuse (A).

**Tableau 2.4 Procédés de récupération de l'indium présent dans des lixiviats par extraction par solvant**

Matériau (matrice)	Extractant (solvant)	[Extractant]	Conditions d'opération extraction	In extrait (%)	Conditions de réextraction	In réextrait (%)	Référence
Nanopoudre d'ITO (30-70 nm; H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	D2EHPA ShellSol 2046/Exxsol D-80	1 M	[In] = 0,74 g/L, O/A = 1/5, 3 h	n.d.	HCl ≥ 1,5 M, O/A = 1/1	94	Virolainen <i>et al.</i> (2011)
Panneau LCD (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	D2EHPA (kérosène)	30% (v/v)	[In] = 2,8 mg/L, O/A = 1/5, 5 min	n.d.	HCl = 4 M, O/A = 5/1	> 97	Ruan <i>et al.</i> (2012)
Lixiviat de résidus de zinc (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	D2EHPA (kérosène)	20% (v/v)	[In] = 130 mg/L, O/A = 1/6, 3 min	96,1	HCl = 4 M, O/A = 6/1	> 96	Li <i>et al.</i> (2015b)
Solution de gravure d'ITO (HCl)	D2EHPA (kérosène)*	0,3 M	[In] = 0,74 g/L O/A = 1/1, 30 min	92,0	HCl = 2 M, O/A = 1/2 (ou ratio inférieur)	80-97	Chou <i>et al.</i> (2016)
Panneaux LCD de cellulaires (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	D2EHPA (kérosène)	30% (v/v)	[In] = 32,6 mg/L, O/A = 1/40, 20 min	96,7	HCl = 4 M, O/A = 10/1	61,1	Pereira <i>et al.</i> (2018)

\*. Les auteurs ont utilisé le D2EHPA comme extractant. Par contre, ils ont ajouté du TBP comme modificateur de phases.;

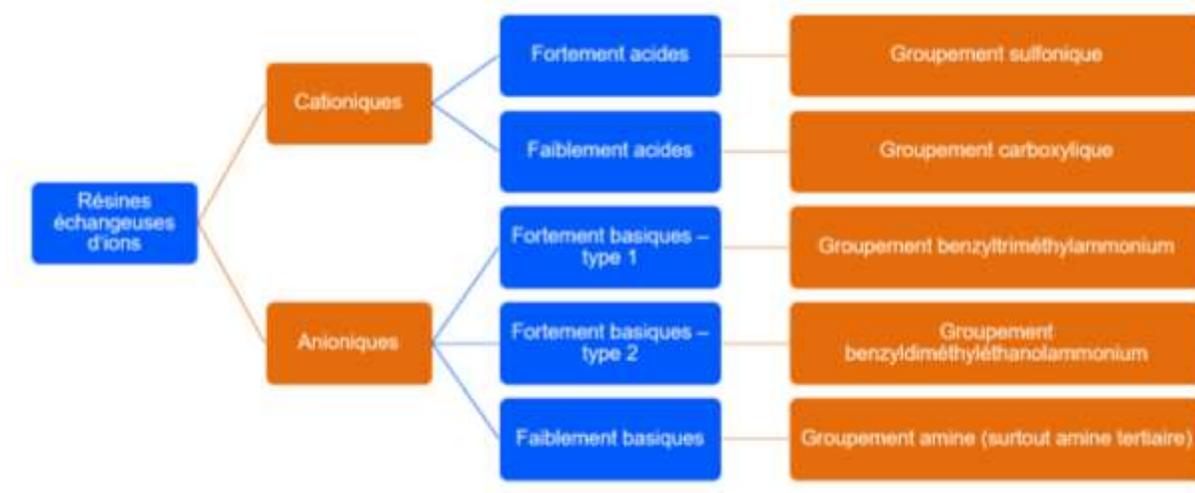
Fontana *et al.* (2015) rapportent la récupération de l'In présent dans un lixiviat réalisé à partir d'un panneau LCD ( $[HCl] = 6 N$ ) en utilisant un système biphasique aqueux de polyéthylène glycol (PEG)-sulfate d'ammonium-eau. Cette technique présente un intérêt puisqu'elle propose une solution de remplacement qui peut être qualifiée de « verte » comparativement au système classique d'extraction par solvant (Chen *et al.*, 2005). Dans ce système, le PEG, un polymère soluble dans l'eau, est mélangé à une concentration adéquate de sels inorganiques comme le chlorure de potassium ou le sulfate d'ammonium. Sans entrer dans les détails, la formation de deux phases dans un tel système peut être expliquée par la compétition pour l'hydratation entre le polymère et la phase contenant le sel. Le PEG est employé, car il est non toxique, ininflammable et non volatil (Fontana *et al.*, 2015; Silva *et al.*, 1997; Wu *et al.*, 1999). Les auteurs sont parvenus à récupérer de 80 à 95% de l'In dans la phase inférieure, soit celle riche en sel. La phase supérieure, celle riche en PEG, a permis de récupérer de 5 à 20% de l'In présent (Fontana *et al.*, 2015).

### 2.5.3 Échange ionique

L'échange ionique est une technologie basée sur un échange entre les ions présents dans une solution d'électrolyte (phase aqueuse) et les ions de même charge immobilisés sur un matériel échangeur d'ions (phase solide). Cette réaction est réversible et respecte la stœchiométrie. Lorsqu'une bille de résine échangeuse d'ions est mise en contact avec une solution, un film statique de l'ordre de 10 à 100 nm est formé autour de celle-ci. Le transfert d'ions se déroule par diffusion dans cette bille et à travers ce film. La réaction d'échange ionique est ainsi en mesure de se faire rapidement (Luqman, 2012).

Il existe deux catégories d'échangeurs ioniques, les échangeurs d'origine naturelle et les échangeurs d'origine synthétique. Les zéolites sont un type d'échangeur ionique naturel. Les zéolites sont des minerais à base d'aluminosilicates qui contiennent des métaux alcalins et alcalino-terreux (comme Na, Ca, K) ainsi que de l'eau dans leur structure. Cette structure est poreuse et contient des cavités interconnectées dans lesquelles les cations métalliques et les molécules d'eau sont contenus (Zamzow *et al.*, 1990). La capacité d'échanger des cations est l'une des propriétés les plus utiles des zéolites (Kesraoui-Ouki *et al.*, 1994). Les échangeurs d'origine synthétique ont un squelette polystyrénique ou polyacrylique auquel du divinylbenzène est ajouté afin de permettre au polymère de se réticuler et de devenir insoluble. Le type de résine dépend du groupement fonctionnel qui se trouve à la surface de la bille. Il existe quatre types de résines échangeuses d'ions, à savoir : i) les résines cationiques, ii) les résines anioniques, iii) les

résines chélatantes et iv) les résines imprégnées. La [Figure 2.7](#) présente les différents types de résines cationiques et anioniques ainsi que les principaux groupements fonctionnels employés (De Dardel, 2015).

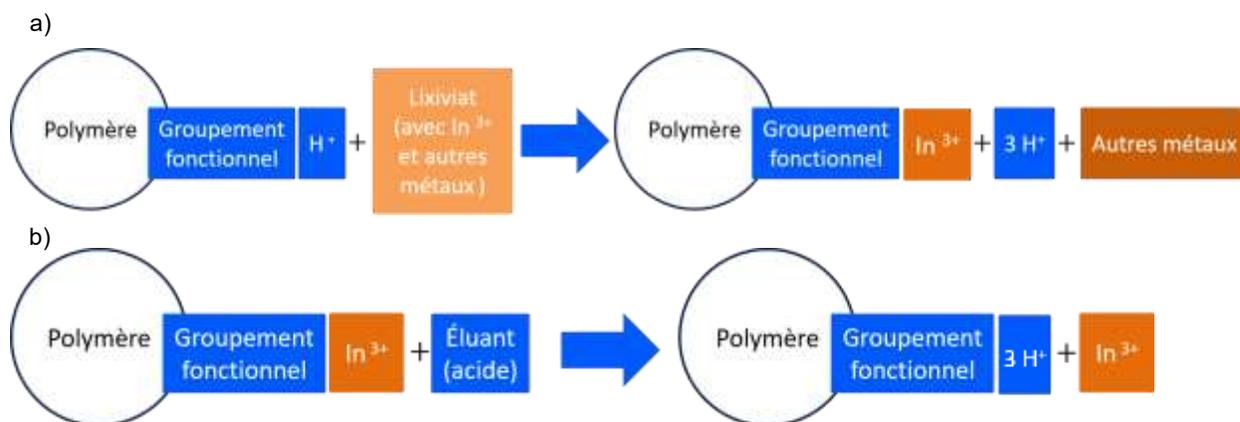


**Figure 2.7** Classification des résines échangeuses d'ions selon leur groupement fonctionnel, adaptée de De Dardel (2015)

Pour les résines chélatantes, un groupement fonctionnel (ou ligand) permettant la fixation sélective de métaux est greffé sur un polymère donné. Ces groupements, par exemple, les groupements acide iminodiacétique ou aminophosphonique, pour ne nommer que ceux-là, forment des complexes avec les métaux dont la stabilité repose sur le pH de la solution (De Dardel, 2015). Le ligand chélatant possède plus d'un site de coordination et la liaison est rendue possible par la présence de plus d'un atome donneur sur celui-ci tels que l'azote, l'oxygène ou le soufre (Luqman, 2012). La préparation de telles résines est très complexe (Liu *et al.*, 2006). Les résines imprégnées, quant-à-elles, ont été développées pour faire le pont entre les technologies d'extraction par solvant et d'échange ionique (Tavlarides *et al.*, 1987). Elles sont une alternative efficace pour séparer et récupérer des espèces contenues dans une solution diluée. Ce sont des résines conçues sur mesure pour des ions spécifiques qui combinent différents supports à base de polymères à des extractants liquides (Yuan *et al.*, 2010). Elles combinent les coefficients de distribution élevés et la sélectivité des extractants avec la simplicité d'équipement et d'opération de l'échange ionique (Liu *et al.*, 2006). Ces résines sont préparées en traitant le polymère qui compose le squelette de la résine avec un solvant organique contenant l'extractant désiré

(Nakamura *et al.*, 2009). Elles sont plus faciles à utiliser qu'un système d'extraction par solvant et elles sont moins dispendieuses que des résines chélatantes. Enfin, leurs caractéristiques d'extraction peuvent être évaluées à partir des données obtenues en extraction par solvant (Liu *et al.*, 2006).

Un cycle d'échange ionique s'effectue selon les trois étapes suivantes : i) la sorption, ii) l'élution et iii) la régénération. Durant la sorption, la solution contenant les ions ciblés est mise en contact avec la résine échangeuse d'ions. Ces ions se fixent à la résine et les contre-ions que celle-ci contenait initialement sont relargués. Au cours de l'élution, les ions ciblés sont élués de la résine chargée à l'aide d'un faible volume d'éluant. L'éluant remplace les ions ciblés sur la résine et relargue ainsi les ions ciblés dans la phase aqueuse. Selon le type d'échangeur ionique, ils peuvent être régénérés par des acides (excès de protons ou  $H^+$ ), des solutions saturées en sels (excès d'ions sodium ou chlorure) ou encore par des bases (excès d'ions hydroxydes). Les ions adsorbés sont élués et remplacés par des ions adéquats. Ainsi, la résine retourne à sa forme initiale et peut être employée dans un nouveau cycle de fixation-élution (Luqman, 2012). Les étapes de fixation et d'élution sont représentées de façon schématique à la [Figure 2.8](#).



**Figure 2.8** Procédé schématisé de l'échange ionique pour la récupération sélective de l'indium  
a) Fixation; b) Éluat

L'échange ionique peut être utilisé pour différentes applications : i) la substitution, ii) la séparation et iii) l'enlèvement. Pour la substitution, l'échange ionique est utilisé pour récupérer des ions d'intérêt ou toxiques et les remplacer par des ions sans valeur économique ou étant non toxiques. La séparation permet de séparer de façon sélective les différents ions contenus dans

une solution selon leur affinité pour la résine. Enfin, l'enlèvement est associé à la déminéralisation d'une solution. Un échangeur cationique (sous forme H<sup>+</sup>) et un échangeur anionique (sous forme OH<sup>-</sup>) sont combinés. Tous les ions présents sont enlevés et remplacés par de l'eau (Luqman, 2012).

En ce qui a trait à la récupération de l'In par échange ionique, les résines de type fortement acide ayant comme groupement fonctionnel l'acide sulfonique, comme la résine Lewatit K-2621 sont utilisées (López Díaz-Pavón *et al.*, 2014). Il faut toutefois noter que ce sont les résines cationiques chélatantes ayant comme groupement fonctionnel l'acide iminodiacétique qui sont les plus couramment employées (Ferella *et al.*, 2017). Le [Tableau 2.5](#) fait état de plusieurs études où des résines ayant ce groupement ont été utilisées pour la récupération de l'In présent dans des lixiviats acides.

**Tableau 2.5** Tableau récapitulatif des procédés effectuant la récupération de l'In par échange ionique avec groupement fonctionnel acide iminodiacétique

Matériau (matrice)	Résine	Conditions d'opération fixation	Fixation de l'In (%)	Conditions d'opération élution	Élution de l'In (%)	Référence
InCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O)	Lewatit TP 207	[In] = 50 mg/L, pH 3,4, 25 °C, 2 h	99	HCl (1 M) ou H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1 M), 1 h	> 99*	Lee et Lee (2016)
Panneaux LCD (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Amberlite IRC748	[In] = 26,8 mg/L, pH 3, 25 °C, 24 h	100	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2 M), 1 h	99,9**	Ferella <i>et al.</i> (2017)
Panneaux LCD (HCl et HNO <sub>3</sub> )	Lewatit TP 208	[In] = 30 mg/L, pH 2, 25 °C, 0,5 h	94,2	HCl (2 M), 5 min	94	Assefi <i>et al.</i> (2018)

\* Plusieurs pH ajustés avec HCl (1 M) ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1 M) ont été évalués par les auteurs pour l'élution (pH = 0,8, 1,4 et 1,6). C'est à un pH de 0,8 que le pourcentage d'élution le plus élevé (99%) a été observé. Ce pourcentage a été obtenu pour les deux acides. \*\* Le pH de la solution d'élution est de 0,2.

Plusieurs résines imprégnées ont été synthétisées afin de récupérer l'In. Liu *et al.* (2006) ont imprégné une résine avec le groupement fonctionnel D2EHPA, couramment utilisé pour la récupération de l'In en extraction par solvant. Ils ont évalué la séparation de l'In<sup>3+</sup>, du Ga<sup>3+</sup> et du Zn<sup>2+</sup> en milieu sulfate. Pour les essais de fixation, les solutions synthétiques utilisées ont une concentration de 200 mg de métaux/L. Pour les essais visant à générer l'isotherme de sorption, la concentration initiale en métaux était variée et le temps de contact fixe. La force ionique des solutions a été ajustée avec 0,1 M de sulfate de sodium. Le ratio solide/liquide (ratio S/L) utilisé pour les essais est de 5 g résine sèche/ L. Le temps d'équilibre de fixation de l'In est fixé à 2,5 h.

Ils ont également déterminé que l'extraction de l'In se fait dans des solutions à pH acide. La quantité maximale d'In sorbée avec cette résine est de 46,8 mg In/g de résine. Adhikari *et al.* (2012) ont synthétisé deux résines échangeuses de cations imprégnées. Le squelette de la résine est à base de calixarène, à savoir : i) le calix[4]arène et ii) le calix[6]arène. Le groupement fonctionnel est de type acide carboxylique. La capacité de fixation de l'In de ces résines (en mg In/g résine) est de 109 mg/g pour le calix[4]arène et de 214 mg/g pour le calix[6]arène. Une résine, dont le squelette est obtenu après nitration des groupements benzène présents dans un copolymère de styrène-divinylbenzène, a été synthétisée par Li *et al.* (2012). L'extractant employé est l'acide sec-octylphénoxy-acétique. Nakamura *et al.* (2009) présentent une résine dont le squelette est un copolymère d'ester méthacrylique et où l'extractant est l'acide bis(4-cyclohexylcyclohexyl) phosphorique. Cette résine a une capacité maximale d'adsorption de l'In de 25,3 mg/g. Wei *et al.* (2016) ont synthétisé une résine imprégnée d'un extractant organophosphoré neutre, le Cyanex 923. Le taux de récupération d'In obtenu avec cette résine est supérieur à 98,9%. Une résine imprégnée avec de l'acide 2-éthylhexylphosphorique mono (2-éthylhexyl)ester a été synthétisée par Yuan *et al.* (2010). Ils ont ensuite synthétisé un enrobage par réticulation de poly(alcool de vinyle) et d'acide borique. Une limitation des résines imprégnées est qu'elles montrent des problèmes de stabilité. En effet, une perte de l'extractant qui a été imprégné sur le squelette peut être observée lors de leur utilisation. L'enrobage vise donc à améliorer la stabilité de la résine synthétisée. Les résultats obtenus indiquent qu'il est possible de récupérer plus de 90% de l'In présent en solution avec 0,30 g de cet adsorbant. Enfin, Inoue et Alam (2015) ont développé un système composé de deux colonnes ayant chacune un type de résine imprégnée différent afin de récupérer l'In présent dans un lixiviat provenant de la lixiviation de poudre de panneaux LCD avec du HCl (3 M). La première colonne contient une résine imprégnée de l'Aliquat 336, un extractant à base d'ammonium quaternaire. Cette colonne permet de récupérer des éléments comme le Fe, le Sn et le Zn. La seconde colonne contient plutôt une résine imprégnée de Cyanex 923, permettant de récupérer sélectivement l'In. Ces colonnes ont été éluées avec du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,1 M).

Un exemple de filière complète permettant le recyclage des écrans LCD usagés afin de récupérer l'In a été développé par la compagnie japonaise Sharp Corporation. Selon Tsujiguchi (2012), Sharp recycle l'In déposé sur leurs équipements depuis 2005. Par contre, le recyclage des panneaux LCD usagés n'était pas fait à cette époque. Maintenant, la compagnie a développé un procédé basé sur l'emploi d'une résine échangeuse d'anions qui permet de faire la valorisation de l'In contenu dans les panneaux LCD usagés. Ce procédé permet de traiter 240 kg de panneaux LCD par jour avec un taux de récupération de l'In de 94%. La première étape du

procédé est une lixiviation chimique des panneaux LCD avec HCl. Cette étape permet d'obtenir des chlorocomplexes d'In et de Sn qui se comportent comme des anions. Ces complexes sont adsorbés sur une résine échangeuse d'anions. Une étape d'élution avec de l'eau est ensuite faite. Elle permet d'éluer l'acide présent sur la résine (qui peut être réemployé pour l'étape de lixiviation) et de former des chlorocomplexes aqueux d'In et de Sn. Ce changement de ligand entre les ions chlorures et les molécules d'eau permet la formation de complexes cationiques et rend possible la désorption des métaux. Enfin, toujours selon Tsujiguchi (2012), il est possible de récupérer le Sn et l'In en ajustant le pH à des plages entre 1,5-2,5 et 4,5-5,5, respectivement.

#### 2.5.4 Autres technologies

Les trois principales technologies de récupération de l'In ont été présentées dans les sections précédentes. Cependant, plusieurs autres technologies sont utilisées pour cet objectif. La présente section les présente sommairement. Il est important de mentionner que, pour la récupération de l'In, les études sélectionnées dans cette section ne portent pas toutes sur la récupération de l'In présent dans un lixiviat issu d'écrans LCD usagés. Certaines études ont été faites sur des solutions synthétiques de sels métalliques d'In, seul ou en combinaison avec d'autres éléments.

Les premières technologies sont des techniques dites électrochimiques. La cémentation est un procédé de réduction durant lequel le lixiviat est mis en contact avec des poudres métalliques comme le Cu ou le Zn. Cette technologie permet d'obtenir des métaux purs, même quand ils sont présents à de faibles concentrations dans le lixiviat (Perez *et al.*, 2019). Pour la récupération de l'In, la cémentation avec la poudre de Zn a été utilisée par Rocchetti *et al.* (2015) et Li *et al.* (2011). L'électrocoagulation est une technique basée sur la production électrochimique d'agents coagulants qui déstabilisent des particules en suspension telles des particules métalliques. La dissolution d'anodes sacrificielles de Fe et d'Al permet d'obtenir des cations qui jouent le rôle d'espèces coagulantes. Ils forment des oxydes ferriques ou des hydroxydes d'aluminium qui favorisent l'agglomération des particules ainsi que leur précipitation (Perez *et al.*, 2019). Chou *et al.* (2009) ont utilisé l'électrocoagulation avec une électrode de Fe pour récupérer l'In présent dans un effluent synthétique. En présence de métaux et de Fe(III), deux phénomènes peuvent avoir lieu, l'adsorption ou la coprécipitation. Selon Sunderman (1956), le Fe peut agir comme agent de piégeage pour les métaux. Cet effet peut être observé lors de la formation de l'hydroxyde de fer ferrique,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , un agent de piégeage peu sélectif qui peut être formé quand le pH est près de 3. Il est de nature gélatineuse et coagule rapidement. Il est utilisé pour adsorber

les métaux formant des oxydes hydratés à des pH légèrement acides ou neutres. La Figure 2.9 présente le diagramme de solubilité des différents hydroxydes d'In pouvant être formés en fonction du pH. Il est possible de remarquer que la solubilité de  $\text{In}(\text{OH})_3$  est minimale pour une gamme de pH allant de 5,5 à 8,5.

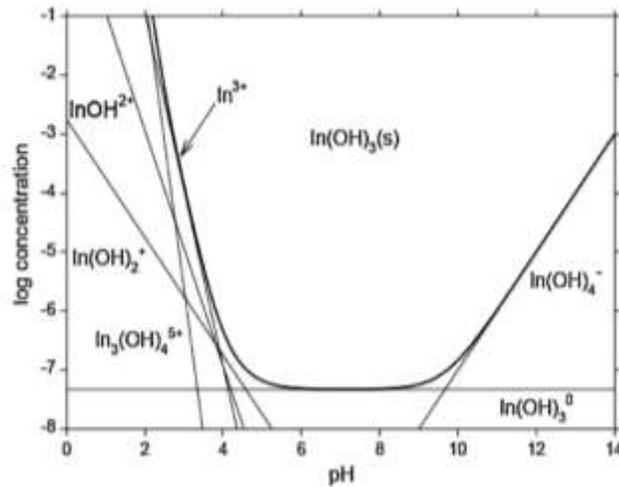


Figure 2.9 Diagramme de solubilité de l'In en fonction du pH, tiré de Chou et Huang (2009)

Les phénomènes mentionnés précédemment ont été évalués de façon expérimentale par Lagrou et Verbeek (1969), Chou et Huang (2009) et Chou *et al.* (2009). Lagrou et Verbeek (1969) indiquent qu'ils ont pu récupérer l'In par coprécipitation en utilisant le  $\text{Fe}^{3+}$  comme collecteur. La plage de pH où s'effectue cette réaction est de 4,5 à 5,0. Les ions  $\text{Fe}^{2+}$  sont générés à l'anode et peuvent être convertis en  $\text{Fe}^{3+}$  dans un milieu où le pH est faible. Les ions  $\text{OH}^-$  sont générés à la cathode. Il peut ainsi y avoir formation d'hydroxydes de Fe qui peuvent enlever des contaminants, ou l'In, par des phénomènes de coprécipitation et d'adsorption. Les auteurs ont comparé l'électrocoagulation ainsi que la précipitation avec du NaOH sur l'enlèvement de l'In à différents pH. À un pH de 3,6, l'enlèvement de l'In par le NaOH est de 4,7%, tandis qu'il est de 28,5% avec l'électrocoagulation (Chou et Huang, 2009; Chou *et al.*, 2009). Enfin, l'électrodéposition permet la récupération de métaux sous leur forme métallique. Pour cette technique, un courant électrique est appliqué au lixiviat contenant le métal d'intérêt. Celui-ci va être déposé à la surface de la cathode où il peut être récupéré (Perez *et al.*, 2019). Malinowska *et al.* (2006) rapportent les conditions d'opération ainsi que les résultats de récupération de l'In par électrodéposition dans différentes solutions synthétiques.

La technique d'adsorption sur support solide a été préalablement abordée à la [Section 2.5.3](#) avec la récupération de l'In à l'aide de l'échange ionique. Cependant, d'autres techniques de récupération basée sur le même principe peuvent être utilisées telles que la biosorption (Nicomel *et al.*, 2020; Ogi *et al.*, 2012; Pennesi *et al.*, 2019) ou encore l'adsorption de l'In sur de la magnétite fonctionnalisée avec de l'éthylène diamine (Chiou *et al.*, 2015).

Enfin, d'autres techniques peuvent également être employées : i) l'extraction de l'In avec de l'eau sous-critique (Yoshida *et al.*, 2014), ii) avec des liquides ioniques (Luo *et al.*, 2019) ou iii) par réduction sous vide en présence de carbone (He *et al.*, 2014). Chou et Yang (2008) ont développé une technique afin de récupérer l'In présent dans un effluent synthétique dont la composition est similaire à l'effluent obtenu par des entreprises effectuant la gravure de l'ITO. Cette technique utilise le dioxyde de carbone supercritique combiné à un agent chélatant pour récupérer l'In. Bien que plusieurs agents chélatants aient été testés, le chélatant qui a permis le taux de récupération de l'In le plus élevé (90,9%) est l'acide pipéridinylthiocarbamique.

### **2.5.5 Comparaison des différentes technologies**

La présente section traite des avantages et des inconvénients associés aux trois principales techniques de récupération de l'In présent dans un lixiviat, synthétique ou non, provenant d'un procédé hydrométallurgique. Ces techniques sont la précipitation, l'extraction par solvant ainsi que l'échange ionique. Les deux dernières techniques sont basées sur des principes chimiques similaires même si elles diffèrent en ce qui a trait à leur technologie (Tavlarides *et al.*, 1987). Les principaux avantages et inconvénients de ces trois techniques sont résumés au [Tableau 2.6](#).

Les avantages et inconvénients associés à la précipitation sont présentés sous l'angle d'une précipitation effectuée avec un composé chimique alcalin qui permet d'obtenir l'In sous sa forme hydroxyde,  $\text{In}(\text{OH})_3$ . Cependant, il est à noter que ces avantages et inconvénients sont également applicables à la précipitation effectuée avec d'autres composés chimiques. La précipitation avec un composé alcalin est largement employée, car c'est un procédé simple et qu'il est facile de contrôler le pH d'une telle solution. Cependant, ce procédé génère un volume important de boues de faible densité, ce qui engendre des problèmes pour la déshydratation et l'élimination de celles-ci. Il y a aussi un coût élevé associé aux réactifs utilisés (Fu et Wang, 2011; Zhu *et al.*, 2019). Les précipités sous forme d'hydroxydes ont aussi tendance à se solubiliser si le pH de la solution change (Blais *et al.*, 1999).

L'extraction par solvant est simple et rapide (Adhikari *et al.*, 2012). Cette technique présente une grande efficacité en ce qui concerne l'extraction et la séparation des métaux (Nguyen et Lee, 2018). Elle permet aussi d'atteindre une pureté élevée. Par contre, cette technique présente plusieurs inconvénients. Elle est non économique pour le traitement de grands volumes de solution contenant une faible quantité de métaux, au contraire de l'échange ionique (Tavlarides *et al.*, 1987). Les frais de fonctionnement sont élevés puisque la technologie nécessite plusieurs étapes de séparation, ce qui engendre des pertes de solvants coûteux et non écologiques (Assefi *et al.*, 2018). En effet, il peut y avoir une dissolution partielle de l'extractant dans la phase aqueuse, ce qui est une limitation économique et cela entraîne aussi un danger au niveau environnemental (Liu *et al.*, 2006). Également, elle entraîne une exposition à des solvants toxiques (Adhikari *et al.*, 2012). Enfin, il faut gérer les solvants utilisés et les régénérer dans l'optique de diminuer les coûts d'opération associés aux produits chimiques (Blais *et al.*, 1999).

L'échange ionique est une technique dite « verte » ayant une efficacité d'enlèvement importante et une cinétique rapide (Assefi *et al.*, 2018; Fu et Wang, 2011). Comme d'autres techniques d'extraction en phase solide, l'échange ionique est une méthode efficace pour isoler et concentrer les solutés contenus dans un grand volume de liquide (Adhikari *et al.*, 2012). C'est une technique simple en ce qui a trait à l'équipement nécessaire et à son opération. L'adsorbant peut être utilisé pour de multiples cycles de fixation-élution sans perdre sa capacité de fixer les métaux d'intérêt (Liu *et al.*, 2006). Elle consomme peu d'énergie et peut être opérée à des débits d'alimentation élevés. De plus, les composés chimiques employés pour la régénération de la résine ne sont pas dispendieux. Un inconvénient associé à cette technologie est que si des ions compétiteurs sont fixés sur la résine, cela vient limiter l'efficacité des résines dites non sélectives. (Luqman, 2012). Contrairement à l'extraction par solvant, pour cette technique, les taux de transfert de masse sont faibles, nécessitant des équipements de grande taille (Tavlarides *et al.*, 1987).

**Tableau 2.6 Comparaison des trois techniques de récupération de l'In**

<b>Technique</b>	<b>Précipitation</b>	<b>Extraction par solvant</b>	<b>Échange ionique</b>
Avantages	Simple	Rapide Grande efficacité d'extraction et de séparation des métaux	Simple (équipement, opération) Technologie « verte » Cinétique rapide Adsorbant peut être utilisé pour plusieurs cycles de fixation-élution
Inconvénients	Peu sélective Coûts des réactifs Génération d'un volume important de boues	Utilisation de solvants (toxiques, dangereux pour l'environnement, coûts élevés) Nécessite plusieurs étapes de séparation	Faible sélectivité (selon le type de résine) Faible taux de transfert de masse Nécessite des équipements de grande taille



### **3. HYPOTHÈSE, OBJECTIFS ET ORIGINALITÉ DE L'ÉTUDE**

---

#### **3.1 Hypothèse de recherche**

L'hypothèse de recherche du présent projet est qu'il est possible de développer une méthode de récupération sélective de l'In présent (50 mg/L) dans un lixiviat acide ( $H_2SO_4$ ) contaminé en Fe (200 mg/L) obtenu à partir des écrans LCD d'ordinateurs usagés. En choisissant des composés sélectifs (e.g., STP pour précipitation, résines cationiques ou chélatantes pour échange ionique), il serait possible de récupérer efficacement l'In (> 80%), tout en diminuant de manière importante les teneurs en impuretés, notamment le Fe (< 5 mg/L) et ce, malgré les propriétés physico-chimiques similaires de ces deux éléments. Cette méthode devra être simple d'opération, sélective et économique.

#### **3.2 Objectifs**

L'objectif principal de ce projet de recherche est de mettre en place un procédé de récupération sélective de l'In présent dans les lixiviats acides issus des procédés hydrométallurgiques appliqués aux écrans LCD. Pour répondre à cet objectif général, deux objectifs spécifiques (OS) ont été définis :

- 1) Comparer l'efficacité de la précipitation en présence de STP et de l'échange ionique pour la récupération sélective de l'In présent dans un effluent synthétique ayant une composition similaire à celle d'un lixiviat acide issu d'écrans LCD d'ordinateurs usagés, notamment en employant un lixiviat synthétique dont la matrice est une solution de  $H_2SO_4$ ;
- 2) Appliquer la technologie sélectionnée à OS 1 sur un lixiviat réel et l'optimiser afin d'obtenir une filière complète de récupération de l'In présent dans des écrans LCD d'ordinateurs usagés.

#### **3.3 Originalité de l'étude**

##### **3.3.1 Projet global**

Le projet de recherche dans son ensemble est original, car il a pour objectif de développer un procédé hydrométallurgique visant à récupérer l'In présent dans les écrans LCD d'ordinateurs usagés et ce, en minimisant les étapes de prétraitement mécanique et chimique.

### 3.3.2 Présent projet de recherche

L'originalité du présent projet de recherche est attribuable à la comparaison de deux technologies (e.g. précipitation et échange ionique) en ce qui concerne leur performance de récupération sélective de l'In présent dans un lixiviat en milieu sulfurique, produit à partir d'écrans LCD usagés.

Le groupement fonctionnel de la résine échangeuse d'ions utilisée est courant pour la récupération de l'In en extraction par solvant. Cependant, il n'existe pas, au meilleur des connaissances du groupe de recherche, de résine imprégnée qui soit utilisée pour la récupération de l'In dans un lixiviat réel produit à partir d'écrans LCD usagés à l'échelle laboratoire et industrielle. En effet, au regard des informations disponibles, seul Liu *et al.* (2006) ont synthétisé en laboratoire une résine avec ce groupement. Toutefois, leur objectif est plutôt de séparer de façon sélective l'In<sup>3+</sup>, le Ga<sup>3+</sup> et le Zn<sup>2+</sup> dans des solutions synthétiques.

