

DÉVELOPPEMENT D'UNE FILIÈRE COMPLÈTE DE VALORISATION DES MÉTAUX ET TERRES RARES DES DÉCHETS ÉLECTRONIQUES

Par
Salmata Diallo

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
Philosophiae Doctor (Ph.D.)
en sciences de l'eau

Jury d'évaluation

Président du jury et examineur interne	Louis-César, Pasquier INRS-ETE, Université du Québec
Examineur externe	Gervais, Soucy Université de Sherbrooke
Examineur externe	Francis, Bougie Université Laval
Directeur de recherche	Jean-François, Blais INRS-ETE, Université du Québec
Codirecteur de recherche	Dominic, Larivière Université Laval
Codirecteur de recherche	Lan Huong, Tran INRS-ETE, Université du Québec

REMERCIEMENTS

Mes sincères remerciements vont à l'endroit de mon directeur et de mes co-directeurs de recherche : Jean-François Blais, Dominic Larivière et Lan Huong Tran. Merci pour votre confiance, vos conseils et votre sympathie. J'ai appris sur le plan scientifique, mais aussi en termes de valeurs humaines. Merci Jean-François de m'avoir donné la liberté d'être qui je suis et de m'avoir permis d'explorer d'autres domaines au cours de ma thèse. Ayant commencé avec la COVID-19, merci Lan d'avoir été, au-delà de notre relation professionnelle, un grand soutien et une amie pour moi. Cela a été tellement enrichissant de travailler avec Dominic et de collaborer avec ses autres étudiants de l'Université Laval.

Mes chaleureux remerciements vont également aux membres du jury Louis-César Pasquier, Gervais Soucy et Francis Bougie pour avoir accepté évaluer ce travail de recherche. Je suis particulièrement reconnaissante à Louis-César parce que je me suis sentie adoptée non seulement par lui, mais par toute son équipe.

Je ne saurais oublier les différentes équipes d'analyses et tout le personnel du centre Eau-Terre-Environnement. Je me suis sentie bien accueillie et intégrée.

En venant au Canada, j'ai quitté une autre famille scientifique au Burkina Faso qui m'a toujours encouragé et malgré la distance a été à mes côtés. Merci à Jean Koulidiati pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements. Bila Gérard Segda, Samuel Ouoba, Alice Naré, Magloire Boungo, Tizane Daho, Harouna Sawadogo, je suis si chanceuse de vous avoir dans ma vie.

Aux étudiant(e)s de Jean-François, Louis-César, Patrick Drogui et Valérie Langlois, merci pour votre soutien inestimable, nos aventures et nos blagues : Aba-Marie, Fatima, Mohamed, Lyticia, Ana Gisell, Oumaima, Sushil, David Gonzales... J'ai pu compter également sur l'aide et les conseils précieux de Justine Dionne et de Geneviève Rioux.

Je suis ce qu'on appelle chez moi « enfant-bonheur », peut-être que c'est pourquoi j'appartiens à tant de monde et de familles. On dit également que « nous sommes la résultante de nos aînés ». Aussi si je suis en train de rédiger ces lignes, c'est parce que le colonel-major Diallo m'a enseigné depuis mon premier jour de classe que « ma fille, seul le travail paie ! ». Je lui suis reconnaissante pour ses sacrifices et pour toutes les valeurs qu'il m'a transmises. Ma tante Ourétou m'a appris à lire et à écrire et depuis lors, elle ne m'a pas pas lâché. Merci à toute ma famille spécialement à mes parents, mes grand-mères, mes grands-pères (partis trop tôt), mes sœurs, frères, cousins et cousines qui ont toujours été à mes côtés.

Anne-Sophie Laporal depuis Montpellier (France) qui a toujours veillé sur moi, merci pour cette belle amitié. À ma nouvelle famille, au Canada, dont la famille Kienou (Arsène, Perpetue et leurs enfants), la famille Condé (Eric, Marie et leurs enfants) et mes nombreux autres amis (Jean Simporé, Jessica Millogo, Yacin Ouédraogo, Eli et Isabelle Sawadogo, Bruno et Marjorie Calveyrac, David et Anne Scoë), merci de m'avoir ouvert les portes de vos cœurs et de vos maisons.

Je suis éternellement reconnaissante à Dieu pour sa fidélité et ses grâces.

AVANT-PROPOS

Ce manuscrit présente les travaux de recherche réalisés avec pour objectif l'obtention du grade de Philosophiae Doctor (Ph.D.) en Sciences de l'Eau, à l'Institut National de la Recherche Scientifique du Québec (INRS). L'étude a consisté à développer une filière complète de récupération des éléments de terres rares, des métaux de base et des métaux précieux des déchets électroniques. Les essais ont été réalisés sur les assemblages de circuits imprimés de téléphones cellulaires et intelligents usagés. Toutefois le procédé s'applique également aux assemblages de circuits imprimés de tablettes électroniques et à divers autres déchets.

Le manuscrit est divisé en trois parties. La première partie contient une introduction générale suivie d'une revue de littérature et d'une description de la méthodologie. Les articles scientifiques, publiés ou soumis dans des journaux internationaux constituent l'ossature de la deuxième partie. Enfin, une discussion et une conclusion générale forment la dernière partie.

Les trois articles présentés dans la seconde partie ont été écrits pour être soumis à des journaux scientifiques avec comités de lecture :

- 1) Diallo S., L.H Tran., D. Larivière et J.F. Blais (2024) **Selective leaching of rare earths, base metals and precious metals from used smartphones.** *Environmental Technology*, 1-16.
<https://doi.org/10.1080/09593330.2024.2423906>
- 2) Diallo S., L.H Tran., D. Larivière et J.F. Blais (2024) **Leaching and recovery of rare earth elements, copper, nickel, silver and gold from used smartphone circuit boards.** *Minerals Engineering* (l'article a été accepté, révisé et resoumis en novembre 2024).
- 3) Diallo S., L.H Tran., D. Larivière et J.F. Blais (2024) **Mass balance and economic study of a treatment chain for rare earths, base metals and precious metals recovery from used smartphones.** *Minerals Engineering*, 215, 1-10.
<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108824>

En sus, les résultats de ce projet de recherche ont mené à la rédaction d'un document de conférence et d'une demande de brevet déposée à l'échelle internationale :

- Diallo S., L.H. Tran., D. Larivière et J.F. Blais (2023) **Global Process for the Recovery of Metals of Interest from Used Smartphones**. *Proceedings of the 62nd Conference of Metallurgists, COM 2023*, pp. 973–976. https://doi.org/10.1007/978-3-031-38141-6_122. (Voir l'annexe 7.1)
- Blais J.F., L.H. Tran, S. Diallo, A.M. Otron, K. Tanong et L.C. Pasquier (2022) **Method for treating an electronic waste and recovering valuable metals and rare earth elements therefrom**. Demande internationale PCT no. CA2023051651 (13 Déc 2023).