## 4. MÉTHODOLOGIE

---

Le présent chapitre porte sur la méthodologie suivie dans le cadre de ce projet de recherche. Les différentes sections présentent les principales étapes requises pour répondre aux OS énoncés à la [Section 3.2](#).

### 4.1 Démarche méthodologique

Le projet de recherche global peut être résumé ainsi : développer un procédé hydrométallurgique de récupération de l'In présent dans les écrans LCD d'ordinateurs usagés. La [Figure 4.1](#) présente la démarche méthodologique du projet global qui comprend deux grandes parties à savoir : i) la lixiviation acide des écrans LCD (travaux antérieurs de l'équipe de recherche) et ii) la récupération sélective de l'In présent dans le lixiviat acide obtenu. La première partie du projet global concerne le développement et l'optimisation de la lixiviation acide des écrans LCD usagés. Cette partie a été effectuée à l'échelle laboratoire lors de travaux antérieurs (Moutiy et al., 2020). La seconde partie, quant à elle, concerne la mise en place et l'optimisation d'un procédé de récupération sélective de l'In présent dans le lixiviat acide généré. C'est cette partie qui a été réalisée dans le cadre du présent projet de recherche (se référer à la partie encadrée dans la [Figure 4.1](#)).

La première partie a été effectuée sur des écrans LCD d'ordinateurs et de portables usagés. Après caractérisation des différentes composantes de l'écran LCD, deux éléments ont été sélectionnés à savoir : i) le panneau LCD et ii) le panneau de verre, car ils contiennent une teneur importante en In. Ces composantes ont été déchiquetées et broyées avant d'être soumises au procédé de lixiviation acide. En ce qui a trait à la seconde partie, qui fait l'objet de ce projet de recherche, les essais de récupération sélective de l'In ont été faits sur deux types de lixiviats, synthétique et réel. Tout d'abord, un lixiviat synthétique de composition similaire au lixiviat réel obtenu lors de la première partie du projet a été préparé. Il a été utilisé pour les essais préliminaires de précipitation (en présence d'hydroxyde de sodium et de tripolyphosphate de sodium - STP) ainsi que pour le choix d'une résine échangeuse d'ions présentant une sélectivité envers l'In. Les différentes étapes effectuées dans le développement du procédé de récupération de l'In par échange ionique sont présentées à la [Figure 4.1](#). Une évaluation de l'efficacité de fixation de l'In de diverses résines, réalisée en présence du lixiviat synthétique, a permis de sélectionner celle présentant la plus grande sélectivité envers l'In. Une filière complète de

récupération de l'In a ensuite été développée et optimisée en utilisant cette résine, la Lewatit VP OC 1026, sur un lixiviat réel issu d'écrans LCD d'ordinateurs usagés.

Le ratio In/Fe a été utilisé comme paramètre intégrateur dans le cadre de ce projet. Le Fe a été choisi comme autre élément de ce facteur, car il est considéré comme la principale impureté présente dans le lixiviat. Ce sont les concentrations de ces éléments dans la fraction liquide des différents essais qui ont été utilisées pour effectuer le calcul. Dans le cadre des essais de précipitation sélective, l'objectif est de minimiser le ratio In/Fe dans le lixiviat, car cela indique que la concentration d'In est maximisée dans le précipité et que la concentration de Fe est minimisée dans celui-ci. Dans le cas des essais d'échange ionique, deux cas de figure sont possibles. Le premier est celui du dépistage où l'objectif est également de minimiser le ratio In/Fe. Cela est fait afin d'avoir la quantité d'In fixée sur la résine la plus élevée et de minimiser la quantité de Fe fixée. Le second cas est celui de l'élution où l'objectif est de maximiser le ratio In/Fe, car l'objectif est de maximiser la concentration d'In présente dans l'éluat, afin d'obtenir un produit purifié, et de minimiser celle du Fe.

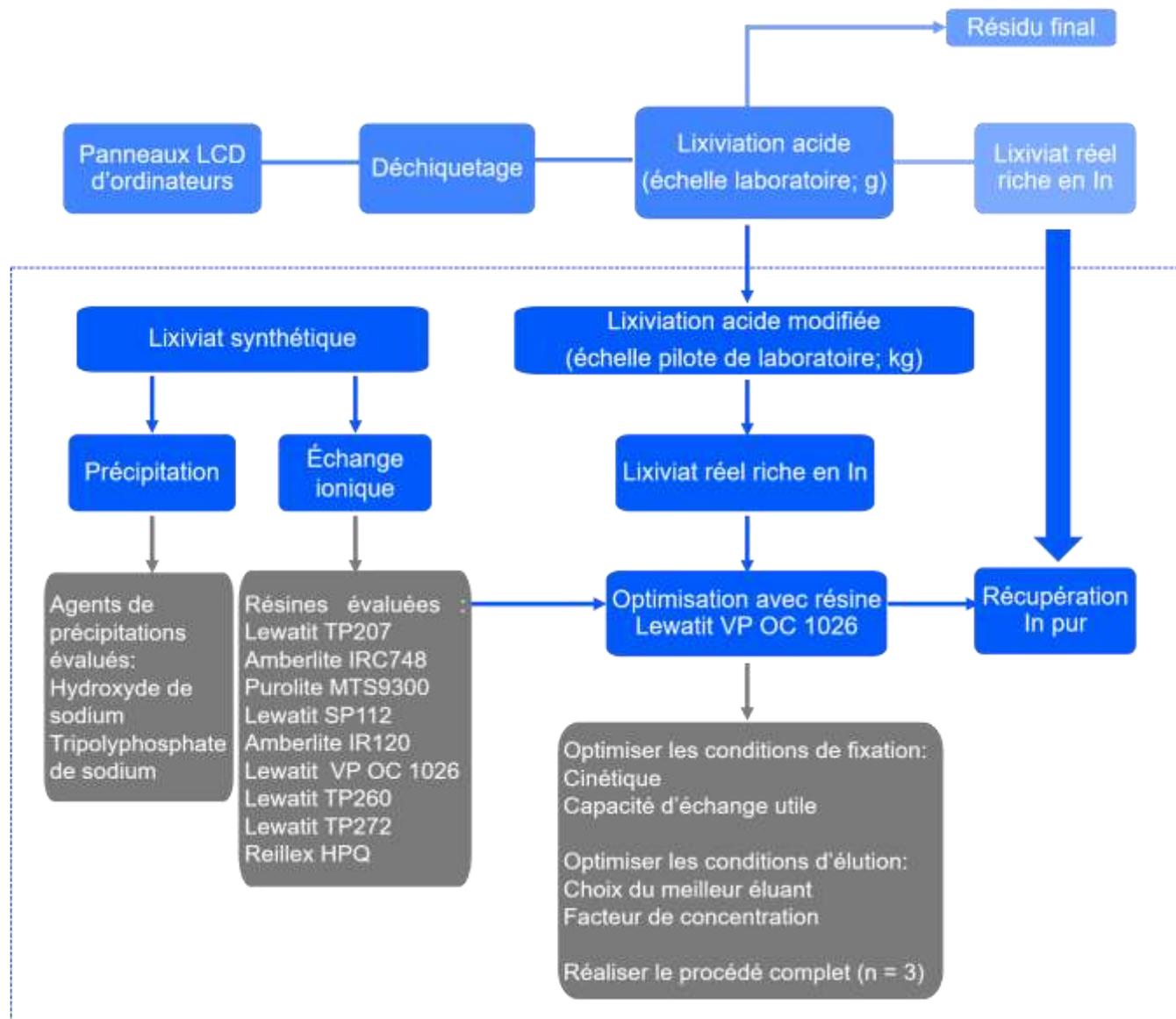


Figure 4.1 Démarche méthodologique du projet

## 4.2 Préparation des solutions synthétiques

Les essais préliminaires de précipitation et de sélection d'une résine échangeuse d'ions ont été réalisés sur un lixiviat synthétique. La composition de ce lixiviat est basée sur celle d'un lixiviat réel obtenu lors de travaux antérieurs ([Annexe I](#)). Dans le cadre de ce projet de recherche, deux lixiviats synthétiques ont été préparés. Selon la disponibilité des produits chimiques, l'emploi de la forme sulfate des éléments a été privilégiée, étant donné que le procédé de lixiviation est réalisé en milieu sulfurique. Le premier lixiviat, nommé « Lix1 », a été utilisé dans le cadre des séries d'essais présentés aux [Sections 4.3.1](#) et [4.3.2](#). Le second lixiviat synthétique, nommé « Lix2 », dont la préparation est détaillée ci-dessous a été utilisé pour les autres séries d'essais. La matrice de ces lixiviats est une solution de  $H_2SO_4$ . Certains éléments présents dans le lixiviat réel ont été omis lors de la préparation des lixiviats synthétiques en raison de leur faible concentration dans le lixiviat réel. Il s'agit notamment de l'As, de l'Eu et du Nd.

Le lixiviat « Lix2 » a été préparé en combinant divers sels métalliques et étalons certifiés de métaux. Les sels métalliques employés pour préparer les différentes solutions sont présentés à l'[Annexe II](#). Bien que deux types de sels de fer soient présentés dans cette annexe, seul le fer ferreux a été utilisé dans cette solution. Un volume de 5 L de ce lixiviat a été préparé. Les sels métalliques ont été dilués dans une solution diluée de  $H_2SO_4$  (Fisherbrand, réactif ACS-pur, #lot:112124), permettant d'atteindre une concentration en acide de 0,1 M. Le lixiviat synthétique a été agité durant une nuit afin de permettre la solubilisation des sels métalliques. En raison de la présence de particules solides dans le lixiviat, celui-ci a ensuite été filtré sous vide sur un filtre P8 (Fisherbrand, P8, diamètre = 18,5 cm, porosité grossière, #lot : 1380979012G3V). La composition moyenne de ce lixiviat synthétique est présentée à l'[Annexe III](#). Pour la durée des essais envisagés, un volume de 5 L de lixiviat a été préparé afin de s'assurer de son homogénéité et ainsi permettre les comparaisons entre les conditions testées. Le lixiviat a été conservé dans une chambre froide à 4 °C pour la durée des essais. Il est important de noter qu'une homogénéisation du lixiviat a été effectuée avant chaque essai en l'agitant 15 min à 200 rotations par minute (rpm) à l'aide d'un agitateur mécanique (Heidolph, RZR2020, #lot :091354117).

Solutions synthétiques de fer et d'indium

Le tripolyphosphate de sodium (STP) peut être utilisé comme agent chélatant afin de récupérer l'indium. Par contre, le Fe peut être complexé par le STP de façon plus favorable que l'In. Afin de vérifier le mécanisme de réaction entre le STP et ces deux éléments, plusieurs solutions contenant un seul élément ou une combinaison des deux ont été préparées. Les sels

métalliques employés pour préparer les différentes solutions sont présentés à l'[Annexe II](#). Deux types de sels de fer ont été utilisés, le sulfate de fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et le sulfate de fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ), afin d'évaluer l'influence du degré d'oxydation du Fe sur l'efficacité de récupération sélective de l'In par le STP. Au total, 4 solutions différentes ont été préparées. Dans ces solutions, la concentration en In est d'environ 100 mg/L et celle en  $\text{Fe}^{2+}$  (ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) est de 200 mg/L. La matrice de ces solutions est une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,1 M (préparée à partir de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  grade ACS-pur).

### 4.3 Précipitation de l'indium avec le tripolyphosphate de sodium

Tel que présenté dans la revue de littérature, le STP est un agent chélatant qui permet la récupération de l'In. Selon Jiang *et al.* (2011), le pourcentage de récupération le plus élevé pour l'In (> 95%) a été obtenu dans les conditions suivantes : ratio molaire STP/In de 0,91/1, pH ajusté à 2,6 et une réaction entre le STP et l'In d'une durée de 1,5 h à température pièce. Les paramètres évalués dans le cadre de ce travail sont : i) le ratio molaire STP/In, ii) le pH de la réaction et iii) l'utilisation du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  comme agent réducteur pour réduire  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$ . Une étude de la cinétique de la réduction du fer ferrique avec différents ratios stœchiométriques  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}^{3+}$  a été réalisée. Enfin, les mécanismes de réaction entre le STP et les deux éléments d'intérêt, le Fe ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) et l'In ont été étudiés. L'équation faisant état du bilan de la réaction entre le STP et l'In a été présentée dans la revue de littérature ([Équation 6](#)).

Dans le cadre des essais de précipitation avec le STP, les échantillons des essais présentés à la [Section 4.3.1](#) ont été filtrés avec une seringue contenant un filtre G8 (Fisherbrand, « Glass Fiber Filter Circles G8 », diamètre = 2,5 cm, porosité = 2,5  $\mu\text{m}$ ). Les échantillons des essais présentés dans les autres sections ont été filtrés sous vide sur des filtres G6 (Fisherbrand, « Glass Fiber Filter Circles G6 », diamètre = 4,25 cm, porosité = 1,6  $\mu\text{m}$ ). À moins qu'une autre information ne soit précisée, tous les essais ont été effectués dans un erlenmeyer à chicanes d'une capacité de 500 mL. Les échantillons ont été agités sur une table oscillante comportant un bain-marie permettant de contrôler la température au besoin (Lab-line, « Orbit Shaker Bath »). Les paramètres qui varient selon les expériences comprennent notamment la période de temps, la vitesse d'agitation et la température. La vitesse d'agitation est exprimée en rpm. Si un ajustement de pH était requis, il a été fait en ajustant le pH avec du NaOH solide, afin d'éviter de diluer de façon importante l'échantillon, et/ou des solutions de NaOH et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de concentrations variées.

#### **4.3.1 Choix du meilleur ratio molaire en présence de métabisulfite de sodium**

Plusieurs essais ont été effectués afin de déterminer le meilleur ratio molaire STP/In pour la réaction de précipitation avec le STP. Pour ces essais, le pH d'un litre de Lix#1 a préalablement été ajusté à 3. La masse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  (Acros Organics, extra pur & anhydre, #lot : A0350805042) à ajouter pour réduire le  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  a été calculée en fonction de la concentration initiale en Fe, en s'assurant d'en ajouter un excès stœchiométrique de 20%. Après un temps d'agitation de 15 min, des échantillons de 100 mL ont été prélevés à partir du lixiviat synthétique à pH 3. Selon les différents ratios molaires STP/In visés, une masse de STP a ensuite été ajoutée aux échantillons. Ils ont été agités à 150 rpm durant 15 min. Les différents ratios molaires STP/In évalués sont les suivants : 1/1, 2/1, 6/1, 9/1, 12/1 et 30/1. Un contrôle a également été préparé en préparant un échantillon auquel le STP n'a pas été ajouté.

#### **4.3.2 Essais cinétiques de réduction du fer par le métabisulfite de sodium**

Dans l'optique d'avoir en solution une quantité suffisante de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  pour réduire la totalité du  $\text{Fe}^{3+}$  présent dans le lixiviat, une étude cinétique avec différents ratios molaires  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}^{3+}$  a été réalisée. Selon les différents ratios molaires  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}^{3+}$  visés, une masse de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  a été ajoutée à différents échantillons de 100 mL du Lix#1 préalablement ajusté à pH 3. Les ratios molaires  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}^{3+}$  qui ont été évalués sont les suivants : 0, 1/1, 1,5/1, 2/1 et 3/1. Un contrôle a également été effectué en préparant un échantillon auquel le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  n'a pas été ajouté. Les échantillons ont été agités de façon constante durant 120 min. Le pH et le POR ont été mesurés dans chaque échantillon selon les temps suivants : 0, 15, 30, 60, 90 et 120 min.

#### **4.3.3 Choix du meilleur pH**

Afin de sélectionner le meilleur pH pour effectuer la réaction de précipitation entre le STP et l'In, les pH suivants ont été évalués : 2,6 - 2,8 - 3,0 - 3,2 et 3,5. Pour ces essais, cinq échantillons de 100 mL du Lix#2 ont été préparés. Le pH de chacun de ces échantillons a été ajusté selon le pH désiré (un réplica/pH). Un échantillon initial a été prélevé pour fin de comparaison. Une masse de STP a ensuite été ajoutée à chaque échantillon afin d'obtenir un ratio molaire STP/In de 6/1. Les échantillons ont été agités à 150 rpm durant 6 h. Une séparation solide-liquide sur filtre G6 a été effectuée par filtration sous vide et un échantillon a été prélevé.

#### **4.3.4 Vérification du mécanisme réactionnel avec solutions synthétiques de fer et d'indium**

Les essais ont été effectués sur des solutions seules de  $\text{Fe}^{2+}$ , de  $\text{Fe}^{3+}$  et de  $\text{In}^{3+}$  ou sur une solution combinée d'In et de Fe. Ils ont été effectués à trois pH différents : 2,6, 3,0 et 3,5. Pour ces essais, un volume de 100 mL de solution a été utilisé. Le pH de chaque échantillon a été ajusté avec du NaOH. L'échantillon a ensuite été séparé dans deux erlenmeyers et une masse de STP (selon le ratio molaire STP/In = 6/1) a été ajoutée dans un des deux erlenmeyers. L'autre erlenmeyer a été utilisé comme blanc afin d'évaluer le pourcentage d'enlèvement attribuable à l'ajustement du pH, car il ne contient pas de STP. Les échantillons ont été agités à 150 rpm durant 6 h avant qu'une séparation solide-liquide soit effectuée sur un filtre G6. Une partie aliquote a été prélevée lorsque chaque pH était atteint.

#### **4.4 Essais préliminaires de récupération de l'indium par l'échange ionique**

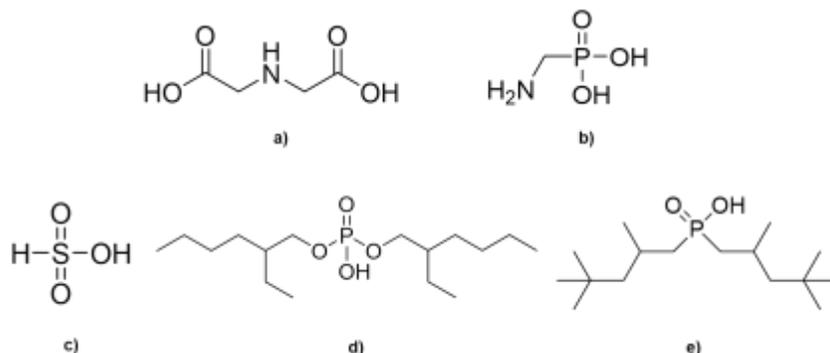
Cette série d'essais a été effectuée en mode « lot », c'est-à-dire qu'après avoir été pesées, les résines échangeuses d'ions ont été mise en contact avec une solution, le lixiviat. La masse de résine pesée (environ précisément 0,5 g) a été mise en contact avec 50 mL de Lix#2 dans des erlenmeyers à chicanes de 500 mL. L'échantillon a ensuite été agité durant 24 h à 150 rpm. Après 24 h de contact avec la résine, une séparation solide-liquide, soit une filtration sous vide à l'aide d'un filtre G6, a été effectuée afin de séparer le lixiviat de la résine.

Les essais préliminaires présentés dans cette section n'ont été faits que pour l'étape de fixation. Ils répondent à deux objectifs : i) évaluer le potentiel de fixation de l'In de diverses résines échangeuses d'ions (différents groupements fonctionnels testés) et ii) identifier si un ajustement du pH du lixiviat peut permettre d'améliorer le potentiel de fixation de l'In par la résine Lewatit VP OC 1026.

##### **4.4.1 Dépistage d'une résine échangeuse d'ions sélective à l'indium**

Plusieurs résines échangeuses d'ions ont été évaluées dans l'objectif de connaître leur potentiel de fixation de l'In. Les groupements fonctionnels de ces résines sont présentés à la [Figure 4.2](#). Elles sont présentées de façon plus détaillée au

Tableau 4.1. Les informations présentées sont, pour la plupart, issues des fiches techniques provenant des fabricants.



**Figure 4.2 Groupements fonctionnels des différentes résines échangeuses d'ions testées**  
a) Acide iminodiacétique ; b) Acide aminométhylphosphonique ; c) Acide sulfonique ; d) D2EHPA ; e) Acide Bis-(2,4,4-triméthylpentyl-) phosphinique

Avant leur utilisation, les diverses résines échangeuses d'ions (10 g) ont été conditionnées à trois reprises avec 200 mL d'eau distillée en agitant le mélange résine/eau distillée durant 10 min à 150 rpm. En raison d'une erreur, la résine Lewatit VP OC 1026 a été conditionnée de façon similaire aux autres résines évaluées (avec de l'eau distillée). Par contre, elle aurait dû subir un conditionnement particulier, suivant la recommandation du fabricant. Ce conditionnement est détaillé à la [Section 4.7](#). Après cette étape, le pourcentage d'humidité de chaque résine a été déterminé. Les masses de résines utilisées dans les différents essais/calculs sont exprimées en grammes de résine sèche. Le pourcentage d'humidité de chaque résine pouvant varier, dans un souci de standardiser les différents essais, ce paramètre a été mesuré pour chaque résine après conditionnement. Après ce conditionnement, les résines ont été conservées dans des contenants en plastique étanches en considérant que le pourcentage d'humidité ne variait pas dans le temps.

Dans le cadre de cet essai, la masse de résine employée était en excès par rapport au volume de lixiviat utilisé. Le nombre de sites d'échanges présents sur la résine était donc supérieur à celui requis pour que tout l'In présent soit fixé sur celle-ci. Un temps de 24 h a été utilisé, car, pour cette durée, un équilibre est présumé atteint entre l'adsorbant, la résine échangeuse d'ions, et le milieu, le lixiviat synthétique.

Tableau 4.1 Caractéristiques techniques des résines échangeuses d'ions testées lors du dépistage

Type de résine	Marque	Résine	Groupe ment fonctionnel	Taille des billes de résine (mm)
Chélatante	Lewatit	TP 207	Acide iminodiacétique	0,40-1,25
	Amberlite	IRC 748		0,50-0,65
	Puromet	MTS 9300		0,43-1,00
Chélatante	Lewatit	TP 260	Acide aminomé thylphosphonique	0,36-0,44
Cationique (fortement acide)	Lewatit	SP 112	Acide sulfonique	0,60-0,70
	Amberlite	IR 120		0,62-0,83
Chélatante (imprégnée)	Lewatit	VP OC 1026	D2EHPA	0,32-1,60
Chélatante (imprégnée)	Lewatit	TP 272	Acide Bis-(2,4,4-triméthylpentyl-) phosphinique	0,30-1,60
Anionique (fortement basique)	Reillex	HPQ	Chlorure de poly(4-vinylpyridine), ammonium quaternaire méthylé	0,30-1,00

#### 4.4.2 Influence du pH sur la fixation de l'indium par la résine Lewatit VP OC 1026

Afin d'améliorer le potentiel de fixation de l'In par la résine Lewatit VP OC 1026, deux pH différents ont été évalués, soit 1,0 (pH initial) et 3,5 (pH identifié lors d'essais précédents comme idéal pour la précipitation du fer présent dans le lixiviat synthétique sous forme d'hydroxyde).

Après ajustement du pH à 3,5, la solution résultante a été filtrée sur un filtre G6. C'est ce filtrat qui a été mis en contact avec la résine Lewatit VP OC 1026 pour évaluer le potentiel de fixation de l'In à pH 3,5. Un échantillon initial a été prélevé pour chacune des solutions, celle à pH 1 et celle à pH 3,5. Ces essais de fixation (n = 3) ont été effectués selon les conditions présentées au début de la [Section 4.4](#). Tel que mentionné en début de section, une séparation solide-liquide a été effectuée à la fin des essais. La résine utilisée dans le cadre de ces essais a été conditionnée selon la recommandation du fabricant (voir [Section 4.7](#)).

## 4.5 Écrans LCD d'ordinateurs usagés

### 4.5.1 Collecte et préparation des échantillons d'écrans LCD usagés

Dans l'optique d'optimiser le procédé de récupération de l'In à partir d'un lixiviat réel, un nombre important d'écrans LCD usagés étaient requis. Les écrans LCD d'ordinateurs usagés utilisés dans le cadre du projet ont été offerts gracieusement par l'entreprise Max Recycle (Québec, Québec), un recycleur certifié. Ces écrans (n = 30) ont été utilisés afin de générer un

volume suffisant de lixiviat réel pour réaliser les essais requis pour cette optimisation. Les caractéristiques des écrans collectés sont présentées au [Tableau 4.2](#). Après la collecte, chaque écran a été étiqueté afin que ses caractéristiques puissent être répertoriées. Neuf écrans ont été collectés directement sous la forme de panneaux LCD. Ainsi, ni le fabricant ni le modèle ne sont disponibles. Donc, dans le [Tableau 4.2](#), ces caractéristiques portent la mention « n.d. ». Certains écrans étaient complets et ils ont été manuellement démantelés afin de récupérer le panneau LCD seulement. La [Figure 4.3](#) présente les écrans LCD obtenus avant leur démantèlement. De façon plus spécifique, ce sont les panneaux LCD qui sont utilisés lors de la lixiviation acide, car ils ont été identifiés lors de travaux antérieurs comme la composante de l'écran LCD qui a la teneur en In la plus élevée (Moutiy *et al.*, 2020).



**Figure 4.3** Écrans LCD avant démantèlement

Une fois les écrans démantelés, les panneaux LCD ont été déchiquetés (Groupe Gagnon, Prévost, Qc, Canada). Le poids des panneaux envoyés pour déchiquetage est de 12,5 kg. Le déchiqueteur utilisé est un déchiqueteur Alpine 608 (Alpine Shredders, Kitchener, Ont., Canada). Le temps de déchiquetage était inférieur à une minute. Les panneaux déchiquetés ont ensuite été conservés dans une boîte de carton jusqu'à ce qu'ils soient utilisés dans des essais de lixiviation.

**Tableau 4.2 Caractéristiques techniques des écrans LCD d'ordinateurs (n = 30)**

<b>Fabricant</b>	<b>Nombre d'écrans</b>	<b>Modèle</b>	<b>Dimensions du panneau LCD (largeur x hauteur ; mm)</b>
Acer	3	X223W	483 x 305
Acer	1	AL 1706	346 x 279
Hewlett Packard	1	EliteDisplay E231	524 x 298
Hewlett Packard	1	L1750	346 x 276
Hewlett Packard	1	HPL1950	386 x 311
HP	1	w1907	416 x 260
IBM	2	6636-AB1	311 x 235
IBM	2	9419 - HB2	384 x 311
Lenovo	2	L2250pwD	483 x 305
LG	1	FlatronL1942T	386 x 311
LG	1	Flatron W2343T	524 x 298
Samsung	1	SyncMaster B1940	387 x 311
Samsung	1	SyncMaster 720N	346 x 273
Samsung	1	SyncMaster 940B	384 x 308
Samsung	1	SyncMaster 943B	384 x 308
Samsung	1	SyncMaster 2043 BW	441 x 279
Toshiba	1	n.d.	316 x 238
n.d.	4	n.d.	346 x 197 ; 348 x 197 ; 349 x 200 ; 391 x 222
n.d.	3	n.d.	483 x 273 ; 483 x 279 ; 483 x 305
n.d.	1	n.d.	540 x 305
<b>Total</b>	<b>30</b>		

#### **4.5.2 Caractérisation granulométrique des échantillons déchetés**

Une caractérisation granulométrique a été effectuée sur l'ensemble des panneaux LCD déchetés. Afin que cette caractérisation soit représentative, une étape de quartage a préalablement été effectuée. Ce traitement a permis d'obtenir les échantillons utilisés pour faire la caractérisation granulométrique (environ précisément 1 kg, n = 3) ainsi que ceux utilisés pour la réalisation de la procédure de lixiviation acide effectuée à une échelle pilote de laboratoire (environ précisément 2 kg, n = 3). Un tamisage manuel avec quatre tamis de 1, 2, 4 et 8 mm a ensuite été réalisé afin de déterminer la répartition granulométrique des particules de panneaux LCD déchetés. Les échantillons tamisés ont été récoltés, pesés puis classés selon les fractions suivantes : 1) < 1 mm ; 2) 1-2 mm ; 3) 2-4 mm ; 4) 4-8 mm et 5) > 8 mm. La [Figure 4.4](#) illustre les différentes étapes de cette caractérisation granulométrique.



**Figure 4.4** Caractérisation granulométrique des panneaux LCD : a) Panneaux LCD déchiquetés ; b) Quartage des panneaux LCD déchiquetés ; c) Panneaux LCD déchiquetés et tamisés

### 4.5.3 Composition chimique

Afin de connaître la teneur initiale des éléments présents dans les panneaux LCD usagés, trois échantillons de 1 g de panneaux LCD ayant subi le déchiquetage et le quartage ont été prélevés. Les échantillons ont ensuite été digérés selon la procédure détaillée à la [Section 4.9.3](#), à l'exception du séchage à l'étuve à 60 °C (Fisher Scientific, « Isotemp Oven »). Les échantillons digérés ont ensuite été analysés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES).

## 4.6 Lixiviation acide des écrans LCD

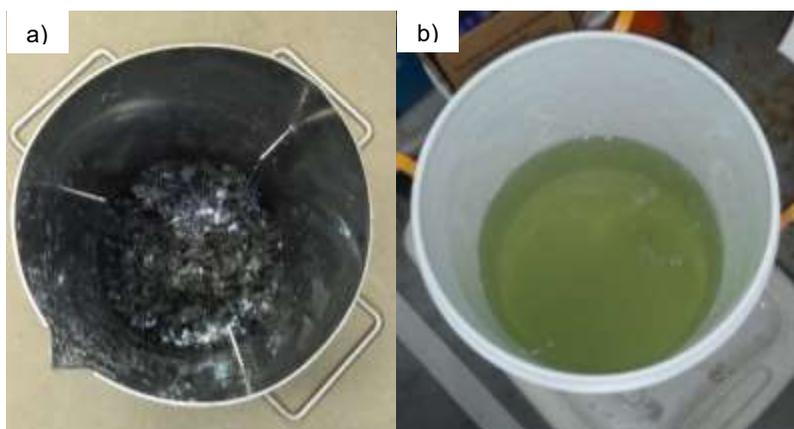
Comme mentionné précédemment, afin de permettre la réalisation des essais d'optimisation du procédé de récupération de l'In, un volume important de lixiviat a dû être généré dans le cadre de ce projet. Le procédé de lixiviation des écrans LCD en présence de  $H_2SO_4$ , développé à l'échelle laboratoire (50 g par essai) lors des travaux de Moutiy *et al.* (2020), a donc dû être adapté à une échelle pilote de laboratoire (2 kg par essai).

Le procédé de lixiviation acide développé lors de travaux antérieurs a été réalisé sur des écrans LCD d'ordinateurs et de portables usagés. L'échantillon qui a été utilisé lors de ces essais antérieurs était constitué du panneau LCD ainsi que d'une couche de verre (Moutiy *et al.*, 2020). Ces composantes des écrans LCD ont été obtenues après un prétraitement composé d'un démantèlement manuel ainsi que d'une étape de déchiquetage. La taille des particules qui ont été obtenues suite au déchiquetage était inférieure à 4 mm. L'acide qui a été employé pour la lixiviation est  $H_2SO_4$ .

Dans le cadre de ce projet de recherche, le procédé de lixiviation acide a été effectué en triplicata afin d'évaluer la variabilité associée à la composition chimique des panneaux LCD déchiquetés. Certains paramètres ont dû être modifiés afin d'adapter le procédé développé à l'échelle laboratoire (50 g par essai) à une échelle pilote de laboratoire (2 kg par essai) ( [Figure 4.5](#) ). Tout d'abord, les échantillons obtenus n'étaient constitués que du panneau LCD, car le déchiquetage de la couche de verre n'a pas été possible. De plus, il faut mentionner que 50% de l'échantillon des écrans obtenus après déchiquetage avaient une taille supérieure à 4 mm. Afin d'assurer une bonne agitation des écrans, la vitesse d'agitation initiale de 250 rpm a été remplacée par une vitesse d'agitation de 1 500 rpm. L'agitateur mécanique utilisé est un agitateur EV1P25 (SPX FLOW Lightnin). La vitesse d'agitation a été ajustée avec un photo-tachymètre (Extech). Le type d'hélice utilisé est une hélice de type soleil. Un volume de 15 L d'une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,4 N (Fisherbrand, réactif ACS-pur, #lot: 116329) a été préparé pour l'ensemble des essais. Puis, un volume de 4 L de solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,4 N a été ajouté à 2 kg de panneaux LCD déchiquetés afin de respecter le ratio solide/liquide de 50% (p/v). La lixiviation a été effectuée à 70 °C pendant 30 min dans un réacteur en acier inoxydable à chicanes d'une capacité de 40 L. Une plaque chauffante E20-SPC (Garland, Mississauga, Ontario) a été utilisée pour le chauffage de la solution et son maintien à la température souhaitée. Après les 30 min de lixiviation, une première séparation solide-liquide a été effectuée avec une passoire afin de retirer les résidus de grandes tailles ([Figure 4.6a](#)). Le lixiviat obtenu a subi une seconde séparation solide-liquide par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse Allegra 6 (Beckman Coulter, La Brea, Californie). La centrifugation a été réalisée à 2 000 rpm durant 5 min. Un échantillon du surnageant a été prélevé pour chaque réplique. Les trois répliques ont ensuite été combinés dans une chaudière de 20 L ([Figure 4.6b](#)) et un échantillon a été prélevé pour déterminer sa composition. C'est la combinaison de ces répliques qui constitue le lixiviat réel utilisé dans ce projet de recherche. Enfin, la chaudière contenant le lixiviat acide a été conservée à 4 °C. Avant que le lixiviat soit utilisé dans des essais d'échange ionique, il a été filtré sur un filtre G6 (Fisherbrand, « Glass Fiber Filter Circles G6 », diamètre = 9 cm, porosité = 1,6 µm).