De plus, certains résultats ont été présentés lors de plusieurs événements scientifiques :

- Diallo S., L.H. Tran, D. Larivière et J.F. Blais (2023) **Mise au point d'une filière de récupération des terres rares des assemblages de circuits imprimés de téléphones cellulaires usagés**. 3^{ème} Édition des journées scientifiques de l'INRS, Québec, QC, Canada, Présentation orale.
- Diallo S., L.H. Tran, D. Larivière et J.F. Blais (2023) **Pérenniser la transition énergétique au Québec**. Colloque annuel de l'association québécoise de la production d'énergie renouvelable, Québec, QC, Canada, Présentation orale.
- Diallo S., L.H. Tran, D. Larivière et J.F. Blais (2023) **Développement d'une filière complète de recyclage des déchets de téléphones cellulaires et de tablettes électroniques**. 4^{ème} Édition du ComSciConQC, Montréal, QC, Canada, Concours étudiant, composi-thon: vidéo.
- Diallo S., L.H. Tran, D. Larivière et J.F. Blais (2023) **Global Process for the Recovery of Metals of Interest from Used Smartphones**. The 62nd Annual Conference of Metallurgists, Toronto, ON, Canada, Présentation orale.
- Diallo S., L.H. Tran, D. Larivière et J.F. Blais (2024) **Developing a hydrometallurgical process for recycling critical and strategic metals from urban mines**. 2024 Annual Environmental Studies Association of Canada, Montréal, QC, Canada, Présentation orale.

RÉSUMÉ

Les déchets électroniques (DE) constituent l'un des flux de déchets à plus grande croissance au monde. Ils contiennent des éléments toxiques présentant de grands risques environnementaux et sanitaires. Toutefois ces équipements désuets contiennent des quantités importantes de métaux critiques et stratégiques limités sur le marché mondial. De ces DE, les téléphones cellulaires et intelligents et les tablettes électroniques constituent la fraction la plus riche. C'est pourquoi l'objectif du présent projet de doctorat est de développer une filière complète et économiquement viable de récupération de l'ensemble des métaux d'intérêt contenus dans ce type de déchets.

Ainsi, il a été récupéré par étapes et de façon sélective des éléments de terres rares (ETR), le cuivre, le nickel, l'argent puis l'or des assemblages de circuits imprimés de téléphones cellulaires et intelligents usagés. Un préalable prétraitement a fourni une poudre de taille inférieure à 425 μm . Ensuite, une première double lixiviation (H_2SO_4 : 0,2 M ; T : 20°C ; t : 30 min ; 10% S/L) a mis en solution 90% des ETR avec une perte de masse de $7,5 \pm 0,3\%$. La lixiviation des résidus obtenus (H_2SO_4 : 1 M ; T : 80°C ; t : 3 h ; 10% S/L et H_2O_2 : 67 g/L) a conduit à la solubilisation, en deux étapes, de 100% du cuivre et 95% du nickel et à une perte de masse de $54,7 \pm 3,8\%$. Puis, une triple lixiviation dans les mêmes conditions a dissous 97% de l'argent avec une perte de masse de $6,5 \pm 0,1\%$. Une dernière étape de lixiviation (0,1 M de H_2SO_4 , 25 g/L de $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 6 g/L de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 20°C, 2 h et 10% S/L) a solubilisé 98% de l'or avec $1,2 \pm 0,1\%$ de masse perdue. Le résidu final contient essentiellement du palladium et des plastiques/résines.

Des oxydes de terres rares pures à 91% ont été produits après précipitation en oxalates et calcination. Une extraction par solvant au LIX-84I (43,5%) suivie d'électrodéposition a donné une poudre de cuivre pure à 99,7%. Des oxydes de nickel, de 93% de pureté, ont été produits après purification avec du D2EHPA (10,2%), suivie de précipitation en oxalates et de calcination. Des cémentations avec du cuivre et du zinc ont permis de récupérer 99,4% d'Ag et 99,1% d'Au. Différents bilans de masse additionnés à des tests à l'échelle semi-pilote ont validé la faisabilité technico-économique de l'ensemble de la filière.

Mots-clés : Recyclage, Assemblages de circuits imprimés, Hydrométallurgie, Lixiviation sélective, Éléments de terres rares, Métaux de base, Métaux précieux, Purification des métaux, Evaluation technico-économique.

ABSTRACT

Electronic waste (e-waste) is one of the world's fastest-growing waste streams. It contains toxic elements that present major environmental and health risks. However, this obsolete equipment also contains significant quantities of critical and strategic metals, which are in short supply on the world market. Of these, smartphones and electronic tablet make up the richest fraction. This is why the aim of the present PhD project is to develop a complete and economically viable process for recovering all the metals of interest contained in this type of waste.

Rare earth elements (REE), copper, nickel, silver and gold were selectively recovered in stages from used cell phone printed circuit board assemblies. Pre-treatment yielded a powder size of less than 425 μm . A first double leach (H_2SO_4 : 0.2 M; T: 20°C; t: 30 min; 10% S/L) dissolved 90% of the REE with a mass loss of $7.5 \pm 0.3\%$. Leaching of the residues obtained (H_2SO_4 : 1 M; T: 80°C; t: 3 h; 10% S/L and H_2O_2 : 67 g/L) led to two-stage solubilization of 100% of copper and 95% of nickel, with a mass loss of $54.7 \pm 3.8\%$. Then a triple leach under the same conditions dissolved 97% of the silver with a mass loss of $6.5 \pm 0.1\%$. A final leaching step (0.1 M H_2SO_4 , 25 g/L $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, 6 g/L $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 20°C, 2 h and 10% S/L) solubilized 98% of the gold with $1.2 \pm 0.1\%$ mass loss. The final residue contains mainly palladium and plastics/resins.

91% pure rare-earth oxides were produced after oxalate precipitation and calcination. Solvent extraction with LIX-84I (43.5%) followed by electrodeposition yielded copper powder of 99.7% of purity. Nickel oxides, 93% of purity, were produced after purification with D2EHPA (10.2%) followed by oxalate precipitation and calcination. Cementation with copper and zinc recovered 99.4% Ag and 99.1% Au. Various mass balances combined with semi-pilot-scale tests validated the technical and economic feasibility of the entire process.

Keywords: Recycling, Printed circuit board assemblies, Hydrometallurgy, Selective leaching, Rare earth elements, Base metals, Precious metals, Metal purification, Techno-economic evaluation.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	III
AVANT-PROPOS	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
1.1 REVUE DE LITTÉRATURE.....	4
1.1.1 Généralités sur les déchets électriques et électroniques	4
1.1.2 Évolution du marché des téléphones cellulaires, intelligents et des tablettes électroniques	5
1.1.3 Composition des téléphones cellulaires et des tablettes électroniques	7
1.1.4 Règlementations sur les téléphones cellulaires et les tablettes	11
1.1.5 Procédés de recyclage des téléphones cellulaires et intelligents.....	14
1.2 HYPOTHESES, OBJECTIFS, ORIGINALITE	38
1.2.1 Hypothèses	38
1.2.2 Objectifs généraux et spécifiques	38
1.2.3 Originalité	39
1.2.4 Approche méthodologique	39
2 PREMIER ARTICLE	41
2.1 HIGHLIGHT	43
2.2 GRAPHIC ABSTRACT	43
2.3 ABSTRACT.....	44
2.4 INTRODUCTION	45
2.5 MATERIALS AND METHODS	47
2.5.1 Collection of end-of-life smartphones	47
2.5.2 Preliminary leaching tests for different elements	48
2.5.3 Experimental design.....	49
2.5.4 Analytical techniques	51

2.6	RESULTS AND DISCUSSION.....	51
2.6.1	<i>Smartphone PCBs characterization.....</i>	51
2.6.2	<i>Preliminary experiments for determining value ranges for metal leaching parameters....</i>	54
2.6.3	<i>Determination the experimental conditions for the leaching of REE, Cu and Ag et Au....</i>	55
2.6.4	<i>Graphics models for REE</i>	59
2.6.5	<i>Graphics models for copper.....</i>	62
2.6.6	<i>Graphics models for gold.....</i>	64
2.6.7	<i>Optimization of the solubilization of the various elements.....</i>	68
2.7	CONCLUSIONS.....	77
	DECLARATION OF COMPETING INTEREST	78
	FUNDING	78
	ACKNOWLEDGMENTS	78
3	DEUXIÈME ARTICLE	79
3.1	HIGHLIGHTS	83
3.2	GRAPHICAL ABSTRACT	83
3.3	ABSTRACT.....	84
3.4	INTRODUCTION	85
3.5	MATERIALS AND METHODS	87
3.5.1	<i>Preparation of the leachates from PCB</i>	87
3.5.2	<i>Metals recovery.....</i>	90
3.5.3	<i>Elemental quantification.....</i>	93
3.6	RESULTS AND DISCUSSION.....	94
3.6.1	<i>Metals leaching</i>	94
3.6.2	<i>Characterization of four leachates</i>	94
3.6.3	<i>REE recovery.....</i>	97
3.6.4	<i>Cu recovery.....</i>	100
3.6.5	<i>Ni recovery.....</i>	104
3.6.6	<i>Ag recovery.....</i>	106
3.6.7	<i>Au recovery</i>	107
3.7	CONCLUSION.....	108
	DECLARATION OF COMPETING INTEREST	108
	FUNDING	108
	ACKNOWLEDGMENTS	108
4	TROISIÈME ARTICLE	109
4.1	HIGHLIGHTS	112
4.2	GRAPHIC ABSTRACT	112
4.3	ABSTRACT.....	113

4.4	INTRODUCTION	114
4.5	MATERIALS AND METHODS	116
4.5.1	<i>Experimental study</i>	116
4.5.2	<i>Optimization of leaching and purification of various metals</i>	119
4.5.3	<i>Process modeling and economic study</i>	120
4.6	RESULTS AND DISCUSSION.....	127
4.6.1	<i>Experimental study</i>	127
4.6.2	<i>Process modeling and economic study</i>	131
4.6.3	<i>Sensitivity analysis</i>	138
4.7	CONCLUSIONS.....	141
	FUNDING	142
	DECLARATION OF COMPETING INTEREST.....	142
	ACKNOWLEDGEMENTS	142
5	DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION.....	143
5.1	DEVELOPPEMENT D'UN PROCÉDÉ GLOBAL DE RÉCUPÉRATION DES DIFFÉRENTS MÉTAUX DES ACI DE TÉLÉPHONES CELLULAIRES ET INTELLIGENTS USAGES	143
5.1.1	<i>Prétraitement</i>	143
5.1.2	<i>Caractérisation</i>	144
5.1.3	<i>Mise en solution des métaux</i>	148
5.1.4	<i>Purification des métaux</i>	150
5.2	ÉTUDE TECHNICO-ECONOMIQUE.....	157
5.3	CONCLUSION.....	159
6	RÉFÉRENCES.....	161
6.1	RÉFÉRENCES DE SECTION 1 ET SECTION 5 (INTRODUCTION ET DISCUSSION)	161
6.2	RÉFÉRENCES DE SECTION 2 (PREMIER ARTICLE).....	173
6.3	RÉFÉRENCES DE SECTION 3 (DEUXIÈME ARTICLE).....	178
6.4	RÉFÉRENCES DE SECTION 4 (TROISIÈME ARTICLE)	181
7	ANNEXES.....	185
7.1	COMMUNICATION TIRÉE D'ACTES DE LA 62 ^E CONFÉRENCE DES MÉTALLURGISTES, COM 2023	185
7.1.1	<i>Introduction</i>	185
7.1.2	<i>Materials and methods</i>	186
7.1.3	<i>Results and discussion</i>	187
7.1.4	<i>Conclusion</i>	190
7.1.5	<i>Acknowledgments</i>	190
7.1.6	<i>References</i>	190