**Figure 4.5** Photo du montage utilisé pour la lixiviation acide



**Figure 4.6** Essais de lixiviation des panneaux LCD : a) Panneaux LCD après lixiviation ;  
b) Lixiviat acide obtenu

Afin d'évaluer l'efficacité de la lixiviation lors de son adaptation à une plus grande échelle, la teneur en éléments présents dans les panneaux LCD après lixiviation a été déterminée. Cette information est nécessaire, car la gestion de ces résidus doit être partie intégrante du procédé. Après avoir été récoltés, les résidus ont été placés de nouveau dans le réacteur. Quatre litres d'eau distillée ont été ajoutés au réacteur. Les résidus ont été rincés durant 10 min, à température pièce et sous une agitation de 1 500 rpm. Un échantillon de résidu de chacune des trois

lixiviations a été prélevé et séché avant de subir une digestion acide ( $\text{HNO}_3$  et  $\text{HCl}$ ) dont la procédure est détaillée à la [Section 4.9.3](#) afin d'en déterminer la composition chimique. Les échantillons digérés ont ensuite été analysés par ICP-AES.

#### **4.7 Optimisation de la récupération de l'indium par échange ionique avec la résine Lewatit VP OC 1026**

De façon générale, avant d'optimiser un procédé d'échange ionique à l'échelle industrielle, quelques essais préliminaires sont effectués au laboratoire en mode « lot ». Ces essais comprennent notamment des études cinétique de fixation. Cependant, la régénération de la résine lors d'essais en mode « lot » peut être qualifiée de chimiquement inefficace. C'est entre autres pour cette raison que le procédé industriel proprement dit est habituellement effectué selon un mode continu dit « en colonne » (Luqman, 2012). Dans le cadre de ce projet de recherche, en raison d'une contrainte temporelle, les essais n'ont été effectués qu'en mode « lot » dans des erlenmeyers à chicanes. Cette section présente les différents essais effectués afin d'optimiser un procédé de récupération de l'In par échange ionique avec la résine Lewatit VP OC 1026. Les essais ont été effectués avec cette résine, car selon les essais préliminaires décrits à la [Section 4.4](#), c'est celle qui semble la plus prometteuse pour la récupération sélective de l'In. La fiche technique de cette résine est présentée à l'[Annexe IV](#).

Les différents essais d'optimisation du procédé de récupération de l'In par échange ionique qui ont été réalisés sont les suivants :

- 1) fixation (influence du pH, de la température et du temps (cinétique)) ;
- 2) évaluation de la capacité utile de la résine ;
- 3) rinçage de la résine fixée ;
- 4) élution de la résine fixée (influence de la nature et de la concentration de l'acide) ;
- 5) optimisation du facteur de concentration de l'In entre le lixiviat et l'éluat ainsi que de la cinétique de l'élution avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 1 M.

Une fois ces essais effectués, les meilleurs paramètres ont été sélectionnés et le procédé complet de fixation-élution a été effectué en triplicata. Pour le procédé global, deux étapes ont été ajoutées, une étape de régénération de la résine éluee et une seconde étape de fixation. Ces étapes ont été réalisées afin d'évaluer si la résine pouvait être régénérée et utilisée dans un

second cycle. Ces derniers essais ne sont présentés qu'à titre préliminaire, car ils sont habituellement optimisés en mode continu dans une colonne.

Avant d'être utilisée dans les essais, tel que recommandé par le fabricant, la résine Lewatit VP OC 1026 a subi une étape de conditionnement. Ce conditionnement a été effectué avec une solution de  $H_2SO_4$  à pH 1. Cette étape est effectuée afin de s'assurer que tous les groupements fonctionnels sont protonés. Dans le cas présent, une solution de  $H_2SO_4$  à 0,05 M a été préparée afin d'atteindre un pH d'environ 1. Cet acide a été utilisé, car c'est la matrice du lixiviat réel. Les étapes du conditionnement sont les mêmes que celles présentées pour le rinçage des résines à l'eau distillée ([Section 4.4.1](#)). Toutefois, dans le cas présent, l'eau distillée est remplacée par la solution de  $H_2SO_4$  à 0,05 M. Dans le cadre de l'optimisation du procédé d'échange ionique avec cette résine, les essais ont été effectués à deux températures distinctes, soit 25°C (température ambiante) et 70 °C (température du lixiviat à la sortie du procédé de lixiviation). La température de l'essai est indiquée pour chaque expérience présentée dans cette section.

#### **4.7.1 Essais de fixation**

##### **4.7.1.1 Évaluation de la cinétique de fixation de l'In et du Fe sur la résine Lewatit VP OC 1026**

La fixation est la première étape à optimiser dans un procédé d'échange ionique. Plusieurs paramètres peuvent être optimisés à cette étape à savoir, le pH, la température ou le temps de rétention. Lors de ces essais, en plus d'évaluer l'efficacité de fixation avec le lixiviat réel, une cinétique de réaction a été effectuée simultanément. Cette cinétique a été faite afin de déterminer le meilleur temps de fixation de l'In par la résine. Le temps sélectionné correspond au temps minimal nécessaire permettant d'assurer la fixation de la majorité de l'In présent dans le lixiviat, tout en minimisant la fixation des impuretés.

Les essais cinétiques ont été effectués en triplicata. Les échantillons contenaient environ précisément 2,5 g de résine pour 250 mL de lixiviat réel. Ils ont été agités à 150 rpm durant 24 h. L'expérience a été effectuée à 70 °C. Un échantillon a été prélevé au départ de l'expérience. Afin de suivre l'évolution temporelle de la concentration des éléments en solution, des échantillons ont été prélevés dans chaque échantillon après 15 min, 30 min, 1 h, 1 h 30, 3 h et 5 h. Enfin, après 24 h d'agitation, les échantillons ont été filtrés sur G6 et acidifiés avec du  $HNO_3$  à 5% (v/v) pour détermination de la concentration résiduelle en In et en « impuretés » par analyse ICP-AES.

#### 4.7.1.2 Détermination de la capacité utile d'échange ionique de la résine

Luqman (2012) définit la capacité utile d'échange ionique comme le nombre d'équivalents de contre-ions, présents dans une solution donnée (e.g. lixiviat réel), qui peuvent être adsorbés par une quantité spécifique de matériau. Ce concept est utilisé pour déterminer la capacité d'échange ionique maximale d'un matériau. Ce paramètre est propre à un matériau sous une forme donnée, par exemple une résine échangeuse d'ions dont les groupements sont sous la forme  $H^+$ . En pratique, sept masses différentes de résine allant de 0 à 0,6 g ont été mises en contact avec 100 mL de lixiviat réel. Les échantillons ont été agités à 150 rpm durant 24 h. Ces essais ont été effectués à deux températures, soit à 25 et 70 °C.

#### 4.7.2 Essais de rinçage

Après avoir subi l'étape de fixation, une étape de rinçage est réalisée afin d'éliminer le liquide interstitiel qui peut se trouver entre les billes de résine ou encore à la surface de celles-ci. La solution employée pour faire le rinçage de la résine Lewatit VP OC 1026 est particulière, puisque celui-ci doit être effectué avec une solution dont le pH est proche de 4. En effet, comme il est possible de le voir sur la fiche technique ([Annexe IV](#)), la résine ne doit être en contact qu'avec des solutions dont le pH est inférieur à 4, sinon la liaison entre le groupement fonctionnel et la bille de polymère peut être altérée, entraînant la perte des groupements fonctionnels présents sur la résine et ainsi la dégradation de celle-ci. Ainsi, la solution qui a été employée est une solution de  $H_2SO_4$  à 0,05 mM, concentration qui permet d'atteindre le pH désiré. Le rinçage a été effectué en mettant dans l'erenmeyer la résine fixée ainsi qu'un volume de solution de rinçage équivalent au volume de lixiviat utilisé lors de la fixation. Une seule étape de rinçage a été effectuée lors des essais. Cette étape a été réalisée à 70 °C. Les échantillons ont été agités durant 10 min à 150 rpm. Après ce temps, les échantillons ont été filtrés sur G6 et acidifiés à l'aide de  $HNO_3$  5% (v/v) pour l'analyse ICP-AES afin d'être en mesure d'évaluer si le pH de la solution de rinçage était suffisant pour permettre l'élution d'une partie des métaux fixés sur la résine. Il est important de noter que l'étape de rinçage des essais effectués avec le lixiviat réel généré lors de l'adaptation du procédé à une plus grande échelle a été effectuée à 70 °C.

### **4.7.3 Essais d'élution**

#### **4.7.3.1 Détermination du meilleur éluant (nature et concentration) pour une récupération sélective de l'indium**

La présente section traite des essais qui ont été réalisés pour déterminer la nature et la concentration de l'acide qui est le plus approprié pour éluer « sélectivement » l'In fixé sur la résine Lewatit VP OC 1026. Selon les recommandations du fabricant, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HCl peuvent être utilisés à une concentration entre 5 et 15% (v/v) pour faire l'élution de la résine. Après avoir échangé avec le fabricant, il a été déterminé que des concentrations d'acides supérieures peuvent également être employées sans endommager les groupements fonctionnels de la résine. Cependant, un choc osmotique est possible si la concentration en acide est trop élevée, ce phénomène peut altérer la résine au niveau physique. Ainsi, pour le HCl (Fisherbrand, réactif ACS-pur, #lot: 217094), les concentrations testées étaient de 1 – 3 – 5 et 7 N (correspondant à 1 – 3 – 5 et 7 M). Pour le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Fisherbrand, réactif ACS-pur, #lot: 116329), les concentrations étaient de 2 – 6 – 10 et 14 N (correspondant à 1 – 3 – 5 et 7 M).

Avant de pouvoir effectuer les essais d'élution, une étape préalable de fixation a été réalisée. Chaque manipulation effectuée peut donner lieu à des pertes de résine, que ce soit lors de la séparation solide-liquide ou encore sur les parois du matériel utilisé. Afin d'avoir une masse suffisante de résine fixée, le nombre de réplica pour l'étape de fixation était supérieur à trois et des volumes de lixiviat supérieurs à 50 mL étaient utilisés. Dans le cadre de ces essais, pour chacune des conditions, l'élution d'environ précisément 0,5 g de résine a été effectuée avec 50 mL des différents éluants. L'échantillon a été agité à 150 rpm durant 24 h. Un échantillon contrôle pour lequel l'éluant était la solution de rinçage (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05 mM) a aussi été effectué. Il faut mentionner que pour les étapes de fixation et d'élution, le ratio résine sèche/lixiviat a été maintenu à 10 g de résine/L de solution (lixiviat réel ou éluant), indépendamment du volume utilisé.

#### **4.7.3.2 Détermination du meilleur facteur de concentration (lixiviat/éluat) obtenu selon les conditions d'élution**

Tel que mentionné dans la revue de littérature, les résines échangeuses d'ions sont utilisées pour récupérer des éléments présents en faibles concentrations dans un grand volume de solution. Suite à des étapes de fixation/rinçage/élution, elles permettent de récupérer l'élément d'intérêt dans un volume minimal d'éluat afin d'obtenir une solution plus concentrée. Les essais

présentés ici visent à déterminer le facteur de concentration maximal qu'il est possible d'atteindre pour l'In fixé avec la résine Lewatit VP OC 1026. Un volume de 15 mL de l'éluant sélectionné ( HCl 1 N ) a été mis en contact avec six masses variées (0,15 à 1,5 g) de résine dans des tubes de 15 mL. Ces valeurs de masses de résine/volume d'éluant correspondent à des facteurs de concentration compris entre 1 et 10, respectivement. Il faut noter que le facteur de concentration de 1 correspond à un ratio de 10 g de résine/L d'éluant, soit le même facteur que celui utilisé pour la fixation. Les échantillons ont été agités à 30 rpm durant 2 h. Après cette période, un échantillon liquide a été prélevé.

Après avoir choisi arbitrairement un temps d'élution de 2 h pour la première série d'essais, une seconde série a été effectuée. Elle vise à évaluer la cinétique de la réaction d'élution pour différents ratios masses de résine/volume d'éluant ainsi que pour des temps d'élution inférieurs à la valeur du temps d'élution choisi, à savoir 2 h. Pour ces essais, un volume de 10 mL d'éluant a été mis en contact avec des masses d'environ précisément 0,1, 0,4 et 0,8 g de résine chargée en In. Trois échantillons ont été préparés pour chacune de ces masses afin d'évaluer plusieurs temps d'élution soit 15, 30 et 60 min. Les échantillons ont été agités à 30 rpm. Étant donné le faible volume d'éluant utilisé lors de ces essais, les échantillons n'ont pas été filtrés.

#### **4.8 Procédé global de récupération de l'indium par échange ionique**

Afin de confirmer les résultats obtenus lors de l'optimisation du procédé de récupération de l'In par la résine Lewatit VP OC 1026, le procédé global de conditionnement/fixation/rinçage/élution a été effectué en triplicata. Les meilleures conditions définies précédemment pour chaque étape ont été utilisées lors des essais présentés dans cette section. Par contre, il faut noter que deux étapes ont été ajoutées après l'élution, à savoir une régénération avec une solution de HCl à 5 N ainsi qu'une seconde étape de fixation. Ces étapes permettent d'évaluer de manière très préliminaire si la résine peut être utilisée ou non lors d'un deuxième cycle de fixation et de mettre en évidence d'éventuelles pertes d'efficacité liées à une dégradation des groupements fonctionnels. La [Figure 4.7](#) présente le procédé global de récupération par échange ionique de l'In présent dans un lixiviat issu du traitement hydrométallurgique d'écrans LCD usagés, dans son ensemble avec les conditions opératoires utilisées.

L'étape de conditionnement (n = 4) a été réalisée directement sur la résine VP OC 1026 reçue du fabricant Lanxess. Cette étape a été effectuée selon le protocole présenté à la [Section 4.7](#). Afin de pouvoir compléter le procédé dans son entièreté, en tenant compte des pertes de résine, il a été nécessaire de faire quatre répliques pour la fixation #1. La masse de résine qui a

été employée pour l'étape de rinçage (n = 4) est d'environ précisément 3 g, car il y a eu des pertes entre la fixation #1 et le rinçage. Pour l'étape d'élution ainsi que celle de régénération, le ratio résine/lixiviat réel était de 40 g résine/L de lixiviat. Cela indique qu'un facteur de concentration de 4 a été obtenu, il est donc possible d'obtenir un éluat dont la teneur en In est 4 fois plus importante que la teneur initialement présente dans le lixiviat. L'étape de régénération a permis d'éluer les éléments toujours fixés sur la résine même après l'étape d'élution et de valider que les conditions choisies (ratio résine/lixiviat de 40 g/L et concentration en HCl de 5 N) permettent de préparer la résine pour un deuxième cycle de fixation. La dernière étape, celle de la seconde fixation, permet d'évaluer le pourcentage d'In pouvant être fixé par une résine usagée. Il est à noter que d'autres cycles de fixation/rinçage/élution/régénération sont recommandés afin d'évaluer les éventuelles pertes de performance de la résine VP OC 1026 et que les résultats de la présente étude sont préliminaires.

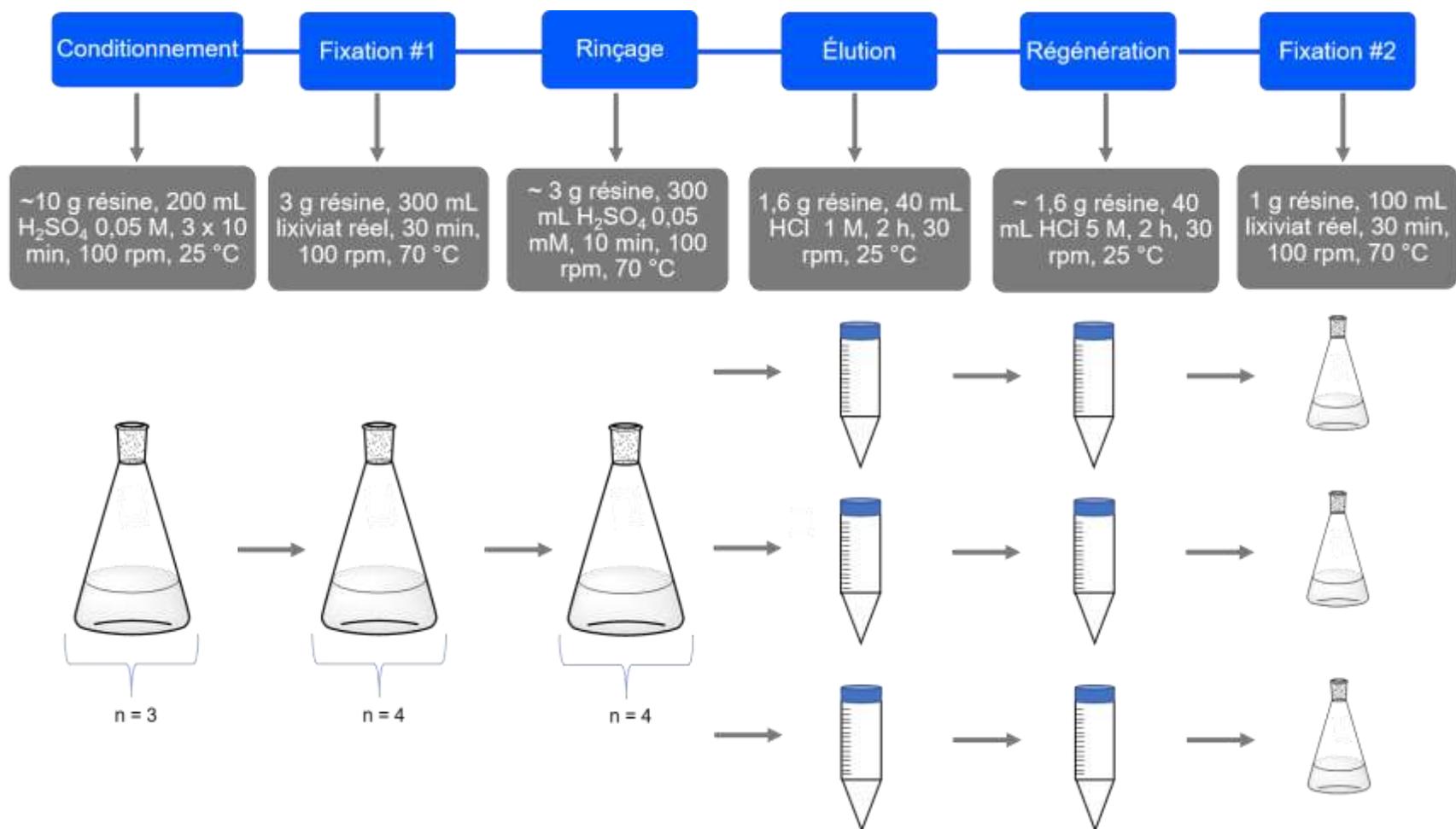


Figure 4.7 Procédé global de récupération de l'indium par la résine Lewatit VP OC 1026 et conditions sélectionnées pour chaque étape

## **4.9 Méthodologie analytique**

### **4.9.1 Mesure du pH**

Lors des différents essais effectués au cours de ce projet de recherche, le pH a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre Accumet XL 600 Dual Channel de Fisher Scientific (#lot : XL94106349) comportant une électrode à double jonction avec une cellule de référence de type Ag/AgCl. Avant chaque série d'utilisation, l'électrode a été calibrée avec des étalons certifiés de pH 2, 4, 7 et 10 de la compagnie Fisher Chemical.

Afin d'assurer la qualité des analyses et de valider que la réponse de l'instrument était adéquate, des contrôles périodiques avec deux étalons de pH différents ont été réalisés durant chaque série de mesures. Le pH des étalons de contrôle choisis était dans la gamme de celui des échantillons analysés. Il est nécessaire de mentionner que le pH mesuré lors des essais a été pris après un temps de stabilisation de 15 min durant lequel les échantillons étaient constamment agités. Pour les échantillons, le pH était mesuré lorsque l'instrument indiquait une lecture « stable ».

### **4.9.2 Mesure du POR**

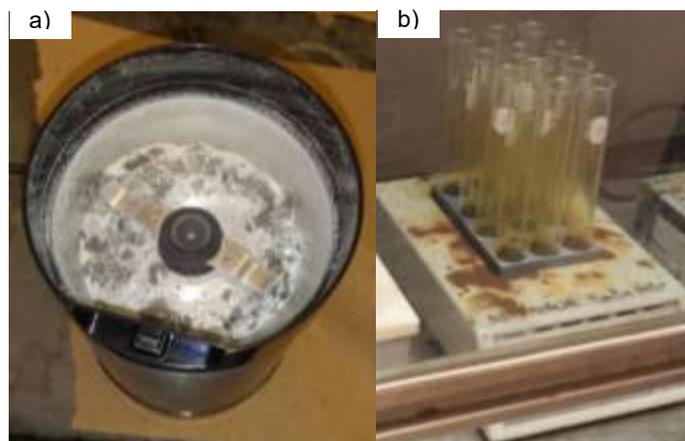
Lors des différents essais effectués au cours de ce projet de recherche, le POR a été mesuré. L'instrument qui a été utilisé est le même que celui employé pour mesurer le pH. La sonde est une sonde Hach de type Ag/AgCl contenant une solution de KCl saturée. Avant et après chaque série d'analyses, la réponse de l'électrode a été vérifiée avec un étalon certifié de GLI International dont le POR est de 600 mV. La valeur du POR était notée quand celle-ci était stable, soit après 30 s de lecture ou quand l'instrument indiquait que la mesure était stable (temps de lecture inférieur à 30 s). Dans le cadre de ce travail, les résultats obtenus ont été convertis en mV (SHE).

### **4.9.3 Digestion totale des métaux**

Afin d'évaluer la teneur totale en métaux présents dans les panneaux LCD avant et après lixiviation, une étape de mise en solution est nécessaire. Dans le cadre de ce projet, la méthode de digestion qui a été utilisée est adaptée de la méthode Ma.200 – Mét-P ass. 1.0 du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec. De façon sommaire, cette digestion totale

est une digestion acide effectuée à 90 °C en présence de HNO<sub>3</sub> et de HCl (avec un ratio 1 : 3). Un chauffage d'une durée d'une nuit a été réalisé jusqu'à évaporation totale des acides. Ensuite, un volume de HNO<sub>3</sub> et de HCl a été ajouté et après un chauffage supplémentaire d'une durée de 1 h, les échantillons ont été dilués à 50 mL dans de l'eau distillée.

Les échantillons de panneaux LCD ont d'abord été récoltés (n = 3). Deux types d'échantillons ont été analysés, des échantillons initiaux (après déchetage et quartage) ainsi que des échantillons récoltés après la lixiviation. Tel que présenté à la [Section 4.6](#), ces derniers ont d'abord été rincés avec de l'eau distillée. Ils ont ensuite été séchés dans une étuve à 60°C afin de déterminer leur pourcentage d'humidité. Puis, tous les échantillons ont été réduits en poudre avec un moulin à café de marque Black & Decker ([Figure 4.8a](#)). Les digestions ont été effectuées en duplicata sur environ précisément 1 g d'échantillon. L'échantillon a été mis dans un tube à digestion en verre avant d'être placé dans un bloc digesteur ([Figure 4.8b](#)). Un blanc de digestion a aussi été effectué pour déterminer tout risque de contamination lors de la digestion. Cet échantillon a subi les différentes étapes de la méthode, par contre, le tube de digestion ne contenait aucun échantillon.



**Figure 4.8** a) Broyage des écrans LCD ; b) Bloc digesteur pour digestion totale des échantillons solides

#### 4.9.4 Détermination de la teneur en métaux par ICP-AES

La teneur en métaux présents dans les échantillons liquides (lixiviat, effluent synthétique, digestat) a été mesurée par ICP-AES (modèle Vista Ax CCO Simultaneous ICP-AES, Varian, Palo Alto, Californie). Les solutions étalons polymétalliques servant à calibrer l'instrument ont été

préparées à partir d'étalons certifiés provenant la compagnie SCP Science. La matrice de ces étalons est du  $\text{HNO}_3$  5% (v/v) préparé à partir de  $\text{HNO}_3$  de grade métal trace.

Pour chaque essai (lixiviation, récupération de l'In en solution), un échantillon initial (panneaux LCD ou lixiviat réel ou synthétique) a été prélevé afin de déterminer la teneur en éléments présents initialement. Une fois l'essai effectué, une séparation solide-liquide a été réalisée (si besoin) et un échantillon a également été prélevé. Après avoir mesuré le pH et le POR, ces échantillons ont été acidifiés avec du  $\text{HNO}_3$  5% (v/v). La concentration finale obtenue a été corrigée selon le facteur de dilution approprié.

En ce qui a trait au contrôle de qualité, un standard interne composé d'une solution de rhodium et de rhénium a été ajouté aux échantillons lors des analyses pour s'assurer du débit constant d'introduction de l'échantillon dans l'ICP-AES. Également, des blancs ( $\text{HNO}_3$  5%) ainsi que des contrôles polymétalliques certifiés (SCP Science 900 Q30 100, C00 061 401 et C00 061 406) ont été insérés dans les séquences d'analyse à chaque douzaine d'échantillons pour valider la qualité des résultats (calibration de l'appareil et contrôle de toute dérive potentielle). Tous les éléments analysés étaient présents dans les contrôles sélectionnés. Enfin, deux étalons de concentrations différentes ont été préparés par dilution à partir de la solution polymétallique la plus concentrée. Ils ont été analysés à 10 reprises afin de permettre le calcul de ce qui est nommé « limite de quantification de la méthode » (LQM). La LQM est la concentration minimale à partir de laquelle la teneur en un élément donné peut être quantifiée et transmise avec certitude. Dans le cadre de ce travail, les LQM ont été analysées pour chaque série d'analyses. Ainsi, la LQM indiquée peut varier d'un élément à l'autre et d'un échantillon à l'autre.

## 5. RÉSULTATS ET DISCUSSION

---

### 5.1 Concentration des lixiviats synthétiques

Dans le cadre des essais de précipitation ainsi que des essais préliminaires d'échange ionique, des lixiviats synthétiques Lix#1 et Lix#2, ayant une composition similaire à celle du lixiviat réel, ont été utilisés. La composition de ce lixiviat synthétique est basée sur des résultats obtenus lors des travaux antérieurs de Moutiy *et al.* (2020). Le [Tableau 5.1](#) présente la composition mesurée des lixiviats synthétiques utilisés.

Tel que mentionné à la [Section 2.4.3](#), une des principales impuretés problématiques pouvant être retrouvées dans un lixiviat produit à partir d'écrans LCD est le Fe. Dans les lixiviats synthétiques, le Fe est présent à une concentration supérieure à 165-192 mg/L et l'In n'est présent qu'à 50 mg/L. Pour poursuivre, des solutions ne contenant que de l'In et du Fe ont été préparées afin d'évaluer le mécanisme de réaction lors des essais de précipitation avec le STP. Le [Tableau 5.2](#) présente les concentrations calculées et mesurées des lixiviats synthétiques d'In et de Fe qui ont été utilisés. Les concentrations calculées ont été déterminées en fonction de la masse de sels métalliques pesée lors de la préparation de ces solutions. La concentration réelle mesurée représente celle obtenue à l'ICP-AES. En raison d'une erreur de manipulation, les concentrations initiales des solutions seules ne sont pas disponibles. Ce sont donc les concentrations calculées qui ont été utilisées lors des essais avec ces solutions.

**Tableau 5.1 Composition (mg/L) des lixiviats synthétiques préparés dans une matrice de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dilué**

Éléments	Concentration (mg/L)	
	Lix#1	Lix#2
Al	86,3	198
Ca	16,0	219
Co	0,65	< 0,7
Cr	< 0,08	12,4
Cu	2,46	3,13
Fe	168	195
In	42,5	46,6
K	22,3	39,2
Mg	16,2	7,38
Mo	0,47	2,31
Nd	< 0,1	< 1
Ni	0,60	1,51
Si	< 0,6	38,1
Sn	< 0,8	4,14
Sr	< 0,002	11,5
Ti	< 0,05	< 0,2
Y	0,02	8,74
Zn	18,3	20,2

**Tableau 5.2 Composition (mg/L) des solutions synthétiques de Fe et d'In utilisées**

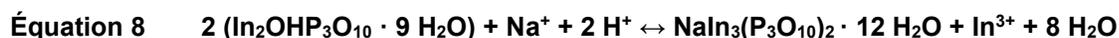
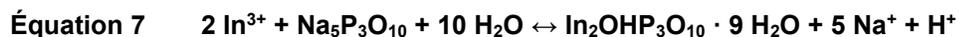
Solutions	Concentration (mg/L)		
	In <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>
1 (calculée)	101	-	-
2 (calculée)	-	187	-
3 (calculée)	-	-	188
4 (calculée)	102	187	-
4 (mesurée)	90,3	190	-

*Note : Les concentrations des solutions ont été déterminées à l'ICP-AES (mesurée) ou calculées à partir des sels métalliques pesés initialement (calculée)*

## 5.2 Essais préliminaires de précipitation de l'indium avec le tripolyphosphate de sodium

Tel que discuté dans la revue de littérature, la précipitation avec le STP peut être employée pour récupérer l'In présent dans un lixiviat. Les paramètres ayant une influence sur cette réaction comprennent notamment la composition du lixiviat, le ratio molaire STP/In et le pH. La composition du lixiviat est importante, car certains éléments présents dans celui-ci peuvent aussi se fixer au STP (e.g. Ca, Cu, Mg, Zn), ce qui rend difficile la récupération sélective de l'In. Ces éléments sont alors considérés comme des impuretés. Les résultats de Jiang *et al.* (2011) illustrent que le  $\text{Fe}^{3+}$  est en mesure de former un complexe avec le STP plus facilement qu'un complexe entre l'In et le STP. Pour cette raison, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  ont été réduits en ions  $\text{Fe}^{2+}$  avec du ZnS avant que la précipitation avec le STP soit effectuée. Cela leur a permis de récupérer 95% de l'In se trouvant dans le lixiviat (Jiang *et al.*, 2011).

Les réactions chimiques qui peuvent se produire entre le STP et l'In sont présentées aux [Équation 7](#) et [Équation 8](#). Le bilan de ces réactions, qui a été présenté dans la revue de littérature, est représenté à l'[Équation 3](#) (Jiang *et al.*, 2011). Il est important de noter que lors de certains essais effectués dans ce projet de recherche, c'est le métabisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) qui a été utilisé comme agent réducteur plutôt que le ZnS, employé par Jiang *et al.* (2011).



### 5.2.1 Choix du meilleur ratio molaire STP/indium

Dans le cadre du présent projet, différents ratios molaires STP/In ont été évalués afin de sélectionner le ratio molaire permettant la meilleure récupération de l'In. Les essais ont été effectués avec des ratios molaires STP/In allant de 1/1 à 12/1. Le [Tableau 5.3](#) présente les résultats obtenus pour ces différents ratios molaires. Les concentrations initiales représentent les concentrations d'un blanc qui ne contient pas de STP. C'est cet échantillon qui a été utilisé pour déterminer l'enlèvement des différents éléments par le STP. Ces essais ont été réalisés à pH 3 en présence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  comme agent réducteur. Un excès stœchiométrique de 20% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

a été ajouté au lixiviat synthétique, car ce dernier contient une teneur en Fe plus importante que celle en In.

Dans le cadre de ce mémoire, environ 25 éléments ont été analysés. Cependant, seuls les éléments jugés importants pour un essai donné (précipitation ou échange ionique) sont présentés. Les éléments (Al, Ca, Fe, In, Mg, Sn, Y et Zn) présentés au [Tableau 5.3](#) ont été sélectionnés, car ce sont des éléments majeurs qui composent le lixiviat ou bien encore, car ils présentent un intérêt dans la compréhension des effets de la technologie choisie comme dans le cas du Sn.