7.2	COMPOSITION DES ETR AINSI QUE DES METAUX DE BASE CONTENUS DANS LES LIXIVIATS DES ACI DE TABLETTES ELECTRONIQUES.....	191
7.3	RAPPORT D'EVALUATION ECONOMIQUE	192

LISTE DES FIGURES

FIGURE 1-1	NOMBRE DE TÉLÉPHONES INTELLIGENTS VENDUS DANS LE MONDE ENTRE 2007 ET 2023 (SOURCE : STATISTA, 2024).....	6
FIGURE 1-2	UTILISATEURS DE TABLETTES (SOURCE : EMARKETER FORECAST, MARS 2024)	7
FIGURE 1-3	ILLUSTRATION DES PROCÉDÉS DE PRÉTRAITEMENT DES TC ET TABLETTES	23
FIGURE 1-4	INFLUENCE DES TAILLES DES PARTICULES SUR LA LIXIVIATION DES ACI	33
FIGURE 1-5	APPROCHE METHODOLOGIQUE GENERALE DU PROJET DE THÈSE.....	40
FIGURE 2-1	EFFECT OF SULFURIC ACID CONCENTRATION ON THE LEACHING OF REE AT DIFFERENT TEMPERATURES. OPERATING CONDITIONS: PD = 100 G/L, T = 120 MIN, STIRRING = 225 RPM	54
FIGURE 2-2	EFFECT OF DIFFERENT PARAMETERS ON THE LEACHING OF REES. A) EFFECT OF H ₂ SO ₄ CONCENTRATION AND LEACHING TIME ON THE REE LEACHING AT 50°C; B) EFFECT OF H ₂ SO ₄ CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE REE LEACHING AFTER 1.5 H; C) EFFECT OF LEACHING TIME AND TEMPERATURE ON THE REE LEACHING USING 0.4 M H ₂ SO ₄	61
FIGURE 2-3	EFFECT OF PARAMETERS ON THE LEACHING OF CU. A) EFFECT OF H ₂ SO ₄ CONCENTRATION AND H ₂ O ₂ CONCENTRATION ON THE CU LEACHING AFTER 180 MIN AND AT 50°C; B) EFFECT OF H ₂ SO ₄ CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE CU LEACHING AFTER 180 MIN AND USING 44.5 G H ₂ O ₂ /L; C) EFFECT OF H ₂ O ₂ CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE CU LEACHING AFTER 180 MIN AND USING 1.5 M H ₂ SO ₄	63
FIGURE 2-4	EFFECT OF PARAMETERS ON THE LEACHING OF AU; A) EFFECT OF CS(NH ₂) ₂ CONCENTRATION AND FERRIC SULFATE CONCENTRATION ON THE AU LEACHING AFTER 120 MIN AND AT 40°C; B) EFFECT OF CS(NH ₂) ₂ CONCENTRATION AND TEMPERATURE ON THE AU LEACHING AFTER 120 MIN AND USING 6 G Fe(III)/L; C) EFFECT OF FERRIC SULFATE CONCENTRATION AND TEMPERATURE IN THE AU LEACHING AFTER 120 MIN AND USING 30 G CS(NH ₂) ₂ /L	65
FIGURE 2-5	RELATIONSHIP BETWEEN THE OBTAINED VALUES AND THE PREDICTED VALUES ACCORDING TO THE MATHEMATICAL MODEL ESTABLISHED FOR THE SUM OF REE (A), CU (B), AND AU (C)	67
FIGURE 2-6	KINETICS OF REE SOLUBILIZATION FROM SMARTPHONE PCB. OPERATING CONDITIONS: PD = 100 G/L, 0.2 M H ₂ SO ₄ , T = 20°C, 225 RPM.....	70
FIGURE 2-7	KINETICS OF CU, AG AND AU SOLUBILIZATION FROM SMARTPHONE PCBs. OPERATING CONDITIONS: CU LEACHING (PD = 100 G/L, 1 M H ₂ SO ₄ , 67 G H ₂ O ₂ /L, T = 80°C, T = 180 MIN, 225 RPM); AG AND AU LEACHING (PD = 100 G/L, 0.1 M H ₂ SO ₄ , 42 G CS(NH ₂) ₂ /L, 9.0 G Fe ₂ (SO ₄) ₃ /L, T = 20°C, T = 120 MIN, 225 RPM)	72
FIGURE 2-8	OVERALL METAL LEACHING PROCESS	73
FIGURE 3-1	DETAILED FLOWSHEET OF THE HYDROMETALLURGICAL PROCESS FOR PROCESSING PRINTED CIRCUIT BOARD ASSEMBLY POWDERS	88
FIGURE 3-2	VIEW OF THE COPPER ELECTRODEPOSITION SYSTEM.....	92
FIGURE 3-3	COPPER ELECTRODEPOSITION KINETICS IN SYNTHETIC SOLUTION (CURRENT DENSITY: 273 A/m ² , PH = 3, AMBIENT TEMPERATURE)	102
FIGURE 3-4	ENERGY CONSUMPTION CORRESPOND WITH KINETIC OF COPPER ELECTRODEPOSITION (CURRENT INTENSITY = 270 A/m ²) IN PCB SOLUTION.....	103
FIGURE 3-5	SILVER CEMENTATION USING COPPER POWDER.....	106
FIGURE 3-6	GOLD CEMENTATION USING ZINC POWDER	107
FIGURE 4-1	FLOWSHEET OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO	118

FIGURE 4-2	SENSITIVITY ANALYSIS OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO BASED ON (A) NPV AND (B) IRR	140
FIGURE 5-1	ANALYSE GRANULOMETRIQUE DE LA POUDRE D'ACI	144
FIGURE 5-2	ÉLECTRODEPOSITION AVEC 2 CATHODES: 3 A; 2 H ; PH (FINAL): 0,91 ; 27°C.....	153
FIGURE 5-3	PRÉCIPITATION DU NICKEL AU NAOH : T AMBIANTE, 200 RPM, 60 MIN	154
FIGURE 5-4	PURIFICATION AVEC 12% CYANEX 272 ET 10,2% D2EHPA : O/A : 1/1, 60°C, 15 MIN.....	155
FIGURE 7-1	PROCESSING STEPS FOR END-OF-LIFE SMARTPHONES.....	186
FIGURE 7-2	OVERALL PROCESS FOR THE RECOVERY OF METALS OF INTEREST FROM USED SMARTPHONES	188
FIGURE 7-3	EFFECT OF TEMPERATURE AND HYDROGEN PEROXYDE ON THE LEACHING OF COPPER AND NICKEL	189

LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1	MODÈLES DE PRODUCTION DES DE DANS LE MONDE EN 2019	2
TABLEAU 1.2	VALEUR SUR LE MARCHÉ DES DIFFÉRENTS MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES DE.....	3
TABLEAU 1.3	COMPOSITION DE TÉLÉPHONES PORTABLES	8
TABLEAU 1.4	QUANTITÉS POTENTIELLES DE MC IMPORTANTS DANS LES TÉLÉPHONES INTELLIGENTS EN 2010	8
TABLEAU 1.5	RÉSUMÉ DES CONCENTRATIONS EN MÉTAUX (% EN POIDS) DANS LES ACI.....	9
TABLEAU 1.6	TENEURS EN MÉTAUX DANS LES MINÉRAIS PRIMAIRES ET ACI	10
TABLEAU 1.7	VALEUR DE MARCHÉ DES ASSEMBLAGES DE CIRCUITS IMPRIMÉS	11
TABLEAU 1.8	PROCÉDÉS PYROMÉTALLURGIQUES DE RÉCUPÉRATION DES MÉTAUX DES DEEE	16
TABLEAU 1.9	ÉTUDES PORTANT SUR LA BIOLIXIVIATION DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES DE.....	19
TABLEAU 1.10	MÉTHODES PHYSIQUES DE SÉPARATION DES MÉTAUX DES DEEE	22
TABLEAU 1.11	LIXIVIATION ACIDE DES MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES ACI DE TC	26
TABLEAU 1.12	STRUCTURES CHIMIQUES DE QUELQUES ACIDES ORGANIQUES	27
TABLEAU 1.13	LIXIVIATION AVEC LE THIOSULFATE DES MÉTAUX PRÉCIEUX DES ACI DE TC	31
TABLEAU 1.14	LIXIVIATION A LA THIOURÉE DES MÉTAUX PRÉCIEUX DES ACI DE TC	32
TABLEAU 1.15	EXTRACTION PAR SOLVANT DE MÉTAUX PRÉSENTS DANS LES ACI	37
TABLEAU 2.1	ACTUAL AND CODED LEVELS FOR THE BOX-BEHNKEN DESIGNS	51
TABLEAU 2.2	METALS AND REE CONTENT (% WT) IN SMARTPHONE PCB POWDER	53
TABLEAU 2.3	ANOVA RESULTS OBTAINED FROM THE EVALUATION OF PARAMETERS ON THE LEACHING OF RARE EARTHS, COPPER AND GOLD FROM SMARTPHONE PCBs	58
TABLEAU 2.4	ADEQUACY OF MATHEMATICAL MODELS ESTABLISHED FOR THE LEACHING OF DYSPROSIUM, NEODYMIUM, PRASEODYMIUM, COPPER, AND GOLD.....	59
TABLEAU 2.5	SOLUTIONS SUGGESTED BY DESIGN-EXPERT 13.0 SOFTWARE FOR OPTIMIZATION OF DIFFERENT ELEMENT SOLUBILIZATION FROM PCB AND COMPARISON BETWEEN PREDICTED RESULTS OF THE MODEL (BBD) AND EXPERIMENTAL RESULTS	69
TABLEAU 2.6	RARE EARTH ELEMENTS, BASE METALS, AND PRECIOUS METALS CONCENTRATIONS AND SOLUBILIZATION YIELDS AFTER THE SELECTIVE LEACHING STEPS UNDER OPTIMAL CONDITIONS..	75
TABLEAU 3.1	LEACHATE OF THE VARIOUS METALS CONTAINED IN THE PRINTED CIRCUIT ASSEMBLIES OF USED MOBILE PHONES	95
TABLEAU 3.2	REE AND METAL REMOVAL DURING PRECIPITATION USING OXALIC ACID	98
TABLEAU 3.3	COMPOSITION OF THE REO CONCENTRATE OBTAINED AFTER 4 H OF CALCINATION AT 800°C	99
TABLEAU 3.4	MASS BALANCE OF REE RECOVERY FOR THE TREATMENT OF ONE KG OF PCBs POWDER FROM END-OF-LIFE SMARTPHONES (G)	100
TABLEAU 3.5	SOLVENT EXTRACTION OF COPPER AT DIFFERENT CONDITIONS	100
TABLEAU 3.6	COMPOSITION OF THE CU LEACHATE BEFORE AND AFTER SOLVENT EXTRACTION USING LIX-84I	101

TABLEAU 3.7	COMPOSITION OF THE NI LEACHATE BEFORE AND AFTER SOLVENT EXTRACTION USING D2EHPA AND OXALATE PRECIPITATION	105
TABLEAU 4.1	CAPITAL INVESTMENT ESTIMATE SUMMARY OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO	122
TABLEAU 4.2	PLANT PROPERTIES AND FINANCING PARAMETERS OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO	124
TABLEAU 4.3	OPERATING PROCESS PARAMETERS USED FOR THE TECHNO-ECONOMIC EVALUATION OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO	125
TABLEAU 4.4	MASS BALANCE (MG) OF THE INITIAL ELECTRONIC WASTE AND FINAL TREATMENT PRODUCTS.....	129
TABLEAU 4.5	MASS BALANCE (MG) OF DIFFERENT AQUEOUS FRACTIONS DURING THE TREATMENT OF ELECTRONIC WASTE.....	130
TABLEAU 4.6	MASS BALANCE OF THE SOLIDS OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO.....	132
TABLEAU 4.7	ESTIMATED SUMMARY OF THE ANNUAL OPERATING COSTS OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO.....	135
TABLEAU 4.8	REVENUES FROM THE EXPLOITATION OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO.....	137
TABLEAU 4.9	EXECUTIVE SUMMARY OF TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS OF THE ELECTRONIC WASTE TREATMENT SCENARIO	137
TABLEAU 5.1	RÉPARTITION MASSIQUE (%) DES DIFFÉRENTES COMPOSANTES DES APPAREILS	143
TABLEAU 5.2	PERTE AU FEU DES ÉCHANTILLONS	145
TABLEAU 5.3	TENEURS EN MÉTAUX DANS LES ACI APRÈS SÉPARATION PAR FLOTTATION.....	145
TABLEAU 5.4	TENEURS EN MÉTAUX DES ACI APRES SÉPARATION MAGNÉTIQUE	146
TABLEAU 5.5	COMPOSITION (MG/KG) DES TÉLÉPHONES ET TABLETTES ($N = 3$)	147
TABLEAU 5.6	ESSAIS DE PRÉCIPITATION DES ETR.....	151
TABLEAU 5.7	CÉMENTATION DE L'OR	156
TABLEAU 5.8	CÉMENTATION DE L'ARGENT.....	157
TABLEAU 7.1	COMPOSITION OF METALS IN POWDER SAMPLE	187
TABLEAU 7.2	LIXIVIATIONS DES ETR ET MÉTAUX DE BASE DES ACI DE TABLETTES.....	191