**Tableau 5.3 Concentrations résiduelles (mg/L) et enlèvement (%) des éléments à différents ratios molaires STP/In (100 mL, pH 3, 20% excès Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15 min, 150 rpm)**

	Initial	Ratio molaire STP/In				
		1/1	2/1	6/1	9/1	12/1
<b>Concentration (mg/L)</b>						
Al	85,9	87,6	86,7	87,4	69,6	66,4
Ca	17,8	18,0	17,9	20,3	19,1	18,0
Fe	162	164	135	82,5	65,2	87,7
In	41,4	42,4	37,1	11,4	5,80	10,5
Mg	16,0	16,3	16,3	18,2	17,2	16,1
Sn	< 0,09	< 0,09	< 0,09	0,12	< 0,09	< 0,09
Y	0,06	0,06	0,06	0,06	0,03	0,01
Zn	17,5	17,9	17,8	20,2	19,0	17,7
<b>Enlèvement (%)</b>						
Al	-	< 0	< 0	< 0	18,9	22,7
Ca	-	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0
Fe	-	< 0	16,4	49,0	59,7	45,7
In	-	< 0	10,3	72,4	86,0	74,5
Mg	-	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0
Sn	-	-	-	-	-	-
Y	-	0,5	< 0	< 0	50,2	83,9
Zn	-	< 0	< 0	< 0	< 0	< 0

Les valeurs d'enlèvement noté « < 0 » indiquent qu'il n'y a pas de précipitation de cet élément pour les conditions expérimentales utilisées lors de l'essai. Cette valeur est, la plupart du temps, obtenue en raison des variations instrumentales de l'analyse par ICP-AES de la concentration des différents éléments. Elle peut également être due aux différentes manipulations

effectuées au laboratoire, notamment en ce qui a trait à la dilution des échantillons pour l'analyse par ICP-AES (facteur de dilution de 11). Ces valeurs indiquent qu'il n'y a pas de précipitation due au STP pour le Ca, le Mg et le Zn. Pour le Sn, l'élément étant absent du lixiviat synthétique utilisé, il n'y a donc pas d'enlèvement associé à l'ajout de STP.

Pour l'Y, l'enlèvement obtenu pour les ratios STP/In de 1/1; 9/1 et 12/1 est de 0,5; 50,2 et 83,9%, respectivement. Concernant l'Al, une augmentation du ratio STP/In de 9/1 à 12/1 entraîne une augmentation de son enlèvement de 18,9 et 22,7%, respectivement, tandis que pour des ratios plus faibles, l'Al ne semble pas se fixer au STP. Pour le Fe et l'In, un enlèvement croissant de ces deux éléments a été observé pour des ratios STP/In allant de 2/1 à 9/1. Par contre, une diminution des quantités de Fe et d'In précipitées est observée pour le ratio STP/In le plus élevé (12/1). Comme il a été expliqué par Jiang *et al.* (2011), contrairement au comportement observé dans une solution ne contenant qu'un seul élément, il peut y avoir un effet de compétition pour le STP lorsque la solution est polymétallique. Les auteurs ont également remarqué que dans une solution polymétallique, la capacité de liaison du STP est plus élevée pour les éléments avec une valence élevée et/ou ayant un rayon ionique plus important que pour les éléments avec une faible valence et/ou un rayon ionique plus petit.

La diminution de l'enlèvement de l'In observé lorsque le ratio molaire STP/In est de 12/1 est expliquée par la réaction chimique décrite à l'Équation 9. En effet, cette équation indique qu'en présence d'une quantité importante de STP, il peut y avoir solubilisation du précipité d'In ayant été préalablement formé.



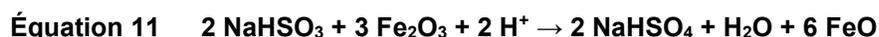
Il est possible d'observer une différence entre le ratio molaire STP/In sélectionné de 0,91/1 par Jiang *et al.* (2011), et le ratio molaire 6/1 choisi dans le cadre de ce projet. Selon les résultats présentés au [Tableau 5.3](#), bien que le ratio STP/In de 9/1 soit le ratio ayant montré l'enlèvement de l'In le plus élevé (86,0%), il entraîne la coprécipitation de quantités importantes de Fe (59,7%). C'est pour cette raison que le ratio STP/In de 6/1 a été choisi, il présente le second enlèvement le plus élevé pour l'In (72,4%), avec un taux moindre d'enlèvement du Fe (49,0%). Enfin, un enlèvement de l'In inférieur à 2,3% est observé pour le ratio molaire de 1/1, ce qui indique qu'il n'y a pas d'enlèvement de l'In par le STP à ce faible ratio, pourtant identifié comme optimal par Jiang *et al.* (2011). Cet enlèvement est loin du 95% rapporté par les auteurs pour un ratio de

0,91/1. Il y a deux différences à noter pour les essais effectués. Tout d'abord, le temps de réaction pour ces essais est de 15 min, ce qui est inférieur à celui des auteurs, soit de 1,5 h. Également, le pH choisi pour ces essais est de 3, tandis que le pH choisi par les auteurs était de 2,6.

Il est à noter que le ratio In/Fe initial du lixiviat synthétique est de 0,256/1, tandis que pour le ratio molaire STP/In de 6/1, le ratio In/Fe est de 0,138/1 seulement. Pour le ratio molaire STP/In de 9/1, le ratio In/Fe diminue à 0,089/1, ce qui montre la capacité du STP de récupérer l'In, tout en diminuant la quantité de Fe présente. Par contre, afin de minimiser la quantité de STP à ajouter, c'est le ratio molaire STP/In de 6/1 qui a été choisi comme étant optimal pour la suite des essais de précipitation de l'In avec le STP.

### 5.2.2 Essai cinétique de réduction du fer par le métabisulfite de sodium

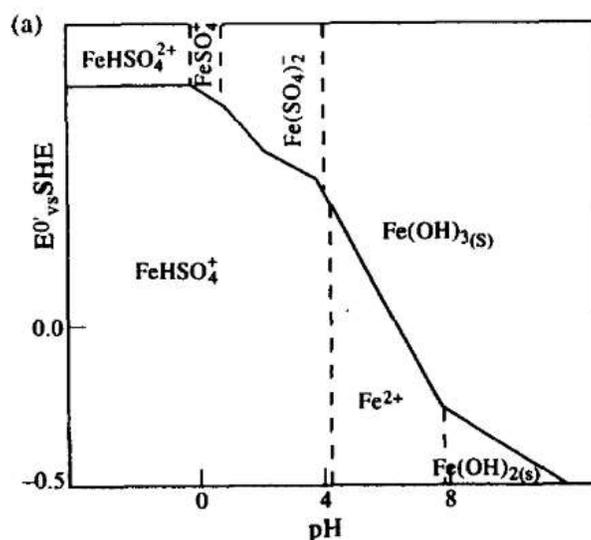
Tel que précisé à la [Section 5.2.1](#), l'agent réducteur qui a été employé dans le cadre de ce projet est le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ . Il est utilisé pour faire la réduction du Fe(III) en Fe(II), avant d'ajouter le STP. Les réactions chimiques impliquées dans la réduction du Fe(III) par le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  sont présentées aux [Équation 10](#) et [Équation 11](#). Le bilan de ces réactions est présenté à l'[Équation 12](#) (Nagar, 2016). Le principal sous-produit formé lors de la réaction de réduction avec le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  est un sulfate, soit l'hydrogénosulfate de sodium. La matrice du lixiviat étant composée de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , elle contient déjà des sulfates. Cet agent réducteur a donc été choisi puisqu'il permet de maintenir une matrice de composition similaire.



Lors de l'essai présenté à la [Section 5.2.1](#), un excès stœchiométrique de 20% de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  a été ajouté à l'échantillon. Cependant, il est possible de remarquer qu'il y a tout de même un enlèvement important du fer (16,4-59,7%) par le STP. Au regard de ces résultats, des essais cinétiques de réduction du fer par le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  ont été réalisés. L'objectif de ces essais est de sélectionner une concentration adéquate de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  qui permet de réduire le Fe(III) présent dans le lixiviat synthétique en Fe(II), et ce, dans un temps raisonnable. De cette façon, la réaction entre le STP et le Fe (III) est minimisée et le STP est libre de réagir avec l'In. Plusieurs ratios molaires  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}$  ont été évalués (1,2; 1,5; 2 et 3) sur une plage de temps allant jusqu'à 120 min. Afin

de pouvoir déterminer sous quelle forme se trouve le fer, à l'aide de la [Figure 5.1](#), un suivi du pH et du POR a été réalisé. La [Figure 5.2](#) présente les valeurs de POR mesurées lors de l'étude cinétique du potentiel de réduction du fer en présence de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ .

Les résultats du pH mesuré lors des essais ne sont pas présentés, car seule une faible variation a été observée. En effet, tous les pH mesurés étaient près de 3,0. La [Figure 5.1](#) tirée de Gil *et al.* (1995), présente le diagramme de Pourbaix du Fe en milieu sulfates. Les concentrations utilisées pour construire le diagramme sont les suivantes :  $2 \times 10^{-3}$  M en Fe(II) et en Fe(III) ainsi que 1 M de sulfates. Bien que ces concentrations ne soient pas les mêmes que les conditions réelles, le diagramme peut tout de même donner une idée sous quelle forme le Fe se retrouve en solution. Il faut noter que les valeurs obtenues en mV (Ag/AgCl) ont été converties en mV (SHE) pour faciliter la comparaison avec la Figure 5.1. Il est possible de voir que pour le contrôle, échantillon ne contenant pas de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , le POR mesuré était d'environ 630 mV pour toute la durée de l'essai. Selon le diagramme de Pourbaix, à un pH de 3 et un POR près de 630 mV, le Fe serait sous la forme de  $\text{FeHSO}_4^+$  ou bien sous la forme de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ . Ainsi, le Fe se trouverait soit sous forme de Fe(II) ou de Fe(III).



**Figure 5.1** Diagramme de Pourbaix du Fe en milieu sulfates ( $2 \times 10^{-3}$  M en Fe(II) et en Fe(III), 1 M de sulfates), tiré de Gil *et al.* (1995)

Pour les différents ratios molaires  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}$  testés, il est possible de remarquer une diminution du POR dans les 15 premières minutes suivant l'ajout. Cette diminution va d'un POR de 578 mV (ratio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe} = 1,2$ ) à un POR de 523 mV (ratio  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe} = 3$ ). Ainsi, il est

possible de remarquer que plus le ratio molaire est élevé, plus la diminution observée est importante. Sous ces conditions, le Fe serait sous forme de  $\text{FeHSO}_4^+$ , selon le diagramme de Pourbaix, ce qui signifie que ce serait du  $\text{Fe}^{2+}$  qui serait en solution.

À partir de 30 minutes, le POR des essais avec un ratio molaire de 1,2/1 et de 1,5/1 remonte et tend à se stabiliser vers le POR du contrôle. Le POR des essais avec un ratio molaire de 2/1 et de 3/1 ne remonte pas jusqu'à celui du contrôle, bien qu'une augmentation de celui-ci puisse être observée dans le temps. Selon le diagramme de Pourbaix, pour ces essais, le Fe pourrait être sous forme de  $\text{FeHSO}_4^+$  ou sous forme de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$ . Ainsi, il peut être sous forme de Fe(II) ou de Fe(III) après 120 min. La principale hypothèse pouvant expliquer pourquoi le Fe peut se trouver sous la forme  $\text{Fe}^{3+}$  dans le contrôle est que la matrice du lixiviat synthétique est du  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , qui, tel que mentionné dans la revue de littérature, est un agent oxydant (Souada *et al.*, 2018). L'augmentation du POR qui a été observée après 15 min pour les différents ratios molaires  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}$  peut être attribuée à la présence de l'oxygène de l'air, un agent oxydant, qui peut réagir avec le  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  et diminuer l'efficacité du procédé de réduction (Botelho Junior *et al.*, 2018). En effet, les échantillons étaient en contact direct avec l'air ambiant et sous agitation constante, de l'oxygène pouvait ainsi pénétrer dans le milieu. Comme le milieu n'était pas réduit de façon importante et stable après l'ajout du  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , la décision a été prise de ne pas utiliser d'agent réducteur dans le procédé.

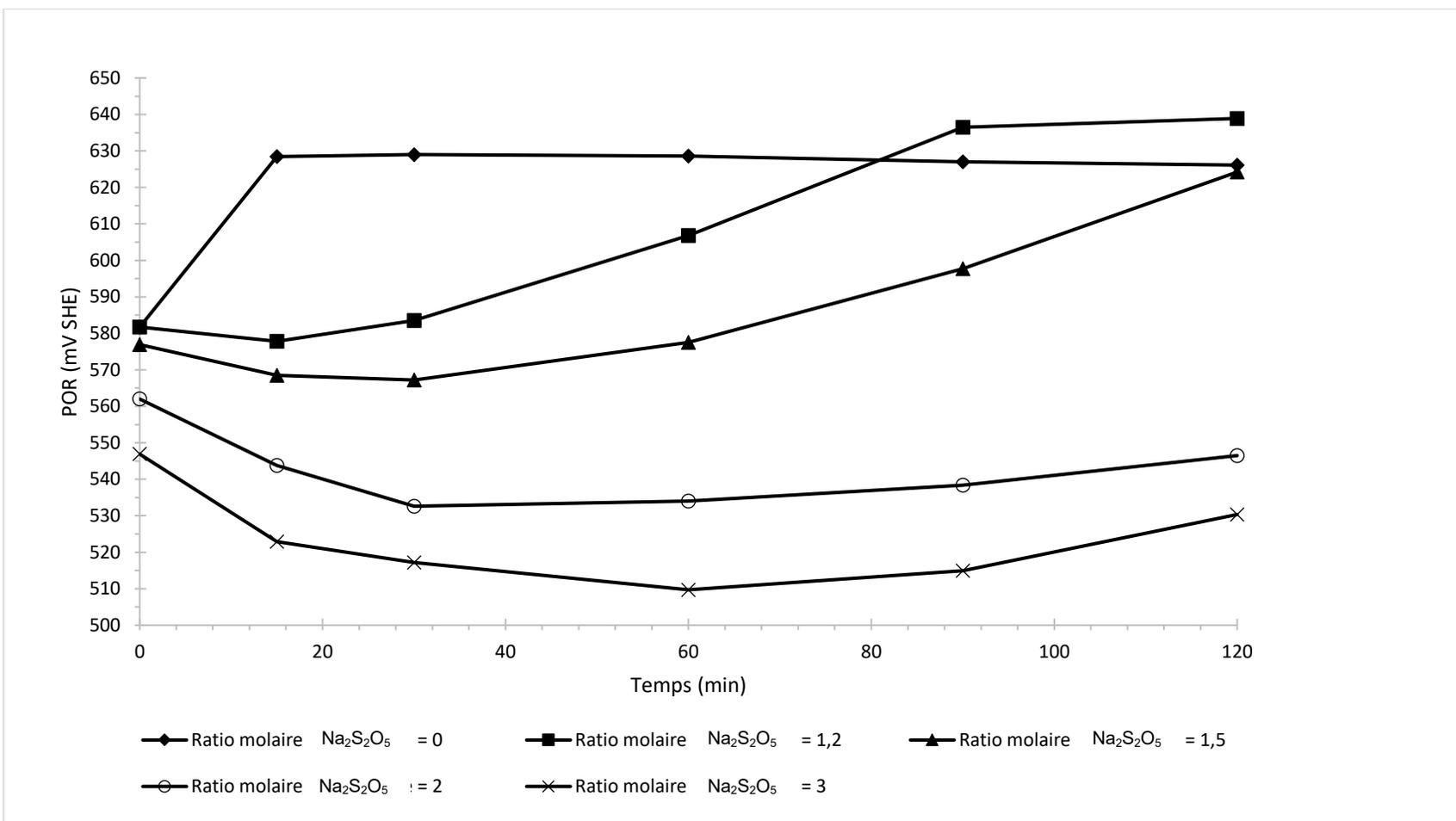


Figure 5.2 Étude cinétique du potentiel de réduction du Fe ferrique pour différents ratios molaires de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{Fe}$

### 5.2.3 Choix du meilleur pH pour effectuer la réaction entre le tripolyphosphate de sodium et l'indium

Dans le cadre de l'essai visant à choisir le meilleur pH pour effectuer la réaction entre le STP et l'In, seuls les résultats du Fe et de l'In sont présentés. En effet, les essais précédents (Section 5.2.1) ont permis de voir que pour un ratio molaire STP/In de 6/1, soit le ratio molaire sélectionné pour cet essai, seuls ces éléments étaient enlevés de façon importante par le STP. Les pH évalués sont compris dans une plage allant de 2,6 à 3,5. Selon Jiang *et al.* (2011), le pH optimal pour cette réaction est de 2,6. Selon Correa *et al.* (2016), le Fe<sup>2+</sup> précipite à un pH de 8,0 tandis que le Fe<sup>3+</sup> précipite à un pH de 3,5. Le Fe pouvant être présent en solution sous sa forme ferrique, les pH testés vont jusqu'à 3,5.

Le Tableau 5.4 présente les résultats obtenus lors des essais effectués afin d'évaluer l'influence du pH sur l'enlèvement du Fe et de l'In par le STP. L'enlèvement a été calculé en comparant les concentrations des échantillons avec ou sans STP à celles du lixiviat initial.

**Tableau 5.4** Influence du pH sur les concentrations (mg/L) et l'enlèvement (%) de l'In et du Fe par le tripolyphosphate de sodium (100 mL, pH 2,6-3,5, 6 h, 150 rpm, ratio molaire STP/In = 6/1)

Échantillon	pH	POR SHE (mV)	Concentration en Fe (mg/L)	Enlèvement du Fe (%)	Concentration en In (mg/L)	Enlèvement de l'In (%)
Initial	1,18	576	195	-	46,6	-
pH 2,6	2,62	621	182	6,7	42,4	9,0
pH 2,6 + STP	2,65	547	187	3,9 (- 2,8)*	36,0	22,8 (+ 13,8)*
pH 2,8	2,79	628	192	1,1	45,1	3,2
pH 2,8 + STP	2,84	610	172	11,5 (+ 10,4)*	27,0	42,1 (+ 38,9)*
pH 3,0	3,04	617	189	2,7	44,5	4,5
pH 3,0 + STP	3,09	601	166	14,8 (+12,2)*	19,9	57,4 (+ 52,9)*
pH 3,2	3,28	608	184	5,2	43,3	7,2
pH 3,2 + STP	3,32	595	149	23,2 (+ 18,0)*	13,0	72,0 (+ 64,8)*
pH 3,5	3,42	573	154	20,9	40,6	12,9
pH 3,5 + STP	3,56	583	136	30,0 (+ 9,0)*	19,1	59,0 (+ 46,1)*

\* Les valeurs entre parenthèses représentent l'effet attribuable à l'utilisation du STP. Si la valeur est positive, il s'agit d'un gain attribuable à utilisation du STP. Si la valeur est négative, il s'agit plutôt du relargage de l'élément.

Il est possible de remarquer que l'enlèvement du Fe par le STP est croissante pour quatre des cinq pH testés (+ 10,4 à + 18,0%). À pH 2,6, c'est plutôt un relargage du Fe qui peut être observé (-2,8%). C'est le pH de 3,2 qui montre l'enlèvement du fer le plus élevé, soit 18,0%. Pour l'In, une augmentation du pH de 2,6 à 3,2 entraîne une augmentation de la quantité d'In enlevé (de 13,8 à 64,8%). Il est possible de remarquer que pour les deux éléments, il y a une diminution de l'enlèvement à pH 3,5. Tel que présenté dans la revue de littérature, cette diminution pourrait être due à une compétition entre différentes réactions, la précipitation avec le STP, la formation des hydroxydes de Fe ainsi que l'adsorption et la coprécipitation de l'In sur les hydroxydes de Fe.

En résumé de cette série d'essais, une comparaison des ratio In/Fe présents dans les effluents avant et après traitement a été réalisée afin d'évaluer les conditions de pH les plus favorables à la récupération sélective de l'In. Pour le lixiviat utilisé, le ratio In/Fe initial est de 0,240/1. Pour l'essai avec du STP à pH 3,0, le ratio In/Fe est de 0,120/1. Pour l'essai à pH 3,2, le ratio In/Fe est de 0,087/1. À pH 3,5, le ratio In/Fe est de 0,141/1. Dans l'optique de minimiser le ratio In/Fe, et donc de diminuer la concentration de la principale impureté présente dans le précipité, c'est le pH de 3,2 qui a été choisi pour les autres essais avec le STP.

#### **5.2.4 Mécanisme réactionnel entre le tripolyphosphate de sodium et l'indium avec des solutions de fer et d'indium**

Les résultats obtenus par Chou et Huang (2009), Chou *et al.* (2009) et Lagrou et Verbeek (1969) présentés à la [Section 2.5.4](#) sont à l'origine du présent essai. Un autre essai, celui réalisé par Vlasova *et al.* (2017), présente également des résultats pertinents au regard du présent essai. Les auteurs ont testé la synthèse de deux complexes de STP et de Fe, préparés à partir de chlorures de  $Fe^{2+}$  et de  $Fe^{3+}$ , soit un complexe STP- $Fe^{2+}$  et un complexe STP- $Fe^{3+}$ . Ces complexes ont été synthétisés à deux températures, 20 et 80 °C. Aux deux températures, il n'y a pas eu de formation de précipité STP- $Fe^{2+}$ , les auteurs ont donc conclu que ce complexe est soluble dans l'eau.

L'essai présenté dans cette section vise à évaluer le mécanisme réactionnel de la réaction entre le STP et des solutions individuelles (ou combinée) d'In, de  $Fe^{2+}$  et de  $Fe^{3+}$  afin d'évaluer l'influence du pH sur la réaction avec le STP ainsi que sur l'adsorption/coprécipitation de l'In sur les hydroxydes de Fe. Bien que les résultats avec des solutions monométalliques ne puissent être transposés à ceux obtenus avec des solutions polymétalliques (Jiang *et al.*, 2011), ces essais permettent de comprendre les différents mécanismes en jeu.

Pour les résultats présentés au [Tableau 5.5](#), ce sont des solutions monométalliques d'In, de  $\text{Fe}^{2+}$  et de  $\text{Fe}^{3+}$  qui ont été employées ainsi qu'une solution combinée d'In et de  $\text{Fe}^{2+}$ . Les concentrations initiales ont été calculées à partir des sels métalliques ajoutés (voir [Tableau 5.2](#)). Par contre, pour la solution combinée, ce sont plutôt les concentrations mesurées à l'ICP-AES qui ont été utilisées. L'enlèvement par la formation d'hydroxydes a été évalué en comparant la concentration de la solution une fois le pH ajusté à la concentration initiale (pH  $\sim$  1,00). L'ajustement du pH des solutions a été fait avec des pastilles de NaOH et des solutions de NaOH et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Le volume de solution ajouté était inférieur à 10% du volume de l'échantillon, ainsi les concentrations mesurées à l'ICP sont utilisées directement pour calculer l'enlèvement.

**Tableau 5.5** Concentrations résiduelles et enlèvement sous forme de complexes avec le STP ou avec l'ion hydroxyde (%) d'In et de Fe en fonction du pH et de la présence de STP sur des solutions synthétiques d'In et de Fe (100 mL, pH 2,6-3,0-3,5, 6 h, 150 rpm, ratio molaire STP/In = 6/1)

Échantillon		pH	POR SHE (mV)	Concentration Fe (mg/L)	Enlèvement Fe (enlèvement par le STP) (%)	Concentration In (mg/L)	Enlèvement In (enlèvement par le STP) (%)
In <sup>3+</sup>	Initial	-	-	-	-	101	-
	pH 2,6	2,76	796	-	-	91,4	9,5
	pH 2,6 – STP	3,68	769	-	-	90,1	10,8 (+ 1,3) *
	pH 3,0	3,18	758	-	-	90,1	10,8
	pH 3,0 – STP	5,96	707	-	-	89,7	11,2 (+ 0,4) *
	pH 3,5	3,55	722	-	-	91,0	9,9
	pH 3,5 – STP	7,46	652	-	-	88,0	12,9 (+ 3,0) *
Fe <sup>2+</sup>	Initial	-	-	187	-	-	-
	pH 2,6	2,61	631	183	2,3	-	-
	pH 2,6 – STP	3,02	613	184	1,9 (- 0,4) *	-	-
	pH 3,0	3,00	620	159	15,2	-	-
	pH 3,0 – STP	4,33	610	170	8,9 (- 6,3) *	-	-
	pH 3,5	3,40	587	98	47,8	-	-
	pH 3,5 – STP	6,61	581	127	32,2 (- 15,6) *	-	-
Fe <sup>3+</sup>	Initial	-	-	188	-	-	-
	pH 2,6	2,61	806	129	31,3	-	-
	pH 2,6 – STP	2,93	744	128	32,2 (+ 0,9) *	-	-
	pH 3,0	2,98	688	119	36,6	-	-
	pH 3,0 – STP	4,32	639	123	34,3 (- 2,3) *	-	-
	pH 3,5	3,53	719	4,79	97,5	-	-
	pH 3,5 – STP	7,93	635	52,1	72,3 (- 25,2) *	-	-

\* Les valeurs entre parenthèses représentent l'effet attribuable à l'utilisation du STP. Si la valeur est positive, il s'agit d'un gain attribuable à utilisation du STP. Si la valeur est négative, il s'agit plutôt du relargage de l'élément.

Échantillon		pH	POR SHE (mV)	Concentration Fe (mg/L)	Enlèvement Fe (enlèvement par le STP) (%)	Concentration In (mg/L)	Enlèvement In (enlèvement par le STP) (%)
In <sup>3+</sup>	Initial	-	-	190	-	90,3	-
Fe <sup>2+</sup>	2,6	2,74	635	177	7,0	86,3	4,5
	2,6 - STP	2,89	619	177	6,9 (- 0,1)*	85,5	5,4 (+ 0,9)*
	3,0	3,02	616	174	8,4	86,0	4,8
	3,0 - STP	3,78	600	172	9,7 (+1,3)*	83,6	7,5 (+ 2,7)*
	3,5	3,44	587	91	52,2	73,6	18,6
	3,5 - STP	6,18	573	96,4	49,4 (- 2,9)*	68,6	24,1 (+ 5,5)*

\* Les valeurs entre parenthèses représentent l'effet attribuable à l'utilisation du STP. Si la valeur est positive, il s'agit d'un gain attribuable à l'utilisation du STP. Si la valeur est négative, il s'agit plutôt du relargage de l'élément

Les résultats obtenus pour la solution seule d'In permettent de voir que sur la plage de pH étudiée, environ 10% de l'In est précipité sous forme d'hydroxydes. De plus, l'enlèvement de l'In par le STP est faible, 0,4% (pH 3,0) à 3,0% (pH 3,5). Pour la solution seule de  $\text{Fe}^{2+}$ , il y a un enlèvement croissant du Fe sous forme d'hydroxydes avec l'augmentation du pH final sur la plage étudiée, avec un maximum d'enlèvement de 47,8% à pH 3,5. Pour les échantillons avec le STP, c'est plutôt un relargage du  $\text{Fe}^{2+}$  qui est observé. En effet, le pourcentage d'enlèvement du STP va de -0,4% (pH 2,6) à -15,6% (pH 3,5).

Les tendances sont similaires pour la solution seule de  $\text{Fe}^{3+}$ . Le maximum d'enlèvement du  $\text{Fe}^{3+}$  par les hydroxydes est de 97,5% à pH 3,5. Pour le STP, il y a relargage du Fe pour les pH 3,0 (- 2,3%) et 3,5 (- 25,2%). Au regard des informations présentées, les résultats obtenus pour les solutions seules de Fe sont anormaux lorsqu'il y a ajout de STP. Il est possible d'émettre l'hypothèse que le milieu n'a pas atteint l'équilibre et qu'il y a compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  et le STP pour se complexer au Fe et ce, que ce dernier soit présent sous sa forme divalente ou trivalente. De plus, tel que mentionné par Mollah *et al.* (2004), le pH du milieu rend possible la présence de Fe sous de multiples formes telles le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , mais également d'espèces comme le  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  ou encore le  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ . Ainsi, il peut y avoir des échanges entre les différentes formes de Fe présentes qui se déroulent en même temps que la réaction de complexation entre le STP et les ions de  $\text{Fe}^{3+}$ , rendant son enlèvement plus complexe.

En comparaison avec les solutions seules, deux situations se présentent. La première est qu'à un pH de 3,0, il y a moins d'enlèvement du Fe par les hydroxydes pour la solution combinée d' $\text{In}^{3+}$  et de  $\text{Fe}^{2+}$ , 8,4% au lieu de 15,2%. La seconde situation est qu'il y a plus d'enlèvement par les hydroxydes pour l' $\text{In}^{3+}$  présent dans la solution combinée à un pH de 3,5, 18,6% au lieu de 9,9%. Ainsi, il est possible de croire qu'il y a un léger enlèvement de l'In par adsorption ou coprécipitation sur des hydroxydes de Fe. L'enlèvement de l'In par le STP pour la solution combinée est dans une gamme similaire à l'enlèvement observé pour la solution seule d'In.

Pour conclure, les différents essais effectués avec le STP ont permis de déterminer que l'emploi d'un agent réducteur ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) n'était pas recommandé pour améliorer la récupération sélective de l'In, que le meilleur ratio molaire STP/In est de 6/1 et que la réaction entre le STP et l'In devrait s'effectuer à un pH de 3,2. La vérification du mécanisme réactionnel a permis de déterminer que le STP ne permettait pas de récupérer l'In de façon sélective. Cet essai a aussi mis en évidence qu'il peut y avoir adsorption de l'In sur les hydroxydes de fer, surtout à un pH de 3,5. Enfin, l'enlèvement obtenu dans les conditions optimisées (Tableau 5.4) permet de voir que celles-ci ne permettent de récupérer que 64,8% de l'In présent dans le lixiviat. Par contre,

18,0% du Fe est aussi enlevé. En raison de ces résultats, il est possible de dire que cette technique ne répond pas au premier objectif spécifique du présent projet qui est d'avoir une technique permettant la récupération sélective de l'In. Pour cette raison, cette technique n'a pas été choisie pour poursuivre les essais.

### **5.3 Essais préliminaires de récupération de l'indium par échange ionique**

#### **5.3.1 Sélection d'une résine échangeuse d'ions sélective à l'indium**

Les résines choisies pour l'essai de sélection de la résine la plus performante l'ont été en raison de leur disponibilité au laboratoire ainsi que de leurs groupements fonctionnels, principal facteur ayant une influence sur les éléments fixés par celles-ci.

Trois résines chélatantes avec un groupement acide iminodiacétique ont été évaluées. On peut noter que la taille des billes de résines varie entre celles-ci (Figure 4.1). Tel que mentionné par Luqman (2012), le principal facteur influencé par la taille des billes est la cinétique de réaction de l'échange ionique. Cette cinétique est plus rapide si les billes de résine sont de petites tailles. De plus, si la distribution de tailles de celles-ci est uniforme, une meilleure performance en termes de cinétique est observée que si la distribution est plutôt de type polydispersée. Selon la revue de littérature, une résine cationique de type fortement acide avec l'acide sulfonique comme groupement fonctionnel peut aussi être utilisée afin de fixer l'indium. Deux résines évaluées possèdent ce groupement fonctionnel. Deux résines imprégnées ont été testées en raison de leur groupement fonctionnel, qui est utilisé pour extraire l'In avec la technique d'extraction par solvant. Il s'agit de la résine Lewatit VP OC 1026 et de la résine Lewatit TP 272. Les groupements fonctionnels sont deux composés utilisés comme extractant, respectivement le D2EHPA et le Cyanex 272. Ces deux extractants sont des composés alkylphosphorés. Il est à noter que la résine Lewatit VP OC 1026 a été gracieusement offerte par Lanxess. Enfin, la résine Reillex HPQ a été évaluée en raison de sa disponibilité au laboratoire. À l'exception de l'ammonium quaternaire, les différents groupements fonctionnels ont été présentés à la [Figure 4.2](#). Ainsi, 9 résines différentes avec 6 groupements fonctionnels distincts ont été évaluées.

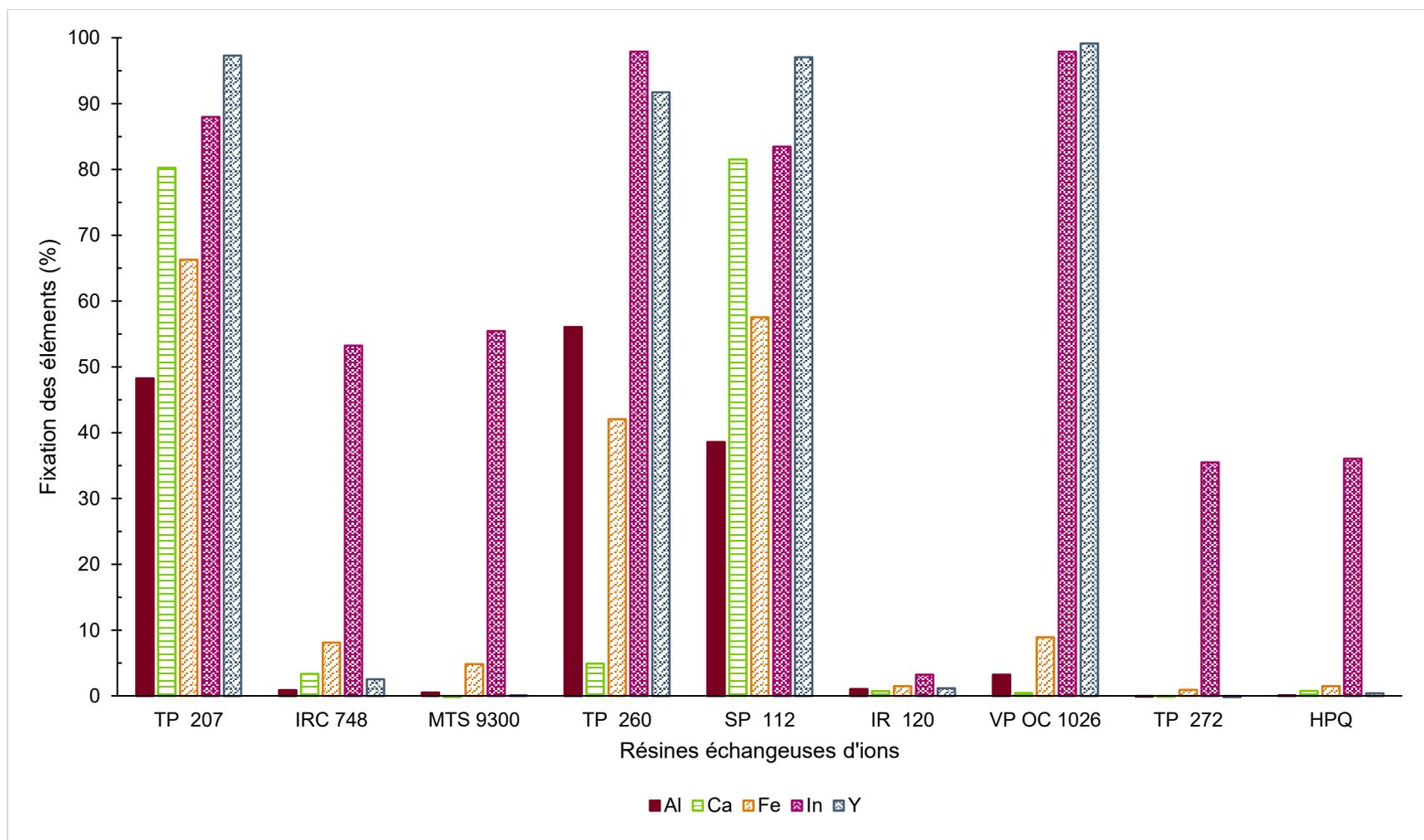
La différence entre la concentration initiale des éléments présents dans le lixiviat synthétique et la concentration dans celui-ci après la mise en contact avec la résine a permis de déterminer le taux de fixation des divers éléments sur les résines évaluées. Cet essai permet de déterminer la nature des éléments fixés ainsi que la proportion de ceux-ci qui est fixée sur une résine donnée. Ces deux paramètres permettent de choisir une résine échangeuse d'ions

sélective à l'In présent dans le lixiviat synthétique. Néanmoins, il est important de tenir compte de la capacité d'un éluant à éluer l'In fixé sur une résine. En effet, une résine peut être sélective pour fixer l'In, mais il doit être aussi simple de l'éluer de celle-ci de façon sélective.

Le [Tableau 5.6](#) présente les concentrations mesurées dans le lixiviat après sa mise en contact avec différentes résines. Enfin, la [Figure 5.3](#) présente l'enlèvement de certains éléments choisis en fonction de leur teneur importante dans le lixiviat (Al, Ca, Fe) ou étant d'intérêt (In, Y). Ces éléments aident à la sélection de la résine pour poursuivre les expériences avec l'échange ionique. Les explications propres au code « < 0 » employé pour les résultats présentés à la [Section 5.2.1](#) sont considérées comme valides pour les étapes de fixation (présente section), d'élution ainsi que de régénération. Pour la fixation, lorsque la concentration obtenue après échange ionique était inférieure à la LQM, le calcul de fixation a été fait avec la valeur de la LQM et la fixation est alors considérée comme supérieure au pourcentage obtenu avec ce calcul. Dans les figures représentant la fixation, seules les valeurs sont représentées, le symbole « > » est donc exclu. Cette façon de présenter les résultats est applicable à tout ce qui porte sur l'échange ionique.

**Tableau 5.6 Concentrations de divers éléments mesurées dans le lixiviat lors de la sélection de la résine échangeuse d'ions la plus appropriée (50 mL, 24 h, 150 rpm, 0,5 g de résine)**

Résine (abréviation)	Groupement fonctionnel	Élément (mg/L)									Ratio In/Fe
		Al	Ca	Fe	In	Mo	Si	Sn	Y	Zn	
Lixiviat initial	-	226	225	202	48,7	2,30	42,5	3,97	8,85	22,2	0,241/1
Lewatit TP 207 (TP 207)	Acide iminodiacétique	106	44,4	68	5,87	2,27	42,5	3,93	0,24	7,81	0,086/1
Amberlite IRC 748 (IRC 748)		204	217	186	22,8	< 0,2	42,0	< 0,7	8,63	21,3	0,123/1
Purolite MTS 9300 (MTS 9300)		205	225	193	21,7	< 0,2	42,5	< 0,7	8,84	21,9	0,113/1
Lewatit TP 260 (TP 260)	Acide aminométhylphosphonique	90	214	117	< 1	< 0,2	42,6	< 0,7	0,73	21,3	0,009/1
Lewatit SP 112 (SP 112)	Acide sulfonique	126	41,5	85,9	8,05	2,31	42,5	3,91	0,26	9,98	0,094/1
Amberlite IR 120 (IR 120)		204	223	199	47,1	< 0,2	41,8	1,60	8,75	21,6	0,237/1
Lewatit VP OC 1026 (VP OC 1026)	D2EHPA	199	224	184	< 1	< 0,2	42,4	< 0,7	0,08	21,9	0,005/1
Lewatit TP 272 (TP 272)	Acide Bis-(2,4,4-triméthylpentyl-) phosphinique	206	225	200	31,4	< 0,2	42,6	< 0,7	8,87	21,8	0,157/1
Reillex HPQ (HPQ)	Chlorure de poly(4-vinylpyridine), ammonium quaternaire méthylé	206	223	199	31,2	< 0,2	42,5	< 0,7	8,82	21,7	0,156/1



Concentrations initiales : [Al] = 206 mg/L, [Ca] = 225 mg/L, [Fe] = 202 mg/L, [In] = 48,7 mg/L et [Y] = 8,85 mg/L

**Figure 5.3** Fixation (%) de différents éléments (Al, Ca, Fe, In et Y) par différentes résines échangeuses d'ions

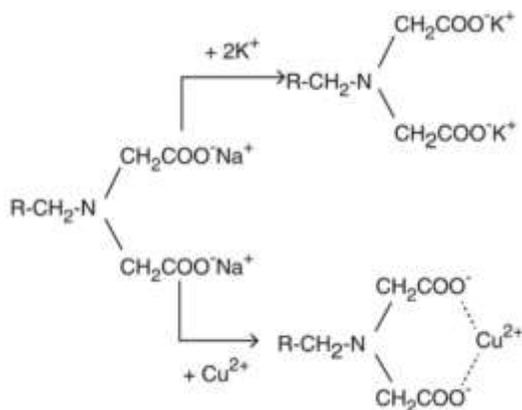
Les résines échangeuses d'ions présentées au [Tableau 5.6](#) et à la [Figure 5.3](#) sont présentées selon l'ordre des groupements fonctionnels les plus favorables pour la fixation de l'In définis dans la littérature. En se basant seulement sur le ratio In/Fe, l'ordre suivant est obtenu (en ordre croissant du ratio In/Fe – présent entre parenthèses) : VP OC 1026 (ratio In/Fe = 0,005)  $\approx$  TP 260 (0,009) > TP 207 (0,086)  $\approx$  SP 112 (0,094) > MTS 9300 (0,113) > IRC 748 (0,123) > HPQ (0,156)  $\approx$  TP 272 (0,157) > IR 120 (0,237). L'ordre global associé aux groupements fonctionnels est le suivant : D2EHPA  $\approx$  acide aminométhylphosphonique > acide iminodiacétique  $\approx$  acide sulfonique. Pour les trois résines chélatantes dont le groupement fonctionnel est l'acide iminodiacétique, il est possible de remarquer que le pourcentage d'In fixé est supérieur pour celui obtenu pour la résine TP 207 en comparaison avec les résines IRC 748 ou MTS 9300 (qui est similaire pour ces deux dernières résines). Les caractéristiques physiques disponibles pour ces résines (Figure 4.1) ne permettent pas d'expliquer les performances différentes obtenues. Pour les 2 résines cationiques fortement acide avec un groupement acide sulfonique, les caractéristiques physiques sont similaires. Toutefois, la résine SP 112 a une capacité de fixation de l'In très élevée alors que la résine IR 120 présente le taux de fixation le plus faible de toutes les résines évaluées.

En présence d'une solution polymétallique (comme c'est le cas du lixiviat utilisé), la résine échangeuse d'ions, en plus de fixer une quantité importante d'In, doit également être sélective envers celui-ci. En effet, un minimum d'éléments autres doit être fixé. Cela permet de ne récupérer que l'élément désiré, soit l'In dans ce cas-ci. En se basant sur la sélectivité des résines, l'ordre obtenu est le suivant (en ordre décroissant de sélectivité) : TP 272  $\approx$  HPQ > MTS 9300 > VP OC 1026 > IRC 748 > TP 260 > TP 207  $\approx$  SP 112.

Il est possible de remarquer que quatre résines (TP 207, TP 260, SP 112, VP OC 1026) fixent dans des pourcentages similaires pour l'In (80-100% de fixation) et l'Y (> 80% de fixation). Cette observation est intéressante, car l'Y est un ETR qui a été identifié, selon une matrice de criticité à moyen terme, par le Département de l'Énergie des États-Unis parmi les cinq ETR les plus critiques avec le Nd, le Dy, l'Eu et le Tb. Ce statut critique est fortement lié à la forte demande qu'il y a pour ces éléments, notamment parce qu'ils sont essentiels pour le développement de technologies durables. Depuis plus de vingt ans, au moins 95% de l'approvisionnement mondial annuel est fourni par la Chine. Cependant, en raison de la forte demande domestique, la Chine a restreint ses quotas d'exportations des ETR. Ainsi, les pays se sont tournés vers la récupération des ETR dans des sources secondaires qui comprennent entre autres les lampes des écrans LCD (Binnemans *et al.*, 2015; Binnemans *et al.*, 2013; Tunsu *et al.*, 2015). Bien que l'objectif

principal du présent projet de recherche soit de récupérer l'In de façon sélective, il est intéressant de noter qu'il serait également possible de récupérer à la fois l'In, mais aussi l'Y grâce à quatre résines parmi celles testées, à savoir les résines TP 207, TP 260, SP 112 ou VP OC 1026.

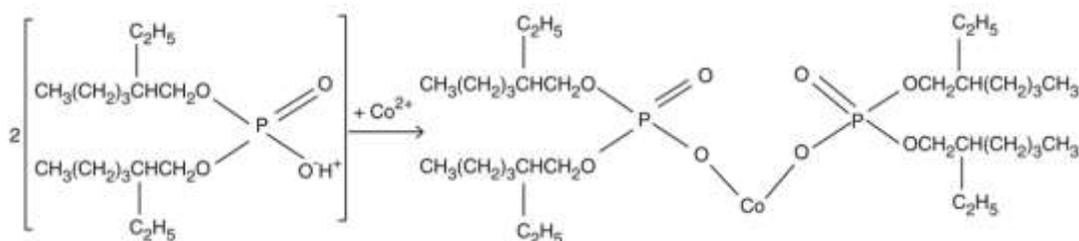
Selon la littérature, le groupement fonctionnel acide iminodiacétique aurait dû être le groupement le plus favorable pour l'In. Bien que les trois résines avec ce groupement (TP 207, IRC 748 et MTS 9300) présentent un taux de fixation assez élevé pour cet élément, c'est le groupement fonctionnel D2EHPA qui semble être le plus favorable et le plus sélectif envers l'In (VP OC 1026). Les taux de fixation de l'In par ces résines sont de 88,0% pour TP 207, 53,2% pour IRC 748, 55,4% pour MTS 9300 et 97,9% pour VP OC 1026. À titre d'exemple, la [Figure 5.4](#) illustre la réaction chimique qui se déroule entre le groupement fonctionnel chélatant acide iminodiacétique et deux éléments, le  $K^+$  et le  $Cu^{2+}$ . Le procédé d'échange par chélation implique la formation d'une liaison de coordination covalente entre le cation métallique et le groupement fonctionnel présent. La sélectivité de ce type de résine est basée sur la stabilité des différents complexes métalliques formés selon le pH (Luqman, 2012). Les réactions d'échange ionique sont réversibles et respectent la stœchiométrie (Luqman, 2012). Ainsi, ces réactions sont également applicables à l'In. Par contre, le nombre de groupements fonctionnels et l'orientation de ceux-ci autour de l'In vont changer.



**Figure 5.4** Échange ionique avec une résine chélatante ayant un groupement fonctionnel acide iminodiacétique, tirée de Luqman (2012)

La résine choisie pour la suite du projet est la résine Lewatit VP OC 1026. En plus d'être sélective envers l'In, elle fixe une quantité importante de l'Y présent. Il faut toutefois noter que l'Y est présent dans une faible concentration dans le lixiviat. C'est pour cette raison que cette résine est tout de même qualifiée de sélective à l'In, qu'elle fixe dans une proportion  $> 97,9\%$ . Cette décision est également appuyée par le ratio In/Fe obtenu avec cette résine, qui est le plus faible

parmi les résines testées, soit de 0,005/1 (Tableau 5.6). Tel que discuté dans la revue de littérature, le groupement fonctionnel de cette résine est le D2EHPA, un extractant utilisé couramment pour la récupération de l'In en extraction par solvant. À titre d'exemple, la Figure 5.5, illustre la réaction se déroulant entre le groupement fonctionnel D2EHPA et le  $\text{Co}^{2+}$ . Entezari-Zarandi *et al.* (2020) ont utilisé la théorie de la fonctionnelle de la densité « DFT » afin d'analyser ce groupement fonctionnel (Figure 5.6) dans le cadre de la récupération de métaux par un procédé d'extraction par solvant. La DFT est une méthode de simulation de mécanique quantique (Azizi et Larachi, 2018). Elle permet de faire des simulations computationnelles et est un outil puissant pour étudier des systèmes complexes (Obot *et al.*, 2015). Leur étude a démontré que les propriétés électroniques de l'extractant jouent un rôle crucial à travers la formation d'un complexe et donc de l'efficacité du procédé. En analysant la distribution des électrons et des orbitales frontières dans la structure du D2EHPA, ils ont réalisé que les HOMOs (« *Highest occupied molecular orbitals* ») et les LUMOs (« *Lowest unoccupied molecular orbitals* ») de celui-ci sont localisées autour des liaisons P=O et P-O. Ces liaisons sont considérées comme des groupements donneurs électronégatifs polaires. Ce sont à ces endroits que les charges électroniques s'accumulent, ce qui permet la formation d'un complexe via l'extraction par solvant (Entezari-Zarandi *et al.*, 2020). Les HOMOs et les LUMOs des espèces chimiques sont importantes pour définir leur réactivité. Ces orbitales frontières sont parmi les principaux facteurs qui gouvernent la facilité d'une réaction chimique ainsi que la stéréosélectivité de celle-ci (Obot *et al.*, 2015). Ces informations mettent en lumière le mécanisme réactionnel qui régit la réaction entre la résine Lewatit VP OC 1026 et l'In. À ce point, ces recherches peuvent aider à confirmer que dans la résine VP OC 1026, ce sont surtout les groupements P=O et P-O qui sont responsables de faire les liaisons covalentes avec les espèces métalliques et ainsi de former des complexes.



**Figure 5.5** Échange ionique du  $\text{Co}^{2+}$  avec une résine chélatante imprégnée ayant un groupement fonctionnel D2EHPA, tirée de Luqman (2012)

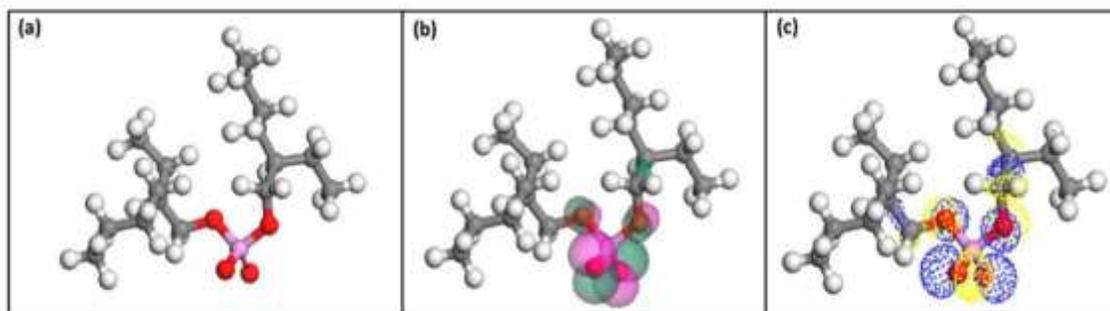
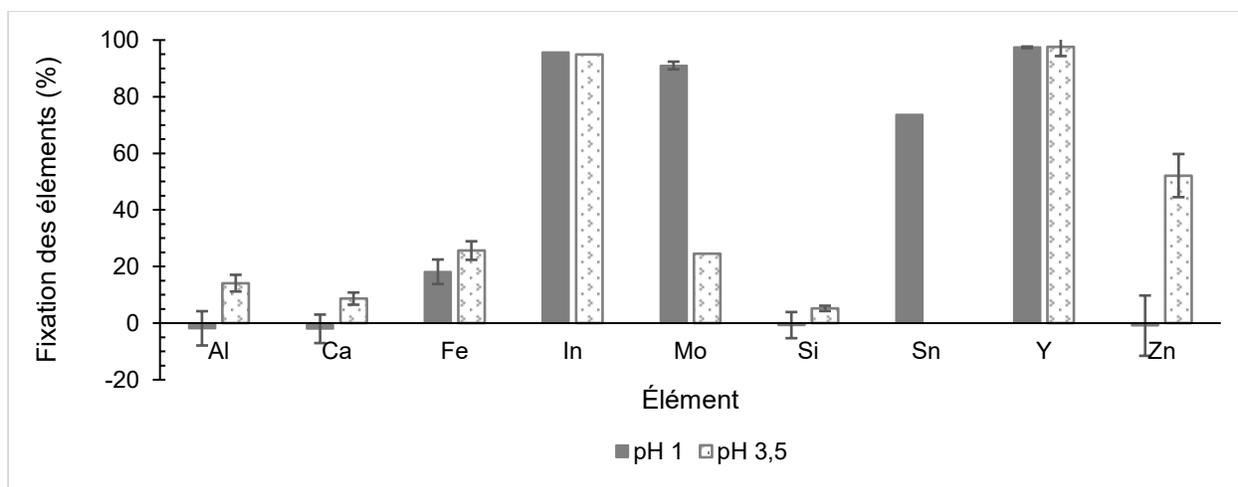


Figure 5.6 a) Structure du D2EHPA optimisée pour la DFT ; b) Distribution des HOMOs du D2EHPA ; c) Distribution des LUMOs du D2EHPA, tirée de Entezari-Zarandi *et al.* (2020)

### 5.3.2 Évaluation de l'influence du pH sur la fixation par la résine Lewatit VP OC 1026

Au regard des résultats obtenus à la section précédente, c'est la résine Lewatit VP OC 1026 qui a été sélectionnée pour développer un procédé de récupération de l'In présent dans un lixiviat acide produit à partir d'écrans LCD d'ordinateurs usagés. Les résultats obtenus à la [Section 5.2.4](#) ont permis de valider qu'il est possible de diminuer la concentration en Fe dans le lixiviat en le précipitant sous forme d'hydroxyde lorsque le pH du lixiviat est ajusté à 3,5. Dans le lixiviat utilisé pour ces essais, la concentration en Fe (202 mg/L) est 4 fois supérieure à celle en In (48,7 mg/L). Les résultats de la [Section 5.3.1](#) montrent qu'environ 10% du Fe présent est fixé sur la résine VP OC 1026 à pH 1. L'objectif du présent essai est d'évaluer si un ajustement du pH du lixiviat à 3,5 permet de diminuer la concentration en Fe dans celui-ci. L'ajustement du pH a été suivi d'une filtration afin de retirer les hydroxydes formés dans le lixiviat avant de le mettre en contact avec la résine échangeuse d'ions. L'hypothèse est que si la compétition entre les ions Fe et In pour le groupement D2EHPA diminue, une augmentation du pourcentage de l'In fixé pourra être observée. Ces essais ont été effectués en triplicata afin d'en évaluer la reproductibilité.



Concentrations initiales pour essai à pH 1 : [Al] = 204 mg/L, [Ca] = 221 mg/L, [Fe] = 201 mg/L, [In] = 46,6 mg/L, [Mo] = 2,43 mg/L, [Si] = 40,1 mg/L, [Sn] = 3,80 mg/L, [Y] = 8,64 mg/L et [Zn] = 23,0 mg/L

Concentration de l'effluent pour pH 3,5 : [Al] = 202 mg/L, [Ca] = 221 mg/L, [Fe] = 131 mg/L, [In] = 39,5 mg/L, [Mo] = 0,26 mg/L, [Si] = 40,6 mg/L, [Sn] = < 1 mg/L, [Y] = 8,60 mg/L et [Zn] = 22,9 mg/L

**Figure 5.7** Influence du pH sur la fixation (%) de différents éléments (Al, Ca, Fe, In et Sn) par la résine Lewatit VP OC 1026

Tout d'abord, il est important de mentionner que le conditionnement de cette résine pour ces essais a été effectué selon les recommandations du fabricant (Section 4.7). Le pourcentage de fixation moyen observé pour le présent essai est comparable au résultat obtenu pour cette résine lors du dépistage (Section 5.3.1), pour lequel la résine avait été conditionnée à l'eau distillée. Ainsi, les résultats obtenus lors du dépistage et le choix de la résine Lewatit VP OC 1026 pour poursuivre le développement du procédé demeurent valides. Les principales informations à tirer des résultats de ces essais sont que l'ajustement du pH diminue la concentration en Fe dans le lixiviat initial (201 mg/L à 131 mg/L), mais que la concentration en In diminue également (46,6 à 39,5 mg/L). Tel que discuté à la Section 5.2.4, il est possible que la diminution de la concentration en In soit associée à une adsorption de celui-ci sur les hydroxydes de fer formés lors de l'ajustement du pH. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux présentés par Liu *et al.* (2006), qui ont fait la synthèse d'une résine imprégnée de D2EHPA. Selon les auteurs, la fixation de l'In atteint un palier à un pH d'environ 1,5 et ensuite elle se stabilise. La concentration et la fixation de l'Y, quant à elle, demeurent similaires pour les deux pH. Toutefois, les auteurs mentionnent que la résine est plus sélective à pH 1,0 qu'à pH 3,5. Par exemple, alors qu'ils sont peu fixés à pH 1,0, l'Al et le Ca sont fixés dans une proportion plus importante à pH 3,5. Toutefois, les éléments fixés à pH 3,5, à l'exception du Si, sont des composantes mineures du lixiviat. Les

ratios In/Fe pour les essais d'échange ionique à pH 1,0 et 3,5 sont de 0,012/1 et 0,020/1, respectivement (Liu *et al.*, 2006). En raison du ratio In/Fe de 0,012/1, il est plus favorable d'effectuer les essais subséquents à un pH de 1,0.

Pour le procédé d'échange ionique développé dans le présent projet de recherche, le pH de 1,0 est celui qui a été sélectionné pour poursuivre les essais de récupération sélective à partir de l'effluent réel. En effet, ce choix permet d'éviter l'ajout d'une étape coûteuse d'ajustement de pH ainsi que la gestion durable des hydroxydes métalliques formés lors de cette étape additionnelle. Selon les résultats présentés à la [Figure 5.7](#), le pH de 3,5 permet d'éliminer le Mo et le Sn. Par contre, à pH 1,0, bien que ces éléments soient fixés de façon importante, leurs concentrations dans le lixiviat sont faibles, donc il y a peu d'influence. Il est important de noter également qu'une perte non désirée d'In est observée à un pH de 3,5. De surcroît, bien que la concentration en Fe soit plus faible à pH 3,5, la fixation de celui-ci est tout de même supérieure à celle obtenue à pH 1,0, comme l'indique le ratio In/Fe plus élevé obtenu à pH 3,5 comparativement à celui obtenu à pH 1,0.

En conclusion de ces essais préliminaires de récupération sélective de l'In présent dans un effluent synthétique, une quantité de neuf résines avec 6 groupements fonctionnels différents ont été testées lors du dépistage. Quatre résines ont montré un potentiel pour la récupération sélective de l'In ainsi que pour l'Y, un autre élément d'intérêt. La résine Lewatit VP OC 1026 a été sélectionnée parmi les 4 résines les plus prometteuses, car c'est celle qui fixe le plus faible pourcentage de Fe, une impureté présente en concentration élevée comparativement à l'In. Il a aussi été déterminé que la fixation devrait être faite à un pH de 1,0 plutôt qu'à un pH de 3,5, car à ce pH, une partie de l'In est adsorbée sur les hydroxydes de Fe formés et ne peut, par conséquent, pas être valorisée. Afin de confirmer les performances de l'échange ionique pour la récupération sélective de l'In présent dans les écrans LCD usagés, des essais complémentaires ont été réalisés sur des effluents réels provenant de la lixiviation acide des écrans LCD usagés préalablement démantelés et déchiquetés.

#### **5.4 Production des effluents réels issus des écrans LCD d'ordinateurs usagés**

Après leur collecte, les écrans LCD usagés ont subi plusieurs étapes de préparation. Dans un premier temps, ils ont été démantelés afin de ne récupérer que le panneau LCD, qui contient majoritairement l'In. Ce démantèlement a été effectué sous une hotte chimique et avec les équipements de protection appropriés (e.g. masque, gants robustes). Dans un deuxième temps, ces panneaux LCD ont été déchiquetés. Une fois cette étape réalisée, un quartage a été effectué.

Le quartage a pour objectif d'obtenir des échantillons représentatifs de l'ensemble des panneaux LCD déchiquetés pour la caractérisation granulométrique et chimiques ainsi que les essais de lixiviation. La caractérisation chimique des écrans est présentée à la [Section 5.4.2](#).

#### 5.4.1 Caractérisation physique des écrans LCD d'ordinateurs usagés

La [Figure 5.8](#) présente les résultats obtenus lors de la caractérisation granulométrique des écrans LCD déchiquetés après quartage (n = 3). La classe de taille prédominante est la fraction dont la taille est supérieure à 8 mm (54%). L'écart-type le plus grand est observé pour la fraction supérieure à 8 mm. Les autres fractions (< 1 mm; 1-2 mm; 2-4 mm; 4-8 mm) représentent chacune ≈ 10-15% de l'échantillon total.

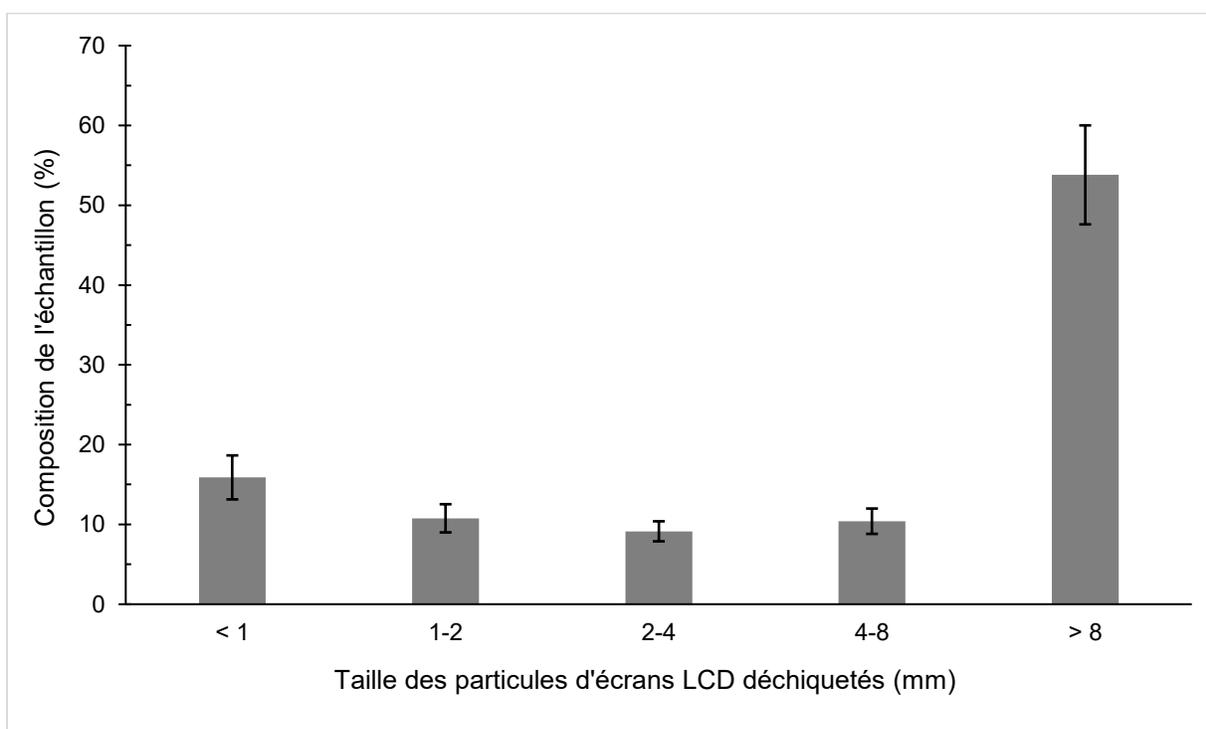


Figure 5.8 Répartition granulométrique (%) des particules d'écrans LCD déchiquetés (n=3)

#### 5.4.2 Performances des essais de lixiviation acide des écrans LCD

Tel que mentionné à la [Section 4.6](#), afin de produire un volume suffisant de lixiviat réel pour développer/optimiser le procédé d'échange ionique avec la résine Lewatit VP OC 1026, il a été décidé d'adapter le procédé de lixiviation acide développé par Moutiy *et al.* (2020) à une échelle pilote de laboratoire (2 kg). Le [Tableau 5.7](#) présente les teneurs en éléments présents dans les

panneaux LCD déchiquetés avant et après lixiviation en présence d'acide sulfurique. L'efficacité de lixiviation a été déterminée à partir des teneurs, exprimée en mg/kg en base sèche, des éléments d'intérêt présents dans les résidus de panneaux LCD avant et après lixiviation.

**Tableau 5.7 Teneur en éléments (mg/kg, base sèche) présents dans les écrans LCD déchiquetés avant et après lixiviation acide ainsi que l'efficacité de lixiviation (%)**

Éléments	Concentration avant lixiviation (n = 3)	Concentration après lixiviation (n = 3)	Efficacité de la lixiviation
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
Ag	-	-	-
Al	3276 ± 103	4486 ± 394	< 0
As	40 ± 6	59 ± 7	< 0
Ba	224 ± 65	323 ± 23	< 0
Ca	2070 ± 38	2573 ± 200	< 0
Cd	-	-	-
Co	8.7 ± 0.5	8 ± 1	4 ± 11
Cr	494 ± 44	467 ± 17	5 ± 6
Cu	39 ± 25	24 ± 7	6 ± 83
Eu	-	-	-
Fe	2295 ± 211	2165 ± 64	5 ± 6
In	150 ± 51	29 ± 1	79 ± 6
K	128 ± 70	48 ± 1	47 ± 41
Mg	270 ± 13	303 ± 33	< 0
Mo	32 ± 3	30 ± 6	4 ± 21
Nd	-	-	-
Ni	269 ± 25	262 ± 17	2 ± 7
Pb	-	-	-
Sb	-	-	-
Si	109 ± 14	165 ± 47	< 0
Sn	51 ± 4	53 ± 7	< 0
Sr	928 ± 121	1268 ± 51	< 0
Ti	1,3 ± 0.2	1,16 ± 0.05	8 ± 14
V	3 ± 1	2,9 ± 0.2	5 ± 15
Y	-	-	-
Zn	10 ± 3	13 ± 1	< 0

Les éléments majeurs présents dans les résidus de panneaux LCD avant lixiviation sont l'Al (3276 ± 103 mg/kg), le Ca (2070 ± 38 mg/kg) et le Fe (2295 ± 211 mg/kg). Après lixiviation acide, l'Al (4486 ± 394 mg/kg), le Ca (2573 ± 200 mg/kg) et le Fe (2295 ± 211 mg/kg) sont encore parmi les éléments les plus présents dans les résidus. La variabilité importante observée pour les teneurs de certains éléments est en accord avec les observations de Tanskanen (2013) qui mentionne que la composition des DEEE varie selon le type de produit et que pour une même catégorie de produit, il est possible d'observer des différences dans les matières qui les composent. Les éléments chimiques qu'ils contiennent peuvent également varier (Chancerel et Rotter, 2009). Bien qu'une étape telle que le quartage ait été faite dans l'objectif d'obtenir des

échantillons homogènes, il est possible de voir que ceux-ci ne sont pas homogènes en ce qui a trait à la composition chimique.