LISTE DES ÉQUATIONS

ÉQUATION 1.1	$\text{Cu} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe}^{2+} + 3\text{SO}_4^{2-}$	17
ÉQUATION 1.2	$2\text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{FeSO}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Bactéries}} 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	17
ÉQUATION 1.3	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{ZnSO}_4 + \text{H}_{2(\text{g})}$	24
ÉQUATION 1.4	$\text{Cu} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{H}_{2(\text{g})}$	24
ÉQUATION 1.5	$\text{Li}_2\text{CoMn}_3\text{O}_8(\text{s}) + 10\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + 10\text{H}_2\text{O}_{2(\text{aq})} \rightarrow 2\text{Li}(\text{CH}_3\text{COO})_{(\text{aq})} + \text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_{2(\text{aq})} + 3\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_{2(\text{aq})} + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$	28
ÉQUATION 1.6	$2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{AuCl}_4^-$	28
ÉQUATION 1.7	$4\text{Au} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$	29
ÉQUATION 1.8	$4\text{Ag} + 8\text{CN}^- + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$	29
ÉQUATION 1.9	$2\text{Pt} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4] + 4\text{NaOH}$	29
ÉQUATION 1.10	$2\text{Pd} + 8\text{NaCN} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4] + 4\text{NaOH}$	29
ÉQUATION 1.11	$4\text{Rh} + 24\text{NaCN} + 3\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{CN})_6] + 12\text{NaOH}$	29
ÉQUATION 1.12	$\text{Au} + 3\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} \rightarrow \text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + 4\text{NH}_3^+ + \text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	29
ÉQUATION 1.13	$2\text{Au} + 4\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 2\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+ + 2\text{Fe}^{2+}$	30
ÉQUATION 1.14	$\text{M}^{2+} + 2(\text{OH})^- \rightarrow \text{M}(\text{OH})_{2(\text{s})}$	33
ÉQUATION 1.15	$\text{Zn} + 4\text{CN}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{CN})_4^{2-} + 2\text{e}^-$	35
ÉQUATION 1.16	$\text{M}(\text{CN})_x^- + x\text{e}^- \rightarrow \text{M} + x\text{CN}^-$	35
ÉQUATION 1.17	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$; $E^\circ = -0,250 \text{ V}$	35
ÉQUATION 1.18	$2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; $E^\circ = 0,000 \text{ V}$	35
ÉQUATION 1.19	$6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ + 4\text{e}^-$; $E^\circ = 1,229 \text{ V}$	36
ÉQUATION 2.1	$2\text{REE} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{REE}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_{2(\text{g})}$	45
ÉQUATION 2.2	$\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	46
ÉQUATION 2.3	$\text{Au} + 2\text{CS}(\text{NH}_2)_2 + \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+ + \text{Fe}^{2+}$	47
ÉQUATION 2.4	$N = 2K(K-1) + \text{Co}$	49
ÉQUATION 2.5	Leaching of Dy(mg/L)= $33.98^* + 0.99^*B_1 + 1.32^*C_1 - 2.33^*A_1B_1 - 1.02^*B_1^2 + 1.61^*C_1^2$	56
ÉQUATION 2.6	Leaching of Nd(mg/L)= $848.67 + 19.48^*B_1 + 18.18^*C_1 - 62.43^*A_1B_1 - 23.94^*B_1^2 + 38.13^*C_1^2$	56
ÉQUATION 2.7	Leaching of Pr(mg/L)= $187.51 + 4.02^*B_1 + 3.41^*C_1 - 13.67^*A_1^*B_1 - 3.75^*B_1^2 + 9.38^*C_1^2$	56
ÉQUATION 2.8	Leaching of Cu(mg/L)= $28330.58 + 4122.43^*B_2 + 4054.15^*C_2 - 3204.67^*A_2^*B_2$	56
ÉQUATION 2.9	Leaching of Au(mg/L)= $84.17 + 10.93^*A_3 + 20.52^*B_3 - 11.19^*B_3^2$	56
ÉQUATION 3.1	$2\text{REE} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{REE}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_{2(\text{g})}$	89
ÉQUATION 3.2	$\text{Cu}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	89
ÉQUATION 3.3	$2\text{Ag}^0 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	90

ÉQUATION 3.4	$Au + 2CS(NH_2)_2 + Fe^{3+} \rightarrow Au(CS(NH_2)_2)_2^+ + Fe^{2+}$	90
ÉQUATION 3.5	$2Re(SO_4)_2^- + 3(HC_2O_4^-) + H^+ \rightarrow Re_2(C_2O_4)_3 + 4HSO_4^-$	90
ÉQUATION 3.6	$[2RH]_{org} + [CuSO_4]_{aq} \leftrightarrow [R_2Cu]_{org} + [2H^+ + SO_4^{2-}]_{aq}$	91
ÉQUATION 3.7	$Ni^{2+} + 3C_2O_4^{2-} \leftrightarrow NiC_2O_4 \cdot 2H_2O_{(s)} + 2C_2O_4^{2-}$	93
ÉQUATION 3.8	$2Ag^+_{(aq)} + Me^o_{(s)} \rightarrow 2Ag^o_{(s)} + Me^{2+}_{(aq)}$	93
ÉQUATION 4.1	$TCI = DFC + W + S$	120
ÉQUATION 4.2	$DFC = TPC + CFC$	121
ÉQUATION 4.3	$TPC = TPDC + TPIC$	121
ÉQUATION 7.1	Leaching of REE(mg/L)= $1070 + 24.5*B_1 + 22.9*C_1 - 78.4*A_1*B_1 - 28.7*B_1^2 + 49.1*C_1^2$	188
ÉQUATION 7.2	Leaching of Cu&Ni(mg/L)= $29666 + 3970*B_2 + 4361*C_2 - 572*A_2*B_2 - 1978*A_2*C_2 - 2687*B_2*C_2$	188