Initialement, l'In est présent à une teneur de  $150 \pm 51$  mg/kg. Après la lixiviation, la teneur en In est de  $29 \pm 1$  mg/kg. Tel que présenté dans la revue de littérature, la teneur initiale en In mesurée dans les panneaux LCD est en accord avec les résultats de Rocchetti *et al.* (2015) qui indiquent que dans les panneaux LCD, l'In est présent à des teneurs allant de 100 à 400 mg/kg. La quantité d'ITO présente dans les panneaux LCD peut varier selon le fabricant et le modèle d'écran (Yang *et al.*, 2013). Cette variabilité peut expliquer les écarts-types élevés obtenus pour l'In lors des digestions. En effet, les panneaux LCD utilisés proviennent de différents fabricants et comprennent des modèles différents d'écrans LCD d'ordinateurs usagés.

En ce qui a trait aux résultats d'efficacité de lixiviation, le premier constat qu'il est possible de faire est que, pour la plupart des éléments cette efficacité est  $< 0\%$ . En effet, les conditions employées, dont la faible concentration en  $H_2SO_4$ , sont adaptées à l'In et non aux autres éléments. Ainsi, il est logique que les autres éléments ne soient que faiblement solubilisés. La solubilisation de l'In est de  $79 \pm 6\%$ . Le K, qui est l'élément le plus solubilisé après l'In, est solubilisé à  $47 \pm 41\%$ . Le Fe, quant à lui, est solubilisé à  $5 \pm 6\%$ . Bien qu'une faible proportion du Fe soit lixiviée, la teneur initiale de cet élément dans les panneaux LCD étant élevée, cela représente tout de même une présence élevée du Fe dans le lixiviat qui représente la principale impureté. D'autres éléments comme le Co, le Cr, le Cu, le Mo, le Ni, le Ti et le V sont solubilisés dans une proportion inférieure à 10%. Au regard des écarts-types qui peuvent être qualifiés d'élevés, il est possible de voir que les échantillons employés sont hétérogènes. Cela est cohérent avec l'utilisation d'échantillons composés en majorité (50%) de morceaux de panneaux LCD dont la taille est supérieure à 4 mm.

Le [Tableau 5.8](#) présente la composition du lixiviat acide combiné obtenu ( $n = 3$ ), ainsi que celle du lixiviat obtenu dans les conditions optimales de lixiviation lors des travaux de Moutiy *et al.* (2020), qui a été utilisée pour déterminer les concentrations à employer dans la composition du lixiviat synthétique. Trois lixiviations sur des masses d'écrans déchiquetés distinctes ont été effectuées dans le but d'évaluer la reproductibilité du procédé de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire. Elles ont ensuite été combinées en un seul lixiviat. Celui-ci a ensuite été utilisé dans les essais des [Sections 5.5](#) et [5.6](#).

**Tableau 5.8** Composition (mg/L) du lixiviat acide obtenu lors de l'essai de lixiviation à l'échelle pilote de laboratoire (50% p/v - 2 kg de panneaux LCD déchiquetés, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,4 N, 1 500 rpm, 70 °C, 30 min, n = 3)

Éléments	Moutiy <i>et al.</i> (2020) – échelle laboratoire 50 g	Combiné – échelle pilote de laboratoire 2 kg
Ag	n.d.	< 0,6
Al	142 ± 9	42,0
As	4 ± 1	< 3
Ba	n.d.	0,63
Ca	259 ± 9	44,1
Cd	n.d.	< 0,2
Co	n.d.	< 0,2
Cr	4,9 ± 0,4	4,47
Cu	2,8 ± 0,3	0,95
Eu	0,7 ± 0,2	< 0,04
Fe	75 ± 9	32,6
In	53 ± 5	103
K	31 ± 1	37,4
Mg	12,2 ± 0,9	3,90
Mo	2,9 ± 0,1	1,44
Nd	n.d.	< 2
Ni	0,61 ± 0,01	2,30
Pb	n.d.	< 2
Sb	n.d.	< 4
Si	n.d.	8,27
Sn	4 ± 1	3,68
Sr	10,8 ± 0,7	8,64
Ti	0,12 ± 0,04	0,06
V	n.d.	< 0,2
Y	9 ± 3	< 0,06
Zn	12 ± 2	1,30

La teneur en In de ce lixiviat combiné est de 103 mg/L, ce qui est deux fois plus élevé que la teneur mesurée par Moutiy *et al.* (2020). Le ratio In/Fe du lixiviat est de 3,2/1. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les échantillons de départ sont différents. Lors des travaux antérieurs, autant des écrans d'ordinateur fixe que portables usagés ont été utilisés. De plus, l'échantillon était constitué de panneaux LCD et de panneaux de verre usagés. Dans le cas présent, seuls des écrans d'ordinateur usagés ont été utilisés et l'échantillon n'était constitué que des panneaux LCD de ceux-ci. Selon Wood et Samson (2006), les différents complexes qu'il est possible de retrouver entre l'In et les ions sulfates en milieu sulfurique, sont les suivants:  $\text{InSO}_4^+$ ,  $\text{In}(\text{SO}_4)_2^-$  et  $\text{In}(\text{SO}_4)_3^{3-}$ . La concentration de l'impureté principale, le fer, est aussi inférieure dans

le lixiviat combiné (32,6 mg Fe/L) en comparaison avec le lixiviat des travaux antérieurs,  $75 \pm 9$  mg Fe/L. Les autres éléments d'intérêt retrouvés dans le lixiviat réel de ce projet sont l'Al, le Ca, le Fe et le K. La concentration moyenne de ces éléments dans les trois répliques est la suivante : 42 mg/L pour Al, 44,1 mg/L pour Ca, 32,6 mg/L pour Fe et 37,4 mg/L pour K.

Il est important de noter que pour les essais présentés aux [Sections 5.5](#) et [5.6](#), seuls certains éléments sont présentés dans le cadre de ce mémoire. En effet, plusieurs éléments étant présents dans une concentration inférieure à la LQM dans le lixiviat (concentrations obtenues après combinaison des trois répliques), ils ont été considérés comme absents du lixiviat. Ces éléments sont : Ag, As, Cd, Co, Eu, Nd, Pb, Sb, V et Y.

## **5.5 Optimisation de la récupération de l'indium par échange ionique avec la résine Lewatit VP OC 1026**

Entre l'étape de sélection de la résine la plus prometteuse et celle de l'optimisation du procédé avec cette résine, le lixiviat réel généré a été entreposé à 4 °C. Toutefois, en raison d'une période de confinement de trois mois, les propriétés physico-chimiques de celui-ci ont été altérées. Par exemple, la filtration du lixiviat sur un filtre G6 est devenue difficile. De plus, des composés de texture gélatineuse se sont développés ([Figure 5.9](#)). Il y a également eu une évolution temporelle de l'apparence du lixiviat et de ces composés gélatineux. Plusieurs couleurs ont été observées pour ceux-ci (blanchâtre, grise et même mauve) et la couleur du lixiviat a changée. Ces observations sont en accord avec les conclusions de Souada *et al.* (2018) qui observent que le pouvoir oxydant du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ou d'autres acides) peut mener à des réactions secondaires entre l'acide et les résidus de plastiques attachés à l'écran LCD ([Section 2.4.3](#)). Dans le cas présent, un nombre minimal de prétraitements (chimique ou physique) a été effectué sur les panneaux LCD utilisés pour la lixiviation. Ainsi, la proportion de plastique ou d'adhésifs encore présente sur les panneaux LCD peut être importante, ce qui pourrait expliquer ces problématiques.

Il est important de noter que plusieurs essais qualitatifs ont été effectués afin de tenter de déterminer la nature de ces composés et de trouver une solution aux problématiques observées. Les essais effectués sur le composé gélatineux sont les suivants : i) un chauffage du lixiviat jusqu'à solubilisation de celui-ci, ii) un ajustement du pH du lixiviat, iii) un essai de solubilisation de celui-ci avec du peroxyde d'hydrogène, iv) une extraction liquide-liquide avec du n-hexane afin d'extraire le composé ou de le solubiliser ainsi que v) une congélation afin d'évaluer si le composé gélatineux peut être séparé du lixiviat. De plus, une analyse quantitative du carbone organique a

été effectuée sur certains échantillons. Bien que les résultats soient considérés comme préliminaires, ils ont permis de déterminer que ces composés gélatineux semblent être de nature organique.



**Figure 5.9**      **Composé gélatineux présent dans le lixiviat réel**

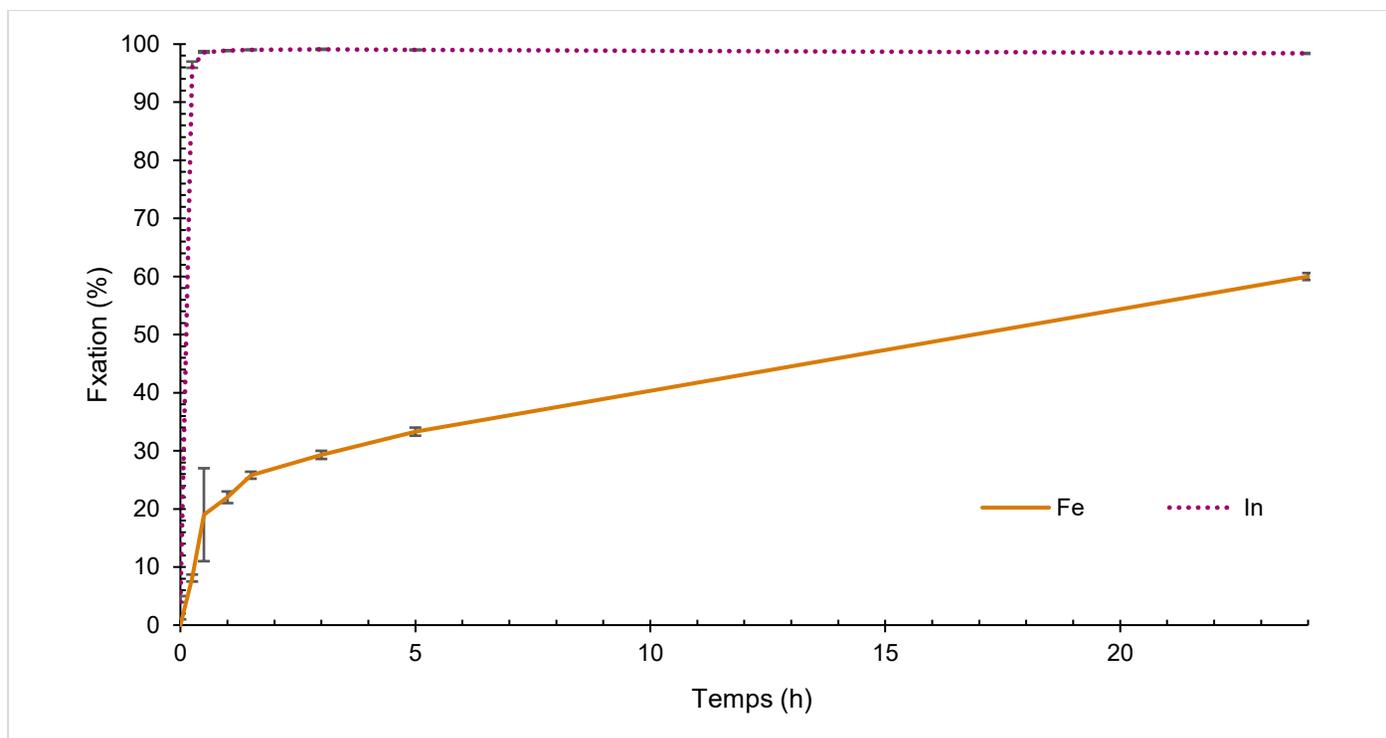
Une première décision découlant de ces modifications a été de réaliser l'étape de fixation à 70 °C plutôt qu'à température pièce. Un essai qualitatif a permis de déterminer qu'en chauffant le lixiviat jusqu'à une température de 80 °C, les composés gélatineux semblaient se solubiliser. Les observations ont été faites en augmentant la température selon des incréments de 10 °C. La température choisie, 70 °C, l'a été puisque visuellement on peut qualifier la solubilisation de « quasi-complète » à cette température et qu'il s'agit de la température à laquelle l'étape de lixiviation est réalisée. Ainsi, le procédé d'échange ionique pourrait être effectué immédiatement après la lixiviation, ce qui représenterait une économie d'énergie. L'étape de rinçage de la résine fixée a aussi été effectuée à 70 °C (plutôt qu'à 25 °C). L'hypothèse derrière cette décision est qu'un film provenant des composés gélatineux peut se trouver à la surface de la bille de résine. Cela pourrait avoir pour effet de diminuer l'efficacité de l'étape suivante du procédé, qui est celle de l'élution.

### **5.5.1 Essais de fixation - cinétique**

En prévision de l'industrialisation du procédé, il est intéressant de savoir que le taux d'échange a un impact sur la taille de la colonne utilisée dans le procédé. Il peut aussi avoir un impact sur le débit d'effluent pouvant être traité. Dans le cas présent, un facteur pouvant affecter

la cinétique est que la résine Lewatit VP OC 1026 est une résine de type macroporeuse ( [Annexe IV](#) ). L'aire de surface des résines macroporeuses est plus élevée (25-800 m<sup>2</sup>/g) que pour les résines microporeuses (1 m<sup>2</sup>/g). Les résines macroporeuses possèdent un important réseau de pores à l'intérieur des billes de résine dont les dimensions peuvent atteindre 50 nm de diamètre et plus. Cela permet aux réactions d'échange ionique de se dérouler rapidement (Luqman, 2012).

Les résultats des essais de cinétique sont présentés à la [Figure 5.10](#). Le Fe étant la principale impureté pouvant être fixée par la résine VP OC 1026, seuls les résultats pour le Fe et l'In sont présentés. Au regard des résultats obtenus, le temps de fixation choisi pour la suite des essais est de 30 min. En effet, ce temps permet de fixer 98,6% de l'In présent dans le lixiviat réel et seulement 19% du Fe présent, le tout dans un temps minimal. Le ratio In/Fe pour cette durée est de 0,05/1. Le plus faible ratio pour cet essai est de 0,04/1 après 1,5 h. Néanmoins, afin de diminuer le temps de fixation, c'est le temps de 30 min qui a été sélectionné. Selon ces résultats, il est possible de noter que l'In est fixé très rapidement sur la résine comparativement au Fe. Le temps d'équilibre de fixation avec la résine VP OC 1026 est inférieur au temps de 2,5 h qui avait été observé par Liu *et al.* (2006) pour une résine qui avait été synthétisée par ces auteurs avec le D2EHPA comme groupement fonctionnel.



Concentrations initiales du lixiviat :  $[Fe] = 34,3 \text{ mg/L}$  et  $[In] = 104 \text{ mg/L}$

**Figure 5.10** Étude cinétique de la fixation de l'In et du Fe par la résine Lewatit VP OC 1026 (2,5 g résine, 250 mL lixiviat réel, 150 rpm, 70 °C, 24 h, n = 3)

### 5.5.2 Capacité utile d'échange ionique de la résine

Selon Luqman (2012), il est possible de représenter la distribution du matériel adsorbé (e.g. In) entre l'adsorbant (e.g. résine Lewatit VP OC 1026) et la solution (e.g. lixiviat) quand un état d'équilibre est atteint avec des isothermes d'équilibre. Deux types d'isothermes sont couramment utilisés pour décrire les systèmes d'échanges ioniques, à savoir les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Dans le cas de l'échange ionique avec des résines échangeuses d'ions, la littérature indique que ce serait l'isotherme de Langmuir qui devrait s'appliquer étant donné que les sites actifs de la résine échangeuse d'ions sont tous de même nature. Il est donc possible de présumer qu'ils sont énergétiquement uniformes. L'isotherme de Freundlich, quant à lui, est basé sur une équation empirique qui présume que l'adsorbant a une surface énergétiquement hétérogène. Les sites actifs contenus sur l'adsorbant peuvent donc avoir des potentiels d'adsorption variés (Luqman, 2012).

Afin de déterminer les masses de résine Lewatit VP OC 1026 à évaluer dans le cadre de ces essais, les informations du fabricant, Lanxess, ont été employées (Annexe IV). La capacité d'échange théorique de la résine (13 g de  $Zn^{2+}$ /L de résine) ainsi que sa masse volumique (590 g/L) ont été utilisées. Ces informations ont permis de déterminer la masse optimale de résine requise pour fixer la totalité de l'In présent dans un volume de 100 mL de lixiviat réel ( $\approx 100$  mg In/L). La quantité minimale de résine calculée est de 0,4 g de résine/100 mL de lixiviat réel. C'est cette information qui justifie le choix des masses de résine allant de 0,1 à 0,6 g de résine pour les essais effectués. Selon Bulai *et al.* (2009), l'Équation 13 permet de calculer le paramètre  $q$ , utilisé dans l'équation de l'isotherme de Langmuir. L'Équation 14 permet d'obtenir l'isotherme de Langmuir sous une forme linéaire. L'équilibre de sorption que cet isotherme décrit est basé sur la supposition que l'adsorbant contient un nombre fini de sites identiques. Cela entraîne la formation d'une monocouche d'adsorbant sur la surface homogène de cet adsorbant (Bulai *et al.*, 2009). L'Équation 15, adaptée de Meunier *et al.* (2002), représente l'Équation 14, après la mise en évidence du paramètre  $C_e$ . C'est cette équation qui a été utilisée pour construire la Figure 5.11. Enfin, avec le paramètre  $K_L$ , il est possible de déterminer la valeur du paramètre adimensionnel d'équilibre  $R_L$  à l'aide de l'Équation 16 (Bulai *et al.*, 2009). Selon les valeurs du paramètre  $R_L$ , plusieurs cas de figure sont possibles : i)  $R_L = 0$  : isotherme de sorption est irréversible, ii)  $0 < R_L < 1$  : isotherme de sorption est favorable, iii)  $R_L = 1$  : isotherme de sorption est linéaire et iv)  $R_L > 1$  : sorption est défavorable (Gode et Pehlivan, 2003). Ces équations vont permettre de déterminer le  $q_{max}$ , le  $K_L$  ainsi que le paramètre  $R_L$  (Bulai *et al.*, 2009). Selon Lanxess, la

capacité d'échange théorique de la résine Lewatit VP OC 1026 est de 13 g de Zn<sup>2+</sup>/L de résine, ce qui correspond à 25,79 mg In/g de résine ([Annexe IV](#)).

**Équation 13**  $q = (C_0 - C_e) * (V/m)$

Où  $q$  est la quantité d'In retenue sur la résine (mg In/g de résine)

$C_0$  est la concentration initiale d'In en solution (mg In/L)

$C_e$  est la concentration de métaux en solution à l'équilibre (mg In/L)

$V$  est le volume de solution utilisée (L)

$m$  est la masse de résine utilisée (g de résine)

**Équation 14**  $C_e/q = (1/q_{\max}) * C_e + (1/K_L q_{\max})$

Où  $q_{\max}$  est la capacité de sorption maximale (mg In/g)

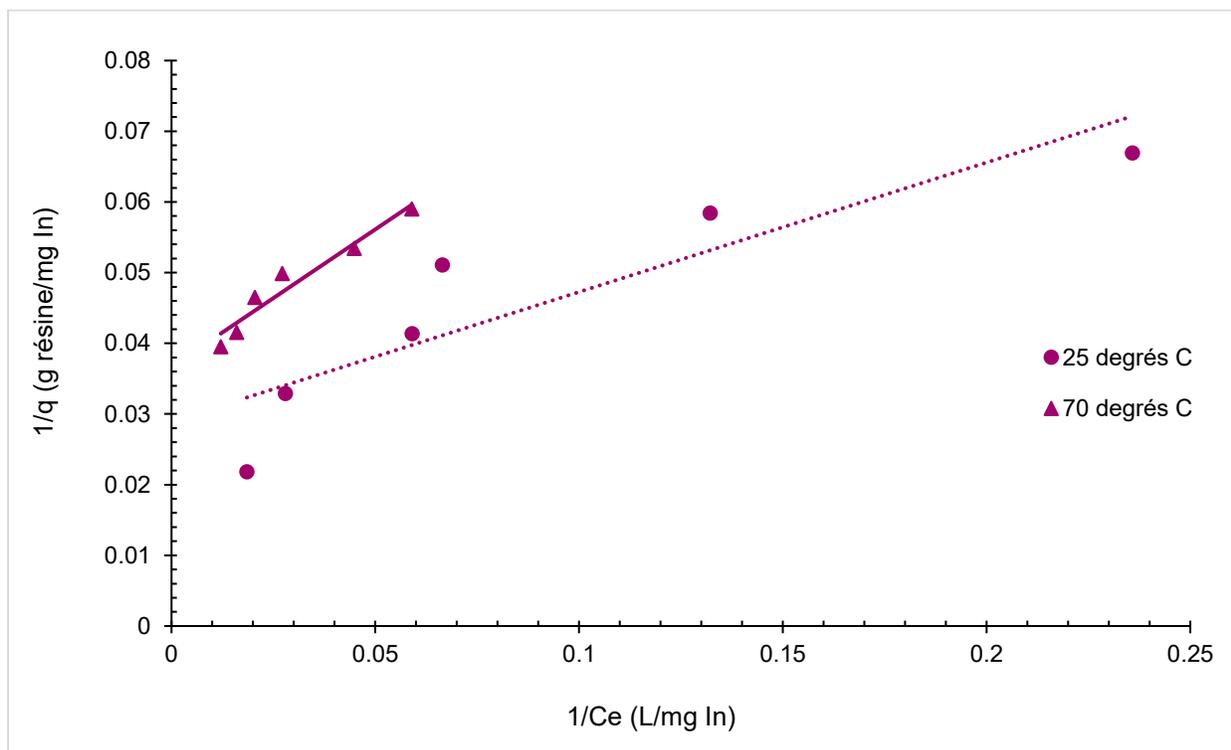
$K_L$  est la constante d'équilibre liée à l'énergie de sorption en L lixiviat/mg In

**Équation 15**  $1/q = (1/q_{\max}) + (1/K_L q_{\max} C_e)$

**Équation 16**  $R_L = 1/(1 + K_L * C_0)$

Où  $R_L$  est un paramètre adimensionnel d'équilibre

Afin d'évaluer si l'adsorption de l'In sur la résine Lewatit VP OC 1026 répond au modèle d'adsorption de Langmuir, l'isotherme de Langmuir a été généré pour les deux températures testées dans le cadre de ce projet, soit 25 et 70 °C ([Figure 5.11](#)).



**Figure 5.11** Isothermes de Langmuir obtenues pour la fixation de l'In par la résine Lewatit VP OC 1026 à 25 et 70 °C (0,1-1 g résine, 100 mL lixiviat réel, 150 rpm, 25-70 °C, 24 h)

Les équations obtenues pour les isothermes de Langmuir à 25 et 70 °C sont les suivantes

**Équation 17**  $1/q = 0,1832 (1/Ce) + 0,0289 (25\text{ °C})$

**Équation 18**  $1/q = 0,3885 (1/Ce) + 0,0367 (70\text{ °C})$

Les paramètres obtenus pour les isothermes de Langmuir à 25 et 70 °C sont présentés au [Tableau 5.9](#).

**Tableau 5.9 Paramètres obtenus selon l'isotherme de Langmuir pour la fixation de l'In sur la résine Lewatit VP OC 1026 à 25 et 70 °C**

Paramètres	25 °C	70 °C
$q_{\max}$ (mg In/ g résine)	34,6	27,2
$R^2$	0,8075	0,9391
$K_L$ (L lixiviat/ mg In)	0,158	0,0945
$R_L$	0,0593	0,0906

À 25 et 70 °C, les capacités utiles maximales de la résine Lewatit VP OC 1026 sont de 34,6 et 27,2 mg In/ g résine, respectivement. Ces résultats sont similaires et plus élevés que la capacité maximale théorique de la résine, qui est de 25,8 mg In/L. Également, bien qu'inférieurs, ces résultats ressemblent à celui obtenu par Liu *et al.* (2006) avec la résine échangeuse d'ions avec le groupement fonctionnel D2EHPA qu'ils ont synthétisée qui est de 46,8 mg In/g de résine. Les coefficients de détermination  $R^2$  obtenus dans les présents essais indiquent que les résultats de fixation de l'In sont en accord avec le modèle de Langmuir. Cependant, à 25 °C, la concordance entre les résultats obtenus et l'isotherme est plus faible qu'à 70 °C. Cela est illustré par la valeur de  $R^2$  obtenue lors de cet essai qui est de 0,8075. Le  $R_L$  obtenu pour les deux températures est compris entre 0 et 1. Il est ainsi possible de conclure que la sorption de l'In sur l'échangeur ionique est favorable, peu importe la température. Les résultats obtenus indiquent que la température choisie pour ce procédé d'échange ionique, 70 °C, est adéquate.

### 5.5.3 Essais de rinçage

Après avoir effectué l'étape de fixation, une étape de rinçage est nécessaire avant l'élution afin d'éliminer le liquide interstitiel qui peut se trouver entre les billes de résine ou encore à la surface de celles-ci. Dans le cas de la résine VP OC 1026, tel que recommandé par le fabricant, le rinçage est effectué avec une solution de  $H_2SO_4$  à 0,05 mM. Après l'essai cinétique de fixation, l'étape de rinçage a été effectuée et les échantillons collectés ont été analysés par ICP-AES. Les résultats ont permis de constater que ce rinçage n'élue pas l'In. Toutefois, il y a une légère élution (< 1 mg/L) du baryum, du calcium, du fer, du potassium, du magnésium, du molybdène et du zinc. Cette élution est acceptable, car c'est l'In qui ne doit pas être élué lors du rinçage, l'objectif du projet de recherche étant de faire la récupération sélective de cet élément.

#### 5.5.4 Essais d'élution – choix du meilleur éluant

Dans le cadre du développement d'un procédé de récupération sélective de l'In par échange ionique, il est nécessaire de déterminer la forme sous laquelle l'élément à récupérer se trouvera à la fin du procédé. Par exemple, cette forme peut être un composé chimique de l'élément pouvant être valorisé comme produit fini. Dans le présent projet de recherche, il est reconnu que l'In est habituellement vendu sous sa forme métallique. Toutefois, avant d'effectuer une technique permettant de le récupérer sous cette forme, par exemple en utilisant l'électrodéposition, il est nécessaire de déterminer avant tout les conditions optimales pour faire l'élution de celui-ci de la résine Lewatit VP OC 1026.

Il est intéressant de noter que dans le cas présent, la teneur en In du lixiviat est d'environ 100 mg/L. L'optimisation de l'étape d'élution, rend possible l'obtention d'un produit d'In d'une pureté élevée. Cette pureté peut être améliorée en sélectionnant un éluant qui minimise la co-élution des autres éléments fixés sur la résine. Il est aussi possible de faire plusieurs étapes consécutives d'élution en effectuant un gradient de concentrations de l'éluant (ou d'en changer sa nature) afin de récupérer sélectivement les différents éléments d'intérêts fixés sur une résine.

Dans le cadre du projet de recherche, la revue de littérature a mis en évidence que la l'élution de l'In, quand le D2EHPA est utilisé en extraction par solvant, est faite avec du HCl à des concentrations allant de 1,5 à 4 N (soit 1,5 à 4 M) ([Tableau 2.4](#)). Cette information est en accord avec celle obtenue du fabricant ([Annexe IV](#)), qui indique que le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15% p/p) ou le HCl (10% p/p) peuvent être utilisés pour éluer la résine Lewatit VP OC 1026. Liu *et al.* (2006), qui ont synthétisé une résine imprégnée de D2EHPA, ont obtenu des résultats similaires dans leurs essais préliminaires. Ceux-ci indiquent que le HCl est un meilleur agent de réextraction (ou d'élution) que le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou le HNO<sub>3</sub>.

Les essais d'élution ont ainsi été effectués avec du HCl et du H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans des concentrations allant de 1 à 7 M, soit de 1 à 7 N et de 2 à 14 N, respectivement. Un contrôle d'élution a été fait en utilisant une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,05 mM, qui est la solution de rinçage de la résine. Les résultats obtenus sont présentés à la [Figure 5.12](#). Cette figure ne présente que les résultats obtenus pour l'élution de l'In et du Fe puisque, comme présenté précédemment, la principale impureté provenant du lixiviat réel et fixée sur la résine est le Fe.

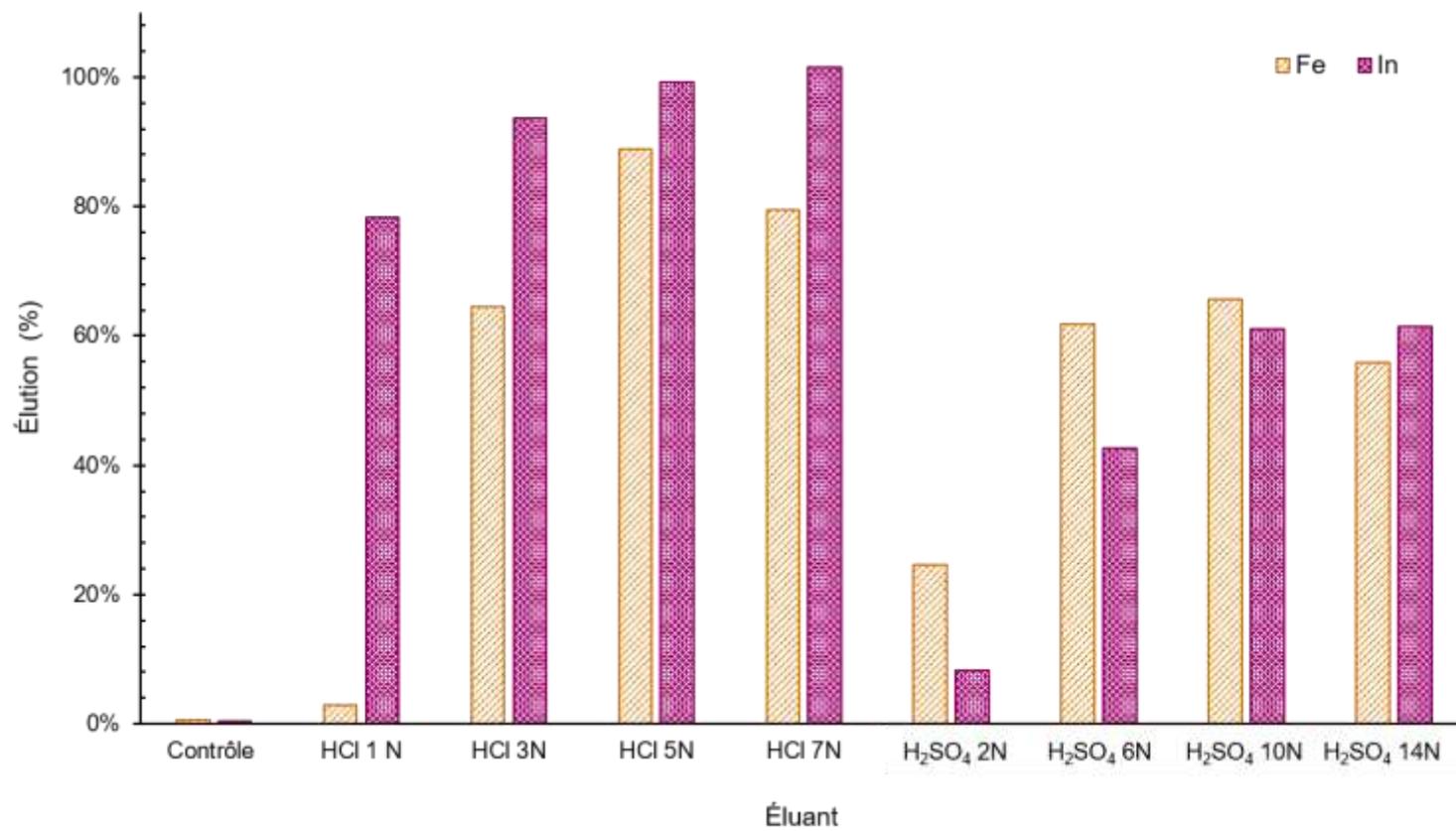


Figure 5.12 Influence de la nature et de la concentration de l'éluant sur l'éluion de l'In et du Fe de la résine Lewatit VP OC 1026 (0,5 g résine, 50 mL éluant - HCl ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1-14 N, 150 rpm, 25 °C, 24 h)

Comme il est possible de le remarquer à la [Figure 5.12](#), le contrôle indique qu'il n'y a pas (ou peu) d'élution pour l'In ou le Fe quand le pH de la solution est autour de 4 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  à 0,05 mM). Le ratio In/Fe pour cet échantillon est de 3,34. Ce qui est similaire au ratio In/Fe initial qui est de 3,03. En ce qui a trait au HCl, il est possible de noter une augmentation d'environ 10% de l'élution de l'In entre 1 (78%) et 3 N (94%). La plus forte élution de l'In avec le HCl est observée à une concentration en HCl de 7 N (102%). Les ratios In/Fe obtenus sont les suivants : 126 (HCl 1 N), 6,83 (HCl 3 N), 5,26 (HCl 5 N) et 6,02 (HCl 7 N). Ces résultats sont en accord avec ceux de Liu *et al.* (2006) qui indiquent que 98,4% de l'In contenu dans une solution synthétique contenant 200 mg/L d' $\text{In}^{3+}$ , de  $\text{Ga}^{3+}$  et de  $\text{Zn}^{2+}$  peut être élué avec du HCl à 2 N (soit 2 M). Toutefois, il est important de noter que les essais de Liu *et al.* (2006) ont été effectués en colonne. Il est possible de remarquer à la [Figure 5.12](#) que l'élution du Fe augmente de façon importante lorsque la concentration de la solution d'élution augmente entre 1 (3%) et 3 N (65%). Enfin, l'élution du Fe augmente de 65 à 89% lorsque la concentration en HCl augmente entre 3 et 5 N.

En ce qui a trait au  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , une tendance inverse est observée. En effet, c'est le Fe qui semble être élué de façon plus importante que l'In. Également, l'élution semble moins efficace qu'avec le HCl comme éluant. L'élution maximale de l'In est de 61% ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 ou 14 N). L'élution la plus élevée a été obtenue pour le Fe avec le  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 N (66%). Les ratios In/Fe obtenus sont les suivants : 1,62 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M), 3,29 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  3 M), 4,43 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  5 M) et 5,24 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  7 M).

Selon Deferm *et al.* (2017), les différentes espèces pouvant être formées par l'In dans un milieu HCl sont fonction de la concentration de celui-ci. Les formes possibles sont les suivantes :  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  (< HCl 1M),  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$  (HCl 1-6 M),  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$  (HCl 6-10 M) et  $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$  (HCl 10-12 M). Les différentes espèces formées entre les sulfates et l'In ont déjà été présentées à la [Section 5.4.2](#). Le [Tableau 5.10](#) présente les constantes de stabilité du Fe et de l'In en milieu sulfurique et chlorhydrique. Elles permettent de voir que la formation de chlorures d' $\text{In}^{3+}$  est favorisée par rapport à la formation de chlorures de  $\text{Fe}^{3+}$ . La tendance à former des sulfates de  $\text{Fe}^{3+}$  ou d' $\text{In}^{3+}$  est, quant à elle, similaire.

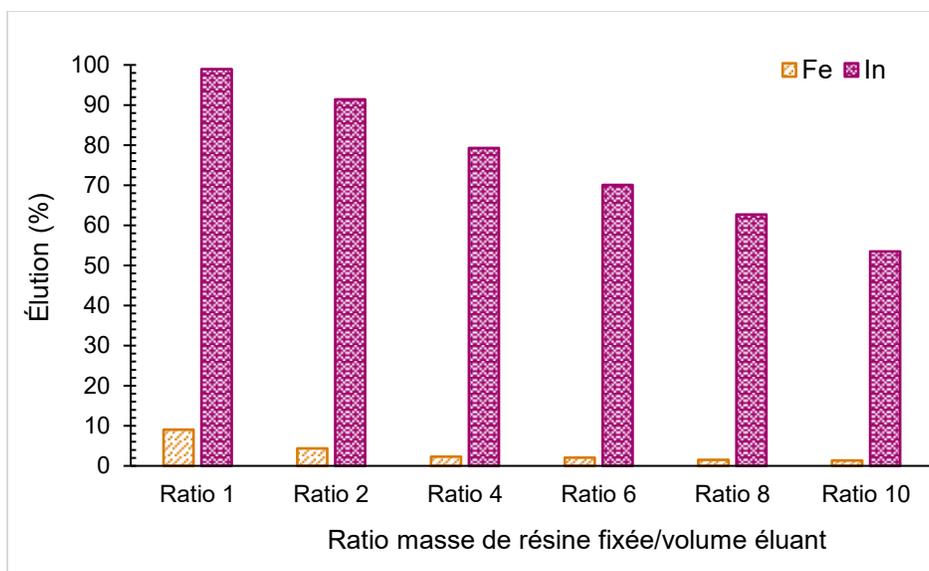
**Tableau 5.10** Constantes de stabilité obtenues pour l'In et le Fe en milieu sulfates et chlorures (adapté de Yang *et al*, 2014)

Milieu	Élément	$\log(k_1)$	$\log(k_2)$	$\log(k_3)$
Sulfates	In <sup>3+</sup>	1,78	0,75	-
	Fe <sup>3+</sup>	1,88	0,97	-
Chlorures	In <sup>3+</sup>	2,36	1,27	0,32
	Fe <sup>3+</sup>	1,48	0,65	-1,1

En conclusion, c'est la solution d'éluant HCl à 1 N qui a été sélectionnée pour poursuivre les essais puisque cette concentration offre un excellent compromis entre l'éluant d'une forte quantité d'In et d'une faible quantité de Fe, tel que représenté par le ratio In/Fe de 126. Elle permet aussi de minimiser la concentration d'acide à utiliser (HCl 1 N versus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 ou 14 N) et ainsi de diminuer les coûts d'opération liés à cette étape.

### 5.5.5 Essais d'éluant – choix du ratio masse de résine Lewatit VP OC 1026/volume d'éluant

L'échange ionique permet de débiter avec un effluent contenant un élément recherché faiblement concentré et de le concentrer dans un faible volume d'éluant durant le processus d'éluant. Un faible volume d'éluant permet d'augmenter la concentration de l'élément recherché dans l'éluat, par rapport à sa concentration initiale dans l'effluent. Le présent essai a pour objectif de déterminer quel est le ratio masse de résine VP OC 1026/volume d'éluant adéquat pour le lixiviat réel. La [Figure 5.13](#) présente les différents ratios masse de résine fixée/volume éluant (HCl 1 N). La plage de ratios choisie va de 1/1 (sans facteur de concentration) à 10/1 (facteur de concentration de 10). Tel que mentionné précédemment, seuls les résultats obtenus pour le Fe et l'In sont présentés.



**Figure 5.13** Influence du ratio masse de résine Lewatit VP OC 1026/volume éluant sur la récupération de l'In et du Fe lors de l'éluion ( $8 \pm 2\%$  Fe fixé,  $67 \pm 7\%$  In fixé, 0,15-1,5 g résine, 15 mL d'éluant, 30 rpm, 25 °C, 2 h)

Comme il est possible de le remarquer, il y a une relation inversement proportionnelle entre l'augmentation du ratio masse de résine/volume d'éluant et l'augmentation de la quantité d'In élue. Il est possible de croire que ces résultats sont en lien avec une insuffisance d'ions  $H^+$  pour éluer l'In quand le ratio masse de résine/volume d'éluant augmente. Les rendements d'éluion de l'In obtenus pour les ratios 1/1 et 10/1 sont de 98,9 et 53,5%, respectivement. En ce qui a trait aux résultats du Fe, il est possible de remarquer une relation similaire. Toutefois, elle est moins prononcée que dans le cas de l'In. Pour celui-ci, entre les ratios masse résine/volume éluant de 1/1 et 10/1, les rendements d'éluion du Fe diminuent 9,1 à 1,4%, respectivement. Ces résultats illustrent qu'avec la résine VP OC 1026, il est possible d'obtenir une solution plus concentrée en In et dont la teneur en Fe est minimale. En plus de comprendre la relation illustrée précédemment, il est aussi intéressant de regarder la concentration qu'il est possible d'obtenir dans l'éluat à la fin du procédé ([Tableau 5.11](#)).

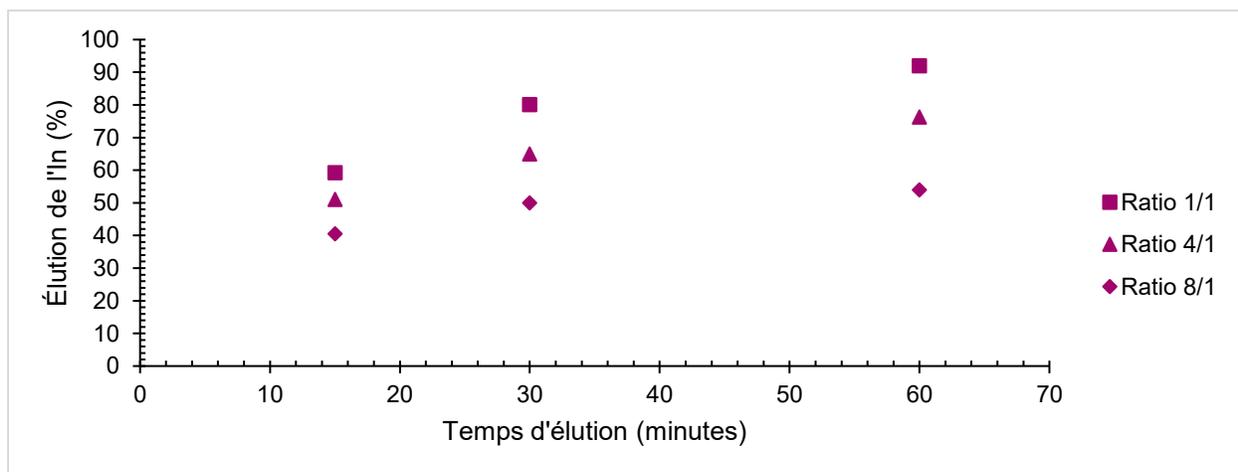
**Tableau 5.11 Concentrations en Fe et en In (mg/L) présents dans l'éluat selon différents ratios masse de résine/volume d'éluant**

<b>Ratio masse résine/volume éluant</b>	<b>Concentration en Fe (mg/L)</b>	<b>Concentration en In obtenue (mg/L)</b>	<b>Ratio In/Fe</b>
Ratio 1/1	0,23	69,4	305
Ratio 2/1	0,21	123	582
Ratio 4/1	0,23	220	966
Ratio 6/1	< 0,4	298	745
Ratio 8/1	< 0,4	365	911
Ratio 10/1	< 0,4	388	993

En conclusion, c'est le ratio masse résine/volume éluant de 4/1 qui a été sélectionné pour la suite des essais. En effet, il permet de minimiser la présence du Fe et d'avoir une teneur en In environ 2 fois plus élevée que celle du lixiviat initial, soit 220 mg In/L. Le ratio In/Fe pour ce ratio est de 966. Pour le facteur de concentration de 6, une valeur de 600 mg In/L était attendue. Cependant, les résultats n'ont pas été obtenus pour ce facteur. Il est possible de croire que c'est en raison d'un manque d'ions H<sup>+</sup> pour éluer l'In à des ratios masse de résine/volume d'éluant élevé que ces résultats ont été obtenus. Le ratio 10 présente le ratio In/Fe le plus élevé pour cet essai, soit 993. Par contre, la concentration obtenue est loin du 1000 mg In/L attendu. Le ratio 4, bien qu'il n'ait pas permis d'obtenir une teneur de 400 mg/L, permet d'obtenir un facteur de concentration de 4, tout en minimisant la perte d'In toujours fixée sur la résine.

### 5.5.6 Essais d'élution – cinétique d'élution

Les essais effectués à la [Section 5.5.5](#) ont permis de mettre en évidence que les paramètres choisis pour la suite des essais sont un ratio masse de résine/volume d'éluant de 4/1 et un temps d'élution de 2 h. Le présent essai a pour objectif d'évaluer l'impact de la cinétique d'élution (15, 30 et 60 min) sur 3 ratios masse de résine/volume d'éluant différents. Cela a également permis d'évaluer s'il est possible de diminuer le temps d'élution initialement choisi, 2 h, afin de diminuer les coûts du procédé en matière de temps. Les résultats sont présentés à la [Figure 5.14](#). Il faut noter que seuls les résultats pour l'In sont présentés, car il y a peu de variations en ce qui a trait à l'élution du Fe lors de ces essais.



**Figure 5.14** Influence de la cinétique d'élution de l'In (%) en fonction du ratio masse de résine Lewatit VP OC 1026/volume éluant (0,1-0,4-0,8 g résine, 10 mL éluant, 30 rpm, 25 °C, 15-30-60 min)

Les résultats obtenus permettent de voir que, peu importe le ratio masse de résine/volume d'éluant testé, une augmentation de l'élution de l'In peut être observée avec une augmentation du temps d'élution. En effet, une augmentation de celui-ci mène à une augmentation de l'élution de l'In pour chaque ratio testé (1/1, 4/1 et 8/1). Il est aussi possible de noter qu'il y a un écart entre les différents ratios pour un même temps d'élution, écart qui devient plus prononcé avec un temps d'élution croissant. Les résultats obtenus pour le ratio 4/1 pour un temps de 60 min montrent que le rendement d'élution de l'In (76,3%) est dans le même ordre de grandeur que celui obtenu pour un temps d'élution de 2 h (79,2%), tel que présenté à la [Section 5.5.5](#).

En conclusion, ces essais exploratoires permettent de confirmer qu'un temps d'élution d'une heure pourrait être utilisé pour le ratio masse de résine/volume d'éluant de 4/1. Cependant, ces essais ont été effectués dans une optique d'amélioration du procédé et en parallèle des essais présentés à la [Section 5.6](#) sur la filière de récupération sélective de l'In par échange ionique (fixation, rinçage, élution, régénération, fixation). Le temps d'élution de 2 h a donc été conservé comme le meilleur temps d'élution dans le cadre de ce projet.

## **5.6 Évaluation des performances globales du procédé de récupération de l'indium par échange ionique**

Les précédentes sections ont permis l'optimisation du procédé d'échange ionique visant à récupérer sélectivement l'In présent dans un lixiviat acide généré à partir d'écrans LCD d'ordinateurs usagés à l'aide de la résine Lewatit VP OC 1026. Les conditions choisies sont présentées ci-dessous.

- i) fixation #1 : 3 g de résine/300 mL de lixiviat réel, 70 °C, agitation de 30 min à 100 rpm;
- ii) rinçage : ~ 3 g de résine/300 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,05 mM, 70 °C, agitation de 10 min à 100 rpm;
- iii) élution : 1,6 g de résine/40 mL HCl à 1 M, 25 °C, agitation de 2 h à 30 rpm;
- iv) régénération : ~ 1,6 g de résine/40 mL HCl à 5 M, 25 °C, agitation de 2 h à 30 rpm;
- v) fixation #2 : 1 g de résine/100 mL de lixiviat réel, 70 °C, agitation de 30 min à 100 rpm.

Le procédé global a été réalisé en triplicata. Une étape de régénération a été ajoutée au procédé après l'étape d'élution afin d'enlever le Fe résiduel encore présent sur la résine avant de la réutiliser pour un autre cycle de fixation. Cette étape vise à faire en sorte que la résine retourne à son état initial et puisse être employée pour un nouveau cycle de fixation-élution (Luqman, 2012). Enfin, une seconde étape de fixation a été ajoutée au procédé afin de confirmer qu'il était possible de réutiliser la résine. Les résultats du premier cycle de fixation-élution sont présentés au [Tableau 5.12](#).

**Tableau 5.12 Efficacité de fixation (%) et d'éluion (%) de la résine Lewatit VP OC 1026 pour l'In et les impuretés présentes dans les lixiviats acides (Fixation #1 : 3 g résine/300 mL de lixiviat réel, 100 rpm, 70 °C, 30 min, n = 4 ; Éluion: 1,6 g résine adsorbé/40 mL d'éluant – HCl à 1 M, 30 rpm , 25 °C, 2 h, n = 3)**

Éléments	Efficacités des étapes du cycle d'échange ionique (%)	
	Fixation #1	Éluion
Al	1 ± 1	< 0
Ca	< 0	< 0
Cr	0 ± 1	< 0
Fe	14 ± 7	4 ± 3
In	76 ± 14	75 ± 6
K	8 ± 9	< 0
Mg	< 0	< 0
Mo	45 ± 6	8 ± 1
Ni	0 ± 1	< 0
Si	< 0	< 0
Sn	51 ± 16	11 ± 3
Sr	< 0	< 0
Zn	2,0 ± 0,9	< 0

*[Al] = 41,4 mg/L, [Ca] = 41,9 mg/L, [Cr] = 4,98 mg/L, [Cu] = 1,05 mg/L, [Fe] = 31,8 mg/L, [In] = 101 mg/L, [K] = 35,0 mg/L, [Mg] = 3,93 mg/L, [Mo] = 1,38 mg/L, [Ni] = 2,31 mg/L, [Si] = 4,22 mg/L, [Sn] = 4,34 mg/L, [Sr] = 7,80 mg/L et [Zn] = 1,64 mg/L*

Il est possible de remarquer que l'In est fixé à la hauteur de 76 ± 14% et que le Fe est fixé à 14 ± 7%. Les autres éléments fixés de façon importante sont le Mo (45 ± 6%) et le (Sn 51 ± 16%), les concentrations de ces éléments dans le lixiviat sont cependant inférieures à 5 mg/L. L'In a été élué à 75 ± 6%, ce qui correspond aux résultats attendus ([Section 5.5.5](#)). Le Fe n'a été élué qu'à 4 ± 3%. Sa présence dans le produit final est donc minimisée. Les autres éléments qui ont été élués dans les conditions choisies sont le Mo (8 ± 1%) et le Sn (11 ± 3%).

Il est à noter que le taux de fixation de l'In ne correspond pas au taux de fixation attendu, soit celui obtenu lors des essais précédents, qui est près de 100% pour un temps de fixation de 30 min ([Section 5.5.1](#)). Une hypothèse pouvant expliquer cette diminution d'efficacité de fixation est la présence de composés gélatineux de nature organique en quantité variée dans le lixiviat

utilisé pour les essais. En effet, comme il est possible de remarquer, l'écart-type pour la fixation de l'In peut être qualifié d'élevée (14%). Cette variation entre les essais est cohérente avec la présence de quantité variée de ces composés gélatineux.

L'origine de la présence de ces composés gélatineux dans le lixiviat peut être attribuée à l'utilisation du  $H_2SO_4$  comme agent lixiviant dans ce procédé. En effet, tel que mentionné à la [Section 2.4.3](#), le pouvoir oxydant des acides comme le  $H_2SO_4$  peut faire en sorte que des réactions secondaires ont lieu entre celui-ci et les résidus de plastique qui sont attachés à l'écran LCD (Souada *et al.*, 2018). Ainsi, la lixiviation effectuée dans le cadre de ce projet a pu permettre à de telles réactions de se produire. De plus, tel que présenté à la [Section 2.5.3](#), lors d'une réaction d'échange ionique, le transfert d'ions se déroule par diffusion dans la bille de résine et à travers le film de solution se trouvant autour de celle-ci (Luqman, 2012). La présence de ces composés gélatineux peut donc affecter la fixation de l'In et des autres éléments sur la résine VP OC 1026 en ayant un impact sur la diffusion de ceux-ci à travers le film de liquide entourant la résine.

Dans le cadre du présent procédé, l'élution a été effectuée avec du HCl à 1 M. Ainsi, le produit final obtenu est une solution de chlorure d'In. Les formes de chlorure d'In qu'il est possible d'obtenir ont été présentées à la [Section 5.5.4](#). Le [Tableau 5.13](#) présente les éléments qui ont été élués lors du premier cycle de fixation-élution. La concentration en In dans l'éluat est de  $242 \pm 29$  mg/L. La teneur en Fe dans l'éluat est inférieure à 1 mg/L. Également, une fois ces résultats d'élution obtenus, la composition des différents réplicas a permis de déterminer la pureté de la solution de chlorure d'In obtenue. Ces résultats sont présentés au [Tableau 5.14](#). Les éléments présentés sont ceux qui, une fois exprimé en % de chlorure, représentaient une proportion non nulle de l'éluat. L'écart-type étant négligeable pour ces éléments, il a été omis du tableau. Il est possible de voir que l'In représente 70% de l'éluat et que le 30% restant est attribuable à la présence de K dans la solution. Les autres éléments sont présents dans une proportion négligeable.

**Tableau 5.13 Composition sous forme de chlorures (%) de l'éluat obtenu lors de l'évaluation des performances du procédé global de récupération de l'In par échange ionique**

Éléments	Al	Ba	Ca	Fe	In	K	Mg
Concentration en solution (% exprimé sous forme de chlorures)	0,94	0,03	0,80	0,23	72,0	26,0	0,06

Afin d'évaluer si une deuxième étape de fixation peut être effectuée, la résine éluée a subi une seconde étape d'élution, qui est nommée « régénération ». Cette étape a été faite avec du HCl à 5 N. Cette concentration a été choisie, car, comme il est possible de le voir à la [Figure 5.12](#), elle permet d'éluer 89% du Fe et 99% de l'In encore présents sur la résine. Le [Tableau 5.14](#) présente les éléments qui ont été fixés lors de cette nouvelle étape de fixation.

**Tableau 5.14 Fixation des éléments (%) lors de l'étape de fixation #2 (Fixation : 1 g résine/100 mL de lixiviat réel, 100 rpm, 70 °C, 30 min, n = 3)**

Éléments (%)	Efficacité de la fixation #2
Al	7 ± 2
Ca	5 ± 1
Cr	3 ± 1
Cu	3,5 ± 0,2
Fe	28 ± 2
In	91 ± 2
K	4 ± 2
Mg	4 ± 1
Mo	45 ± 5
Ni	4 ± 2
Si	8 ± 5
Sn	93 ± 1
Sr	4 ± 1
Zn	4 ± 7

[Al] = 44,6 mg/L, [Ca] = 44,6 mg/L, [Cr] = 5,35 mg/L, [Cu] = 1,07 mg/L, [Fe] = 34,3 mg/L, [In] = 109 mg/L, [K] = 36,9 mg/L, [Mg] = 4,18 mg/L, [Mo] = 1,48 mg/L, [Ni] = 2,45 mg/L, [Si] = 4,68 mg/L, [Sn] = 4,67 mg/L, [Sr] = 8,45 mg/L et [Zn] = 1,69 mg/L

Les résultats obtenus sont différents de ceux pour la première fixation. En effet, la deuxième fixation est moins sélective que la première. Plusieurs éléments qui n'étaient pas fixés (ou fixé dans une proportion faible) sont maintenant fixés. Ces éléments sont le Ca, le Cr, le Mg, le Ni, le Si et le Sr. Le Fe est fixé à une teneur de  $28 \pm 2\%$ . L'In est maintenant fixé à  $91 \pm 2\%$ , ce qui est plus élevé qu'à la première fixation. L'écart-type est également inférieur. Ce résultat est en accord avec l'hypothèse émise qui veut que la fixation soit affectée par la présence de composés gélatineux. L'utilisation du HCl à 5 N peut avoir permis de diminuer la présence de ces composés à la surface de la bille de résine et ainsi avoir facilité la diffusion des éléments lors de la seconde fixation. Toutefois, une seconde hypothèse peut être émise à l'effet que la concentration des composés gélatineux peut également avoir été moindre dans le lixiviat utilisé et expliquer ce résultat.

Les différents résultats obtenus permettent de valider que le procédé d'échange ionique développé dans le cadre de ce projet permet de récupérer l'In de façon sélective dans un lixiviat acide généré à partir d'écrans LCD d'ordinateurs usagés ( $\sim 100$  mg In/L). Ils confirment aussi qu'il est possible d'obtenir une solution de chlorure d'In dont la teneur en In est élevée (70% ;  $242 \pm 29$  mg In/L) comme produit final. Cette solution a également une teneur en Fe inférieure à 1 mg/L. Il est important de noter que la preuve a également été faite que la résine peut être utilisée pour effectuer un second cycle de fixation après une régénération adéquate, effectuée avec du HCl à 5 N dans le cas présent. Le taux de récupération de l'In obtenu après un cycle de fixation-élution est de 57%.



## 6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

### 6.1 Conclusions

En conclusion, ce projet de recherche a répondu aux deux OS du projet qui sont les suivants : i) comparer l'efficacité de la précipitation en présence de STP et de l'échange ionique pour la récupération sélective de l'In présent dans un effluent synthétique ayant une composition similaire à celle d'un lixiviat acide issu d'écrans LCD d'ordinateurs usagés, notamment en employant un lixiviat synthétique dont la matrice est une solution de  $H_2SO_4$  et ii) appliquer la technologie choisie à l'objectif i) sur un lixiviat réel et l'optimiser afin d'obtenir une filière complète de récupération de l'In présent dans des écrans LCD d'ordinateurs usagés. En effet, après comparaison entre un procédé de précipitation avec le STP et un procédé d'échange ionique, c'est le procédé d'échange ionique qui a été sélectionné.

Le procédé de précipitation a permis de déterminer que les meilleures conditions pour récupérer l'In sont un ratio molaire STP/In de 6/1, un temps d'agitation de 6 h ainsi qu'un ajustement de pH à 3,2. Cependant, ce procédé est peu sélectif et la récupération de l'In est difficile. En effet, dans ces conditions, ce procédé a permis de récupérer 69,9% d'In et 19,0% de Fe.

Après avoir testé une dizaine de résines échangeuses d'ions sur un lixiviat synthétique, c'est l'échange ionique avec la résine Lewatit VP OC 1026 qui a été choisie pour l'objectif ii) d'optimisation de la filière de récupération sélective de l'In par échange ionique. Elle a été sélectionnée surtout en raison de sa sélectivité envers l'In et de sa plus faible affinité pour le Fe, principale impureté présente dans le lixiviat.

Enfin, le procédé d'échange ionique avec la résine VP OC 1026, sélectionnée à l'objectif i), a été optimisé. Cela a permis de développer une filière complète pour la récupération de l'In dans des écrans LCD d'ordinateurs usagés, tel que présenté ci-dessous.

Les conditions appliquées sont les suivantes :

- i) fixation #1 : 3 g de résine/300 mL de lixiviat réel, 70 °C, agitation de 30 min à 100 rpm, fixation de l'In :  $76 \pm 14\%$ , fixation du Fe :  $14 \pm 7\%$ ;
- ii) rinçage : ~ 3 g de résine/300 mL  $H_2SO_4$  0,05 mM, 70 °C, agitation de 10 min à 100 rpm;

- iii) élution : 1,6 g de résine/40 mL HCl 1 M, 25 °C, agitation de 2 h à 30 rpm, élution de l'In :  $75 \pm 6\%$ , élution du Fe :  $4 \pm 3\%$ ;
- iv) régénération : ~ 1,6 g de résine/40 mL HCl 5 M, 25 °C, agitation de 2 h à 30 rpm;
- v) fixation #2 : 1 g de résine/100 mL de lixiviat réel, 70 °C, agitation de 30 min à 100 rpm, fixation de l'In :  $91 \pm 2\%$ , fixation du Fe :  $28 \pm 2\%$ .

Le taux de récupération de l'In obtenu après un cycle de fixation-élution est de 57%. Ce taux n'a pas permis de répondre à l'hypothèse du projet qui visait à récupérer au moins 80% de l'In présent dans le lixiviat réel.

Toutefois, ce procédé a permis de concentrer 4 fois la teneur en In dans le lixiviat et d'obtenir un éluat dont la teneur en In est de  $242 \pm 29$  mg/L. Il est intéressant de noter qu'à 25 et 70 °C, les capacités utiles maximales de la résine Lewatit VP OC 1026 sont de 34,6 et 27,2 mg In/ g résine, respectivement. La solution de chlorure d'In obtenue lors de l'élution a une concentration en  $\text{InCl}_3$  de 70%. La principale impureté est le chlorure de K (30%). La présence de Fe, principale impureté, a été minimisée. En effet, la solution obtenue ne contient que 0,2% de chlorure de Fe. Il est important de noter que le processus de lixiviation a entraîné une problématique importante, celle de la présence de composés gélatineux dont la nature est organique. Ces composés ont eu une influence sur le développement du procédé, surtout sur la température à laquelle est effectuée le procédé d'échange ionique, soit 70 °C. Il a fallu modifier le procédé, car ces composés rendaient la filtration difficile. L'impact de leur présence a aussi été observé sur le pourcentage de fixation obtenu lors de la fixation #1. Néanmoins, ce projet de recherche a permis d'identifier une résine échangeuse d'ions, la résine Lewatit VP OC 1026, capable de récupérer l'In de façon sélective dans un lixiviat acide issu des panneaux LCD d'écrans d'ordinateurs usagés et dont la teneur en Fe est variable, ce qui indique que le processus possède une certaine robustesse.

## 6.2 Perspectives

Les étapes à effectuer afin d'obtenir un procédé de récupération de l'In dans un lixiviat produit à partir d'écrans LCD d'ordinateurs usagés sont nombreuses. Afin de pouvoir compléter le bilan de masse du procédé développé dans le cadre de ce projet (lixiviation acide et échange ionique), il faudrait effectuer toutes les étapes de celui-ci de façon continue. En raison des problématiques observées pour la composition des panneaux LCD déchiquetés avant et après lixiviation, il faudrait d'abord refaire la caractérisation des particules de panneaux LCD avec une

quantité comparable à celle utilisée pour la lixiviation. Il faut aussi mentionner que le lixiviat produit devrait être utilisé immédiatement afin de diminuer l'impact de la problématique des composés gélatineux. Également, le lixiviat étant déjà à la température à laquelle s'effectue la fixation de l'In par la résine Lewatit VP OC 1026, la dépense énergétique pour faire chauffer celui-ci serait alors minimisée. Par contre, il faut s'assurer de maintenir le système isolé pour éviter les pertes de chaleur qui pourraient refroidir le lixiviat.

De plus, autant les effluents du procédé développé (solutions de rinçage des résidus d'écrans LCD, solution obtenue après la régénération de la résine échangeuse d'ions, etc.) que les résidus d'écrans LCD générés doivent être disposés de façon adéquate, selon les lois et règlements applicables. Pour les résidus d'écrans LCD après lixiviation, il est recommandé d'effectuer un essai de « *Toxicity Characteristic Leaching Procedure* » afin d'évaluer s'ils doivent être considérés comme des matières dangereuses (United States Environmental Protection Agency, 1990).

Tel que discuté, en industrie, un procédé d'échange ionique s'effectue de façon continue en utilisant une colonne. Afin d'évaluer le potentiel commercial du procédé, il est nécessaire de valider et d'optimiser en mode « colonne » le procédé présenté dans le cadre de ce projet de recherche, un procédé optimisé en mode « lot ». En effet, il est important de noter que les conditions optimisées en mode « lot » peuvent être amenés à changer selon les essais en mode « colonne ». Enfin, il est recommandé d'effectuer une analyse technico-économique du procédé afin d'évaluer la rentabilité de celui-ci à une échelle industrielle.