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AAS	Spectroscopie d'absorption atomique
ACI	Assemblages de circuits imprimés
ACTS	Association canadienne des télécommunications sans fil
ANOVA	<i>Analysis of variance</i>
ARPE	Association pour le recyclage des produits électroniques
CO	Monoxyde de carbone
CA	Canada
CRT	Téléviseurs à écrans cathodiques
Cyanex 272	Acide bis(2,4,4-triméthylpentyl)phosphinique
D2EHPA	Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
DE	Déchets électroniques
DEEE	Déchets électriques et électroniques
EDTA	Acide éthylène diamine tétra acétique
EEE	Équipements électriques et électroniques
ETR	Éléments de terres rares
EU	États-Unis
G8	Groupe des Huit
HDD	Disques durs traditionnels
ITO	Oxyde d'indium-étain
IUT	Union internationale des télécommunications
LCD	Écrans à cristaux liquides
LED	Écrans à diodes électroluminescentes
LIB	Batteries à ions lithium
LIX-84I	2-hydroxy-5-nonylacetophenoneoxime
LME	<i>London Metal Exchange</i>
MC	Métaux critiques
NSES	<i>National Strategy for Electronics Stewardship</i>
NTA	Acide nitrilotriacétique
OBJ	Objectif
ONU	Organisation des Nations-Unis
PIFVU	Produits électroniques en fin de vie utile
PV	Panneaux solaires photovoltaïques
RPEC	Organisme canadien de recyclage des produits électroniques
SSD	Solid-State Drive (disque dur électronique)
TC	Téléphones cellulaires
TE	Tablettes électroniques
TIC	Technologies de l'information et de la communication
UE	Union Européenne
US	United States (États-Unis)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i>
3R	Réduire, Réutiliser et Recycler

1 INTRODUCTION

Les déchets électroniques (DE) sont considérés, depuis le milieu des années 90, comme la composante à la croissance la plus rapide de flux de déchets solides (Ogunseitan *et al.*, 2009). Cette croissance d'un taux annuel de 3% à 5% est due à la digitalisation des sociétés grâce aux avancées technologiques révolutionnaires et à la prise de conscience sur les effets des changements climatiques (Sundar *et al.*, 2023). Baldé *et al.* (2024) diront que le monde connaît une électronisation importante, y compris une transformation numérique, avec des technologies qui modifient profondément notre façon de vivre, de travailler, d'apprendre, de socialiser et de faire des affaires. Le volume des déchets électroniques a connu une hausse de 21% entre 2015 et 2019 atteignant 53,6 millions de tonnes métriques (Mt) (Oke & Potgieter, 2024). Ainsi avec une augmentation des équipements électriques et électroniques (EEE) de 2,5 Mt chaque année, la production mondiale des DE devrait atteindre 74,7 Mt d'ici à 2030 (Habib *et al.*, 2023). Au Canada, avec une croissance annuelle moyenne de 0,5%, ils devraient atteindre 1,2 Mt d'ici 2030 (Habib *et al.*, 2023).

Toutefois seuls 17,4% de ces déchets, dont moins de 20% au Canada, ont fait l'objet de collecte et de recyclage formel. En effet 83% du total des déchets électroniques produits en 2019 n'a pas été documenté laissant croire qu'ils ont été brûlés ouvertement ou éliminés illégalement (Forti *et al.*, 2020). Baldé *et al.* (2024) ajoutent que l'augmentation de la production des DE dépasse de près de 5 fois l'augmentation du recyclage formel. Par ailleurs en 2023, 14 Mt de DE ont été jetés de manière inappropriée dans les poubelles résiduelles. Rautela *et al.* (2021) ajoutent que près de 82,6% des déchets électroniques mondiaux sont recyclés de manière informelle dans des secteurs non organisés, en témoigne le [Tableau 1.1](#) ci-dessous. Le reste (partie non recyclée) est envoyé dans des sites d'enfouissement ou transporté illégalement vers des pays (Afrique, Asie) où la réglementation en matière d'environnement est moins stricte (Sundar *et al.*, 2023). Deng *et al.* (2006) confirment que plus d'un million de tonnes de déchets électroniques en provenance des États-Unis, d'Europe et d'autres régions du monde affluent chaque année en Chine. D'autres études appuient que jusqu'à 80% des déchets électriques et électroniques (DEEE) produits dans le monde sont mis en décharge ou recyclés au Nigeria, au Ghana, en Chine, en Inde, au Pakistan et au Viêtnam (Awasthi *et al.*, 2017). De ce fait la gestion des DE est devenue l'un des défis les plus importants dans le monde entier (Kaya, 2016). Leurs accumulations ou éliminations inappropriées peuvent avoir des effets toxiques sur l'environnement et la santé humaine (Baniasadi *et al.*, 2019; Sundar *et al.*, 2023).

Tableau 1.1 Modèles de production des DE dans le monde en 2019

N°	Région	EEE sur le marché		DE générés		DE officiellement collectés (Mt)	Taux de collecte des DE (%)
		(Mt)	(kg/pers)	(Mt)	(kg/pers)		
1	Afrique	4,4	3,8	2,9	2,5	0,03	0,9
2	Asie	42,1	9,5	24,9	5,6	2,9	11,7
3	Europe	13,6	18,4	12,0	16,2	5,1	42,5
4	Amériques	16,2	16,5	13,1	13,3	1,2	9,4
5	Océanie	0,8	19,7	0,7	16,1	0,06	8,8
6	Mondial	77,1	-	53,6	7,3	9,3	17,4

Source : [Forti et al. \(2020\)](#).