Il est important de mentionner que si la présence des composés organiques dans le lixiviat demeure un problème, il est recommandé d'effectuer des analyses plus spécifiques afin de le caractériser. Les analyses suggérées sont une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (MS) et une analyse par chromatographie en phase liquide couplée à un MS. La nature de ces composés étant inconnue et compte tenu de la possibilité de réactions chimiques secondaires durant la lixiviation, une analyse qualitative est préconisée. Ces analyses permettraient d'avoir une idée plus précise de la nature des familles de composés présents en solution. Selon les résultats, diverses techniques permettant la dégradation ou l'élimination de ceux-ci pourraient être utilisés. Par exemple, il est possible d'employer un procédé d'oxydation (pour dégrader les composés gélatineux) ou bien encore d'utiliser un flocculant (pour faire précipiter les composés gélatineux). Néanmoins, si un procédé d'oxydation est utilisé, il faut tenir compte du fait que la forme oxydée de certains éléments peut avoir des effets délétères sur la santé, comme c'est notamment le cas pour le chrome hexavalent (McLean *et al.*, 2012)



## 7. BIBLIOGRAPHIE

---

- Adhikari BB, Gurung M, Kawakita H & Ohto K (2012) Solid phase extraction, preconcentration and separation of indium with methylene crosslinked calix 4 - and calix 6 arene carboxylic acid resins. *Chem. Eng. Sci.* 78:144-154.
- Alfantazi AM & Moskalyk RR (2003) Processing of indium: A review. *Minerals Engineering* 16(8):687-694.
- ARPE-Québec (2019) Rapport annuel 2019, [https://epra.ca/wp-content/uploads/2020/06/EPRA\\_2019\\_Annual\\_Report\\_French.pdf](https://epra.ca/wp-content/uploads/2020/06/EPRA_2019_Annual_Report_French.pdf), Ontario, Canada, pp. 1-32.
- Assefi M, Maroufi S, Nekouei RK & Sahajwalla V (2018) Selective recovery of indium from scrap LCD panels using macroporous resins. *Journal of Cleaner Production* 180:814-822.
- Azizi D & Larachi F (2018) Behavior of bifunctional phosphonium-based ionic liquids in solvent extraction of rare earth elements-quantum chemical study. *Journal of Molecular Liquids* 263:96-108.
- Baird M (1991) Solvent extraction—the challenges of a “mature” technology. *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 69(6):1287-1301.
- Baldé C, Forti V, Gray V, Kuehr R & Stegmann P (2017) The global E-waste monitor—2017, United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. Electronic Version, pp. 978-992.
- Baniasadi M, Vakilchap F, Bahaloo-Horeh N, Mousavi SM & Farnaud S (2019) Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 76:75-90.
- Begum K (2013) Electronic waste (e-waste) management in India: A review. *IOSR Journal of Humanities and Social Science (IOSR-JHSS)* 10(4):46-57.
- Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T & Pontikes Y (2015) Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 99:17-38.
- Binnemans K, Jones PT, Blanpain B, Van Gerven T, Yang Y, Walton A & Buchert M (2013) Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production* 51:1-22.
- Blais J, Djedidi Z, Cheikh RB, Tyagi R & Mercier G (2008) Metals precipitation from effluents. *Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management* 12(3):135-149.
- Blais J, Dufresne S & Mercier G (1999) État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels. *Revue des Sciences de l'Eau/Journal of Water Science* 12(4):687-711.
- Blazy P & Jdid E-A (2009) Métallurgie de l'indium. *Techniques de l'Ingénieur*. M 2 368, pp. 1-12.
- Bomhard EM (2016) The toxicology of indium tin oxide. *Environmental Toxicology and Pharmacology* 45:282-294.
- Böni H & Widmer R (2011) Disposal of Flat Panel Display Monitors in Switzerland, Final Report. EMPA (Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology), St. Gallen, Switzerland, pp. 2-39.

- Bonifazi G & Cossu R (2013) The urban mining concept. *Waste Management* 33(3):497-498.
- Botelho Junior AB, Jiménez Correa MM, Espinosa DCR & Tenório JAS (2018) Study of the reduction process of iron in leachate from nickel mining waste. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 35(4):1241-1248.
- Brandão P, Burke AJ & Pineiro M (2020) A decade of indium-catalyzed multicomponent reactions (MCRs). *European Journal of Organic Chemistry* 2020(34):5501-5513.
- Bulai P, Balan C, Scripcariu C & Macoveanu M (2009) Equilibrium and kinetic studies of copper (II) removal on Purolite S930 resin. *Environmental Engineering and Management Journal* 8(5):1103-1109.
- Chancerel P & Rotter S (2009) Recycling-oriented characterization of small waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* 29(8):2336-2352.
- Chauhan G, Jadhao PR, Pant K & Nigam K (2018) Novel technologies and conventional processes for recovery of metals from waste electrical and electronic equipment: challenges & opportunities—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6(1):1288-1304.
- Chen J, Spear SK, Huddleston JG & Rogers RD (2005) Polyethylene glycol and solutions of polyethylene glycol as green reaction media. *Green Chemistry* 7(2):64-82.
- Chen Y, Zhang L & Xu Z (2017) Vacuum pyrolysis characteristics and kinetic analysis of liquid crystal from scrap liquid crystal display panels. *Journal of Hazardous Materials* 327:55-63.
- Chiou CS, Chuang KJ, Chen HW & Chen YC (2015) Magnetite modified with amine polymer to adsorb indium ions. *Powder Technology* 279:247-253.
- Chou WL & Huang YH (2009) Electrochemical removal of indium ions from aqueous solution using iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 172(1):46-53.
- Chou WL & Yang KC (2008) Effect of various chelating agents on supercritical carbon dioxide extraction of indium (III) ions from acidic aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 154(1-3):498-505.
- Chou WS, Shen YH, Yang SJ, Hsiao TC & Huang LF (2016) Recovery of indium from the etching solution of indium tin oxide by solvent extraction. *Environmental Progress & Sustainable Energy* 35(3):758-763.
- Chou WL, Wang CT & Huang KY (2009) Effect of operating parameters on indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption. *Journal of Hazardous Materials* 167(1-3):467-474.
- Ciacchi L, Werner TT, Vassura I & Passarini F (2018) Backlighting the European indium recycling potentials. *Journal of Industrial Ecology* 23(2):426-437.
- Correa MMJ, Aliprandini P, Tenório JAS & Espinosa DCR (2016) Precipitation of metals from liquor obtained in nickel mining. *REWAS 2016*, Wiley, 14-18 février, États-Unis, Tennessee, pp. 333-338.
- Cossu R & Williams ID (2015) Urban mining: Concepts, terminology, challenges. *Waste Management* 45:1-3.
- Cucchiella F, D'Adamo I, Koh SL & Rosa P (2015) Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 51:263-272.

- Cui J & Forssberg E (2003) Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. *Journal of Hazardous Materials* 99(3):243-263.
- Cui J & Zhang L (2008) Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal of Hazardous Materials* 158(2-3):228-256.
- De Dardel F (2015) Échange d'ions-Principes de base. *Techniques de l'Ingénieur*. J2783 V2, pp. 1-20.
- Deferm C, Onghena B, Vander Hoogerstraete T, Banerjee D, Luyten J, Oosterhof H, Fransaer J & Binnemans K (2017) Speciation of indium (III) chloro complexes in the solvent extraction process from chloride aqueous solutions to ionic liquids. *Dalton Transactions* 46(13):4412-4421.
- Deveci H, Yazici E, Aydin U, Yazici R & Akcil A (2010) Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions. *Proceedings of the Going Green-CARE INNOVATION 2010 Conference*, 8-11 novembre, Vienne, Autriche, pp. 8-11.
- Entezari-Zarandi A, Azizi D, Nikolaychuk PA, Larachi F & Pasquier L-C (2020) Selective recovery of molybdenum over rhenium from molybdenite flue dust leaching solution using PC88A extractant. *Metals* 10(11):1423, pp. 2-19.
- Ferella F, Belardi G, Marsilii A, De Michelis I & Veglio F (2017) Separation and recovery of glass, plastic and indium from spent LCD panels. *Waste Management* 60:569-581.
- Fontana D, Forte F, De Carolis R & Grosso M (2015) Materials recovery from waste liquid crystal displays: A focus on indium. *Waste Management* 45:325-333.
- Forti V, Baldé CP, Kuehr R & Bel G (2020) The global E-waste monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. Electronic Version, pp. 1-120.
- Fu F & Wang Q (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. *Journal of Environmental Management* 92(3):407-418.
- Gil AF, Salgado L, Galicia L & González I (1995) Predominance-zone diagrams of Fe (III) and Fe (II) sulfate complexes in acidic media. Voltammetric and spectrophotometric studies. *Talanta* 42(3):407-414.
- Moutiy EH, Tran L-H, Mueller KK, Coudert L & Blais J-F (2020) Optimized indium solubilization from LCD panels using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching. *Waste Manage.* 114:53-61.
- Gode F & Pehlivan E (2003) A comparative study of two chelating ion-exchange resins for the removal of chromium (III) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 100(1-3):231-243.
- Gouvernement du Canada (2019) Plan canadien pour les minéraux et les métaux, [https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/CMMP/CMMP\\_The\\_Plan-FR.pdf](https://www.nrcan.gc.ca/sites/www.nrcan.gc.ca/files/CMMP/CMMP_The_Plan-FR.pdf), 52 pages.
- Gouvernement du Québec (2020) Plan québécois pour la valorisation des minéraux critiques et stratégiques 2020-2025, [https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/adm/min/energie-ressources-naturelles/publications-adm/plan-strategique/PL\\_valorisation\\_mineraux\\_critiques\\_strategiques.pdf?1618857094](https://cdn-contenu.quebec.ca/cdn-contenu/adm/min/energie-ressources-naturelles/publications-adm/plan-strategique/PL_valorisation_mineraux_critiques_strategiques.pdf?1618857094), 62 pages.

- Graedel TE, Allwood J, Birat JP, Buchert M, Hagelüken C, Reck BK, Sibley SF & Sonnemann G (2011) What do we know about metal recycling rates? *Journal of Industrial Ecology* 15(3):355-366.
- Gramatyka P, Nowosielski R & Sakiewicz P (2007) Recycling of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 20(1-2):535-538.
- Grimes SM, Yasri NG & Chaudhary AJ (2017) Recovery of critical metals from dilute leach solutions—Separation of indium from tin and lead. *Inorganica Chimica Acta* 461:161-166.
- Gunn G (2014) *Critical Metals Handbook*. John Wiley & Sons, West Sussex, Royaume-Unis, pp. 1-439.
- Hagelüken C (2006) Recycling of electronic scrap at Umicore precious metals refining. *Acta Metallurgica Slovaca* 12:111-120.
- He YX, Ma E & Xu ZM (2014) Recycling indium from waste liquid crystal display panel by vacuum carbon-reduction. *Journal of Hazardous Materials* 268:185-190.
- Hickle GT (2013) Comparative analysis of extended producer responsibility policy in the United States and Canada. *Journal of Industrial Ecology* 17(2):249-261.
- Hicks C, Dietmar R & Eugster M (2005) The recycling and disposal of electrical and electronic waste in China—legislative and market responses. *Environmental Impact Assessment Review* 25(5):459-471.
- Homma T, Ueno T, Sekizawa K, Tanaka A & Hirata M (2003) Interstitial pneumonia developed in a worker dealing with particles containing indium-tin oxide. *Journal of Occupational Health* 45(3):137-139.
- Hudson M (1982) An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy. *Hydrometallurgy* 9(2):149-168.
- Ilyas S, Anwar MA, Niazi SB & Ghauri MA (2007) Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy* 88(1-4):180-188.
- Ilyas S, Lee J-c & Chi R-a (2013) Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. *Hydrometallurgy* 131:138-143.
- Inoue K & Alam S (2015) Hydrometallurgical recovery of indium from flat-panel displays of spent liquid crystal televisions. *JOM* 67(2):400-405.
- Itoh S & Maruyama K (2011) Recoveries of metallic indium and tin from ITO by means of pyrometallurgy. *High Temperature Materials and Processes* 30(4-5):317-322.
- Jadhav U & Hocheng H (2012) A review of recovery of metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* 54(2):159-167.
- Jiang JB, Liang DQ & Zhong QD (2011) Precipitation of indium using sodium tripolyphosphate. *Hydrometallurgy* 106(3-4):165-169.
- Johri R (2008) *E-waste: implications, regulations, and management in India and current global best practices*. The Energy and Resources Institute (TERI), New Delhi, Inde, pp 1-353.
- Jorgenson JD & George MW (2004) Mineral commodity profile: Indium. *US Geological Survey Open-File Report 1300(2004):2004-1300*, Reston, États-Unis, pp. 1-20.
- Jowkar MJ, Bahaloo-Horeh N, Mousavi SM & Pourhossein F (2018) Bioleaching of indium from discarded liquid crystal displays. *Journal of Cleaner Production* 180:417-429.

- Kaya M (2016) Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management* 57:64-90.
- Kesraoui-Ouki S, Cheeseman CR & Perry R (1994) Natural zeolite utilisation in pollution control: A review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology* 59(2):121-126.
- Kim H, Gilmore aC, Pique A, Horwitz J, Mattoussi H, Murata H, Kafafi Z & Chrisey D (1999) Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. *Journal of Applied Physics* 86(11):6451-6461.
- Kim K & Kim K (2018) Valuable recycling of waste glass generated from the liquid crystal display panel industry. *Journal of Cleaner Production* 174:191-198.
- Kinoshita T, Akita S, Kobayashi N, Nii S, Kawaizumi F & Takahashi K (2003) Metal recovery from non-mounted printed wiring boards via hydrometallurgical processing. *Hydrometallurgy* 69(1-3):73-79.
- Kolias K, Hahladakis JN & Gidaracos E (2014) Assessment of toxic metals in waste personal computers. *Waste Manag* 34(8):1480-1487.
- Kopacek B (2010) ReLCD recycling and re-use of LCD panels. *Proceedings of the 2010 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology*. IEEE, 17-19 mai, Arlington, États-Unis, pp. 1-3.
- Krištofová P, Rudnik E & Miškufová A (2016) Hydrometallurgical methods of indium recovery from obsolete LCD and LED panels. *Metallurgy and Foundry Engineering* 42(3):157-170.
- Kumar A & Holuszko M (2016) Electronic waste and existing processing routes: A Canadian perspective. *Resources* 5(4):35, pp. 1-19.
- Lagrou A & Verbeek F (1969) The determination of traces of indium in cobalt by pulse polarography. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 20(3):443-448.
- Lee CH, Popuri SR & Peng YH (2019) Analysis of indium and tin in different scrap liquid crystal display glass by heavy metal digestion method. *Journal of Sustainable Metallurgy* 5(4):617-626.
- Lee SK & Lee UH (2016) Adsorption and desorption property of iminodiacetate resin (Lewatit® TP207) for indium recovery. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 40:23-25.
- Li F, Bai L, He W, Li G & Huang J (2015a) Resource recovery from waste LCD panel by hydrothermal transformation of polarizer into organic acids. *Journal of Hazardous Materials* 299:103-111.
- Li HM, Liu JS, Gao XZ, Liu C, Guo L, Zhang SX, Liu XY & Liu CP (2012) Adsorption behavior of indium(III) on modified solvent impregnated resins (MSIRs) containing sec-octylphenoxy acetic acid. *Hydrometallurgy* 121:60-67.
- Li J, Gao S, Duan H & Liu L (2009) Recovery of valuable materials from waste liquid crystal display panel. *Waste Management* 29(7):2033-2039.
- Li J, Tian B, Liu T, Liu H, Wen X & Honda Si (2006) *Status quo* of e-waste management in mainland China. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 8(1):13-20.
- Li X, Deng Z, Li C, Wei C, Li M, Fan G & Rong H (2015b) Direct solvent extraction of indium from a zinc residue reductive leach solution by D2EHPA. *Hydrometallurgy* 156:1-5.

- Li Y, Liu Z, Li Q, Liu Z & Zeng L (2011) Recovery of indium from used indium–tin oxide (ITO) targets. *Hydrometallurgy* 105(3-4):207-212.
- Liu HM, Wu CC, Lin YH & Chiang CK (2009) Recovery of indium from etching wastewater using supercritical carbon dioxide extraction. *Journal of Hazardous Materials* 172(2-3):744-748.
- Liu HH, Chen CY, Chen GI, Lee LH & Chen HL (2012) Relationship between indium exposure and oxidative damage in workers in indium tin oxide production plants. *International Archives of Occupational and Environmental Health* 85(4):447-453.
- Liu J, Chen H, Guo Z & Hu Y (2006) Selective separation of In (III), Ga (III), and Zn (II) from dilute solution using solvent-impregnated resin containing Di (2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Journal of Applied Polymer Science* 100(1):253-259.
- López Díaz-Pavón A, Cerpa Naranjo A & Alguacil FJ (2014) Processing of indium (III) solutions via ionic exchange with Lewatit K-2641 resin. *Revista de Metalurgia*,50(2):1-5.
- Luo D, Zhu N, Li Y, Cui J, Wu P & Wang J (2019) Simultaneous leaching and extraction of indium from waste LCDs with acidic ionic liquids. *Hydrometallurgy* 189:105146.
- Lupi C & Pilone D (2014) In(III) hydrometallurgical recovery from secondary materials by solvent extraction. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2(1):100-104.
- Luqman M (2012) *Ion exchange technology I: Theory and materials*. Springer, Dordrecht, pp. 1-550.
- Ma C, Yu J, Wang B, Song Z, Xiang J, Hu S, Su S & Sun L (2016) Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 61:433-450.
- Ma E & Xu Z (2013) Technological process and optimum design of organic materials vacuum pyrolysis and indium chlorinated separation from waste liquid crystal display panels. *Journal of Hazardous Materials* 263(2):610-617.
- Malinowska B, Petit J, Rakib M & Durand G (2006) Indium recovery from CBD bath of In<sub>2</sub>(O,S)<sub>3</sub> thin films for CIS cells, 4-8 septembre, Dresden, Allemagne, pp. 1913-1916.
- McLean JE, McNeill LS, Edwards MA & Parks JL (2012) Hexavalent chromium review, part 1: Health effects, regulations, and analysis. *Journal-American Water Works Association* 104(6):E348-E357.
- Meunier N, Blais JF & Tyagi RD (2002) Selection of a natural sorbent to remove toxic metals from acidic leachate produced during soil decontamination. *Hydrometallurgy* 67(1-3):19-30.
- Mollah MY, Morkovsky P, Gomes JA, Kesmez M, Parga J & Cocke DL (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 114(1-3):199-210.
- Moutiy EH, Tran LH, Mueller KK, Coudert L & Blais JF (2020) Optimized indium solubilization from LCD panels using H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> leaching. *Waste Management* 114:53-61.
- Moyer BA (2019) *Ion exchange and solvent extraction: Volume 23, Changing the landscape in solvent extraction*. CRC Press, Boca Raton, États-Unis, pp. 1-293.
- Nagar MS (2016) Potentiality of sodium metabisulphite for the selective iron removal prior to uranium elution from its loaded anion exchange resin. *Chemical Technology: An Indian Journal* 11(1):27-34.

- Nakamura T, Ikawa T, Nishihama S & Yoshizuka K (2009) Selective recovery of indium from acid sulfate media with solvent impregnated resin of bis (4-cyclohexylcyclohexyl) phosphoric acid as an extractant. *Ion Exchange Letters* 2:22-26.
- Nguyen TH & Lee MS (2018) A review on separation of gallium and indium from leach liquors by solvent extraction and ion exchange. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 40(4):278-291.
- Nicomel NR, Otero-Gonzalez L, Arashiro L, Garfí M, Ferrer I, Van Der Voort P, Verbeken K, Hennebel T & Du Laing G (2020) Microalgae: A sustainable adsorbent with high potential for upconcentration of indium (III) from liquid process and waste streams. *Green Chemistry* 22(6):1985-1995.
- Obot I, Macdonald D & Gasem Z (2015) Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: an overview. *Corrosion Science* 99:1-30.
- Ogi T, Tamaoki K, Saitoh N, Higashi A & Konishi Y (2012) Recovery of indium from aqueous solutions by the Gram-negative bacterium *Shewanella* algae. *Biochemical Engineering Journal* 63:129-133.
- Ongondo FO, Williams ID & Cherrett TJ (2011) How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management* 31(4):714-730.
- Park JC (2011) The recovery of indium metal from ITO-scrap using hydrothermal reaction in alkaline solution. *Korean Chemical Society* 32:3796-3798.
- Park KS, Sato W, Grause G, Kameda T & Yoshioka T (2009) Recovery of indium from  $\text{In}_2\text{O}_3$  and liquid crystal display powder via a chloride volatilization process using polyvinyl chloride. *Thermochimica Acta* 493(1-2):105-108.
- Peeters JR, Vanegas P, Duflou JR, Mizuno T, Fukushige S & Umeda Y (2013) Effects of boundary conditions on the end-of-life treatment of LCD TVs. *CIRP Annals* 62(1):35-38.
- Pennesi C, Amato A, Occhialini S, Critchley AT, Totti C, Giorgini E, Conti C & Beolchini F (2019) Adsorption of indium by waste biomass of brown alga *Ascophyllum nodosum*. *Scientific Reports* 9(1):1-11.
- Pereira EB, Suliman AL, Tanabe EH & Bertuol DA (2018) Recovery of indium from liquid crystal displays of discarded mobile phones using solvent extraction. *Minerals Engineering* 119:67-72.
- Perez JPH, Folens K, Leus K, Vanhaecke F, Van Der Voort P & Du Laing G (2019) Progress in hydrometallurgical technologies to recover critical raw materials and precious metals from low-concentrated streams. *Resources, Conservation and Recycling* 142:177-188.
- Pradhan D, Panda S & Sukla LB (2018) Recent advances in indium metallurgy: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 39(3):167-180.
- Reck BK & Graedel TE (2012) Challenges in metal recycling. *Science* 337(6095):690-695.
- Reuter M (2013) Metal recycling: Opportunities, limits, infrastructure. Report 2b of the global metal flows working group of the international resource panel of UNEP. Paris, France, pp.1-316.
- Rocchetti L, Amato A, Fonti V, Ubaldini S, De Michelis I, Kopacek B, Veglio F & Beolchini F (2015) Cross-current leaching of indium from end-of-life LCD panels. *Waste Management* 42:180-187.

- Román E (2012) WEEE management in Europe: Learning from best practice. *Waste electrical and electronic equipment (WEEE) Handbook*, Elsevier, pp. 493-525.
- Ruan JL, Guo YW & Qiao Q (2012) Recovery of indium from scrap TFT-LCDs by solvent extraction. *Seventh International Conference on Waste Management and Technology*, Procedia Environmental Sciences, Jinhui L & Hualong H (Éditeur), Elsevier Science Bv, Amsterdam, Pays-Bas, Vol 16, pp. 545-551.
- Saidan M, Brown B & Valix M (2012) Leaching of electronic waste using biometabolised acids. *Chinese Journal of Chemical Engineering* 20(3):530-534.
- Sato T & Sato K (1992) Liquid-liquid extraction of indium (III) from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy* 30(1-3):367-383.
- Schrödter K, Bettermann G, Staffel T, Wahl F, Klein T & Hofmann T (2012) Phosphoric acid and phosphates. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Allemagne, pp. 679-724, DOI.10.1002/14356007.a19\_465.pub3.
- Silva LHMD, Coimbra JS & Meirelles AJdA (1997) Equilibrium phase behavior of poly (ethylene glycol)+ potassium phosphate+ water two-phase systems at various pH and temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data* 42(2):398-401.
- Silveira AVM, Fuchs MS, Pinheiro DK, Tanabe EH & Bertuol DA (2015) Recovery of indium from LCD screens of discarded cell phones. *Waste Management* 45:334-342.
- Singh N, Li J & Zeng X (2016) Solutions and challenges in recycling waste cathode-ray tubes. *Journal of Cleaner Production* 133:188-200.
- Souada M, Louage C, Doisy JY, Meunier L, Benderrag A, Ouddane B, Bellayer S, Nuns N, Traisnel M & Maschke U (2018) Extraction of indium-tin oxide from end-of-life LCD panels using ultrasound assisted acid leaching. *Ultrasonic Sonochemistry* 40(Pt A):929-936.
- Sum EY (1991) The recovery of metals from electronic scrap. *JOM* 43(4):53-61.
- Sunderman DN (1956) *The development and evaluation of radiochemical separation procedures for barium, calcium, strontium, silver, and indium*. United States Atomic Energy Commission, Technical Information Service, Ann Arbor, Michigan, États-Unis, pp. 1-197.
- Takahashi K, Sasaki A, Dodbiba G, Sadaki J, Sato N & Fujita T (2009) Recovering indium from the liquid crystal display of discarded cellular phones by means of chloride-induced vaporization at relatively low temperature. *Metallurgical and Materials Transactions A* 40A(4):891-900.
- Tanaka A, Hirata M, Kiyohara Y, Nakano M, Omae K, Shiratani M & Koga K (2010) Review of pulmonary toxicity of indium compounds to animals and humans. *Thin Solid Films* 518(11):2934-2936.
- Tanskanen P (2013) Management and recycling of electronic waste. *Acta Materialia* 61(3):1001-1011.
- Tavlarides LL, Bae JH & Lee CK (1987) Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation. *Separation Science and Technology* 22(2-3):581-617.
- Tian XM & Wu YF (2016) Recent development of recycling lead from scrap CRTs: A technological review. *Waste Management* 57:176-186.

- Tsujiguchi M (2012) Indium recovery and recycling from an LCD panel. *Design for Innovative Value Towards a Sustainable Society*. Springer, Dordrecht, Hollande, pp. 743-746, DOI.10.1007/978-94-007-3010-6\_150.
- Tsydenova O & Bengtsson M (2011) Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* 31(1):45-58.
- Tunsu C, Petranikova M, Gergorić M, Ekberg C & Retegan T (2015) Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy* 156:239-258.
- Union Européenne (2002) Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council of Jan. 27, 2003 on Waste Electrical and Electronic Equipment. *Official Journal of the European Union L 37*, pp. 24-38.
- United States Environmental Protection Agency (1990) *EPA method 1311*. Washington, DC, États-Unis, pp. 1-35.
- US Geological Survey (2020) Mineral commodity summaries 2020 - Indium. Reston, Virginie, États-Unis, pp. 78-79.
- Violainen S, Ibane D & Paatero E (2011) Recovery of indium from indium tin oxide by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 107(1-2):56-61.
- Vlasova O, Kovalenko V, Kotok V, Vlasov S, Sknar I & Cheremysynova A (2017) Investigation of composition and structure of tripoliphosphate coating on low carbon steel. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий* 2(6):4-10.
- Wang L & Lee M (2013) Recovery of indium from secondary resources by hydrometallurgical method. *Journal of the Korean Institute of Resources Recycling* 22(2):3-10.
- Wang M, Tan Q, Chiang JF & Li J (2017) Recovery of rare and precious metals from urban mines—A review. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 11(5):1-17.
- Wang X, Lu X & Zhang S (2013) Study on the waste liquid crystal display treatment: Focus on the resource recovery. *Journal of Hazardous Materials* 244-245:342-347.
- Wei S, Liu J, Zhang S, Chen X, Liu Q, Zhu L, Guo L & Liu X (2016) Stoichiometry, isotherms and kinetics of adsorption of In (III) on Cyanex 923 impregnated HZ830 resin from hydrochloric acid solutions. *Hydrometallurgy* 164:219-227.
- Werner TT, Mudd GM & Jowitt SM (2017) The world's by-product and critical metal resources part III: A global assessment of indium. *Ore Geology Reviews* 86:939-956.
- White SJO & Hemond HF (2012) The anthropogeochemical cycle of indium: A review of the natural and anthropogenic cycling of indium in the environment. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42(2):155-186.
- Williams E, Kahhat R, Allenby B, Kavazanjian E, Kim J & Xu M (2008) Environmental, social, and economic implications of global reuse and recycling of personal computers. *Environmental Science & Technology* 42(17):6446-6454.
- Willner J, Fornalczyk A, Gajda B & Saternus M (2018) Bioleaching of indium and tin from used LCD panels. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* 54:639-645.
- Wood SA & Samson IM (2006) The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium. *Ore Geology Reviews* 28(1):57-102.

- Wu YT, Zhu ZQ, Lin DQ & Li M (1999) Modeling of liquid–liquid equilibrium of polyethylene glycol-salt aqueous two-phase systems—the effect of partial dissociation of the salt. *Fluid Phase Equilibria* 154(1):109-122.
- Yang J, Ekberg C & Retegan T (2014) Optimization of indium recovery and separation from LCD waste by solvent extraction with bis(2-ethylhexyl) phosphate (D2EHPA). *International Journal of Chemical Engineering* 2014:1-9.
- Yang JX, Retegan T & Ekberg C (2013) Indium recovery from discarded LCD panel glass by solvent extraction. *Hydrometallurgy* 137:68-77.
- Yoo JM, Jeong J, Yoo K, Lee JC & Kim W (2009) Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. *Waste Management* 29(3):1132-1137.
- Yoshida H, Izhar S, Nishio E, Utsumi Y, Kakimori N & Asghari Feridoun S (2014) Recovery of indium from TFT and CF glasses in LCD panel wastes using sub-critical water. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 125:14-19.
- Yuan YX, Liu JS, Zhou BX, Yao SY, Li HM & Xu WX (2010) Synthesis of coated solvent impregnated resin for the adsorption of indium (III). *Hydrometallurgy* 101(3-4):148-155.
- Zamzow M, Eichbaum B, Sandgren K & Shanks D (1990) Removal of heavy metals and other cations from wastewater using zeolites. *Separation Science and Technology* 25(13-15):1555-1569.
- Zeng X, Wang F, Sun X & Li J (2015) Recycling indium from scraped glass of liquid crystal display: Process optimizing and mechanism exploring. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 3(7):1306-1312.
- Zhang KH, Wu YF, Wang W, Li B, Zhang YN & Zuo TY (2015) Recycling indium from waste LCDs: A review. *Resources Conservation and Recycling* 104:276-290.
- Zhang L & Xu Z (2016) A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production* 127:19-36.
- Zhu Y, Fan W, Zhou T & Li X (2019) Removal of chelated heavy metals from aqueous solution: A review of current methods and mechanisms. *Science of the Total Environment* 678:253-266.

## ANNEXE I

Composition d'un lixiviat acide issu de la lixiviation en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> d'un mélange de verre et d'ITO provenant d'écrans LCD ([H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 0,2 N; 90°C; 2 h; S/L = 50% (m/v); 250 rpm)

Éléments	Concentration (mg/L)
Al	188,80
As	5,79
Ca	220,20
Co	0,04
Cr	14,60
Cu	2,72
Eu	0,48
Fe	186,78
In	50
K	25,99
Mg	14,73
Mo	2,58
Nd	0,15
Ni	1,20
Si	43,25
Sn	5,08
Sr	10,89
Ti	0,21
Y	8,55
Zn	20,89

## ANNEXE II

Produits chimiques utilisés pour préparer les solutions « Lix2 » et les solutions de fer et d'indium (In<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>)

Élément	Formule chimique	Masse théorique à peser (g)	Volume théorique à prélever (µL)	Caractéristiques du produit (fabricant, grade, #lot)
Al	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · 18 H <sub>2</sub> O	11,6585	-	Anachemia, technique, n.d.
Ca	CaSO <sub>4</sub> · 0,5 H <sub>2</sub> O	3,9875	-	Fisher Scientific Education, n.d., 4AE103113
Co	CoSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,0010	-	Laboratoire Mat, réactif, 06823ED
Cr	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9 H <sub>2</sub> O	0,5618	-	Fisher Scientific Company, certifié, 715447
Cu	CuSO <sub>4</sub> · 5 H <sub>2</sub> O	0,0534	-	Fisher Scientific, n.d., 091686
Fe <sup>2+</sup>	FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,4649	-	Laboratoire Mat, réactif ACS, 2158
Fe <sup>3+</sup>	Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> · x H <sub>2</sub> O	0,3344	-	Laboratoire Mat, purifié, 2936B027
In	In <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	0,5637	-	Aldrich, n.d., BCBP9106V
K	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,2896	-	Laboratoire Mat, réactif ACS, 1F0945
Mg	MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,7469	-	EMD, réactif ACS, 4711372
Mo	-	-	12 900	Inorganic Ventures, étalon certifié (1004 ± 6 µg/mL), G2-Mo02053
Ni	NiSO <sub>4</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,0269	-	Laboratoire Mat, purifié, 4504203
Si	-	-	21 650	PlasmaCal, étalon certifié (9990 ± 60 µg/mL), S160301022
Sn	SnSO <sub>4</sub>	0,0459	-	Laboratoire Mat, purifié, 050708
Sr	SrCl <sub>2</sub> · 6 H <sub>2</sub> O	0,1657	-	Laboratoire Mat, réactif ACS, 920GZ
Ti	-	-	105	PlasmaCal, étalon certifié (10 030 ± 40 µg/mL), S17122015
Y	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,0543	-	Aldrich, n.d., KW06507MV
Zn	ZnSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	0,4593	-	Acros Organics, n.d., A0369066

## ANNEXE III

Composition du lixiviat synthétique Lix2

<b>Éléments</b>	<b>Concentration (mg/L)</b>
Al	199 ± 3
Ca	218 ± 4
Cr	12,6 ± 0,4
Cu	3,1 ± 0,2
Fe	196 ± 5
In	47 ± 1
K	38 ± 2
Mg	7,5 ± 0,3
Mo	2,3 ± 0,1
Ni	1,48 ± 0,03
Si	41 ± 3
Sn	3,7 ± 0,3
Sr	11,6 ± 0,3
Zn	21 ± 1

## **ANNEXE IV**

---

Pour des raisons de confidentialité de données personnelles. Les pages de cette annexe ont été retirées.