En effet, les DE sont constitués de plus de 100 composés « dangereux » ou « non dangereux » comme les matériaux organiques (fibres de verre, retardateurs de flamme, polymères), des matériaux non organiques (métaux ferreux et non ferreux) et des céramiques ([Kaya, 2016](#); [Oke & Potgieter, 2024](#)). Plusieurs études ont révélé la présence de contaminants provenant des DE, dans les acides gras des travailleurs, y compris des femmes et des enfants, entraînant ainsi des complications pour la santé tels que le risque de cancer, des dommages à l'ADN, etc. ([Dutta et al., 2023](#); [Rautela et al., 2021](#)). Il a été également notifié la présence de métaux toxiques ayant entraîné la contamination des ressources en eau et de l'air en Chine ([Wong et al., 2007](#)). Des concentrations (en ng.m⁻³) de Cr, Cu et Zn 4 à 33 fois plus élevées, dans l'air, que dans d'autres pays asiatiques ([Deng et al., 2006](#)) ont été trouvées à Guiyu (site de recyclage). [Masud et al. \(2019\)](#) ont montré que lorsque les DE sont brûlés, ils émettent des gaz mortels tels que le dioxyde de carbone et le dioxyde de soufre provoquant l'appauvrissement de la couche d'ozone. Cela entraîne à la fois un réchauffement de la planète et des maladies de la peau.

Si les déchets électroniques représentent une menace environnementale et sanitaire, ils constituent également une opportunité en tant que mine urbaine. De fait la production de nouveaux EEE et la transition énergétique nécessitent de grandes quantités de métaux précieux (Ag, Au, Pd, Pt), de métaux stratégiques (Co, In, Li, Mo, Sn), de métaux de base (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) et d'éléments de terres rares (ETR – lanthanides en plus du Sc et Y), dont les réserves planétaires et la disponibilité sur les marchés internationaux sont limitées ([Lisinska et al., 2018](#); [Suckling & Lee, 2015](#)). D'autre part, la baisse de la qualité des sources de minerais est devenue une entrave à la demande croissante de métaux ([Roy et al., 2022](#)). Ainsi, il devient impératif de trouver des sources alternatives et ces nouvelles mines urbaines constituent une

aubaine ([Vats & Singh, 2015](#)) tel que présenté au [Tableau 1.2](#). Dans cette lancée, plusieurs études ont suggéré que la mise en œuvre de l'économie circulaire peut générer environ 50 000 emplois supplémentaires au Royaume-Uni et environ 54 000 emplois supplémentaires aux Pays-Bas ([Park et al., 2010](#); [Rizos et al., 2015](#)).

Tableau 1.2 Valeur sur le marché des différents métaux présents dans les DE

Métal	Quantité présente dans les DE (Kt)	Valeur potentielle (M\$US)
Or	0,2	9 481
Palladium	0,1	3 532
Argent	1,2	579
Cuivre	1 808	10 960
Aluminium	3 046	6 061
Indium	0,2	17
Antimoine	76	644
Cobalt	13	1 036
Fer	20 466	24 645
Total		57 464

Source : [Van Yken et al. \(2021\)](#).

La valeur des métaux contenus dans les DE produits en 2019 seulement, dans le monde, était d'environ 57 milliards de dollars américains ([Dutta et al., 2023](#)). En outre l'ensemble des déchets électroniques dans le monde contenait 31 milliards de kg de métaux, dont 12 millions de kg d'éléments de terres rares, en 2022 ([Baldé et al., 2024](#)). Selon [PHA \(2006\)](#), la valeur en métal perdue dans les 180 kt/an de DE canadiens peut être estimée à plus de 550 M\$CA.

Par ailleurs, des données de la littérature indiquent que la production secondaire de métaux, tels le zinc et le cuivre, est plus avantageuse car les déchets électriques et électroniques contiennent 13 à 26 fois de teneurs en cuivre (Cu) et 35 à 50 fois de teneurs en or (Au) supérieures aux minerais respectifs ([Adetunji et al., 2023](#); [Cui & Zhang, 2008](#)). [Dodbiba et al. \(2012\)](#) ont estimé qu'environ 70% de l'indium, de nos jours, est généralement récupéré à partir de déchets d'oxyde d'indium-étain (ITO). Plus de 90% des DEEE peuvent être recyclés et régénérés pour être réutilisés dans de nouveaux appareils électroniques ([Afroz et al., 2013](#)). Il y va de même pour les terres rares, éléments dont l'impact géopolitique est devenu comparable à celui du pétrole et dont

la production à partir des minerais peut engendrer la libération d'éléments radioactifs tels l'uranium et le thorium.

1.1 Revue de littérature

1.1.1 Généralités sur les déchets électriques et électroniques

Les déchets électroniques (DE) font référence aux appareils électroniques mis au rebut sans intention de réutilisation (par exemple, les ordinateurs et les téléphones portables), tandis que les déchets électriques et électroniques (DEEE) comprennent en plus les appareils non électroniques (par exemple les réfrigérateurs, les climatiseurs, les machines à laver) ([Baldé et al., 2017](#); [Chauhan et al., 2018](#)). La commission de l'environnement, de l'agriculture et des questions territoriales du Canada définit l'expression « déchets électroniques » comme désignant les produits électroniques à la fin de leur durée de vie utile : ordinateurs, téléviseurs, magnétoscopes, appareils stéréo, photocopieuses, téléphones portables, panneaux solaires, fax, etc. Les DE sont classés en plusieurs catégories dont :

- Les ordinateurs portables à écrans à cristaux liquides (LCD) et à écrans à diodes électroluminescentes (LED) ;
- Les téléviseurs à écrans cathodiques (CRT), LCD et LED ;
- Les moniteurs CRT, LCD, LED ;
- Les téléphones cellulaires et intelligents ;
- Les panneaux solaires photovoltaïques (PV) ;
- Les disques durs traditionnels (HDD) et de type Solid-State Drive (SSD) ;
- Les tablettes électroniques.

Près de 53,6 Mt de DE ont été produites en 2019. En effet la production de déchets électroniques par habitant est passée de 8,3 kg en 2000 à 25,3 kg en 2020 et devrait atteindre 31,5 kg en 2030 ([Dutta et al., 2023](#)). D'autres études appuient que les déchets électroniques augmentent à un rythme alarmant de près de 2 millions de tonnes par an ([ITU & UNITAR, 2024](#)). Des déchets électroniques produits, les petits équipements informatiques et de télécommunications constituent 14% de la masse. Ceux-ci étaient chiffrés à 4,6 milliards de kg en 2022 ([Baldé et al., 2024](#)). Environ 100 millions de téléphones cellulaires sont jetés chaque année dans le monde ([Cui & Forssberg, 2003](#)). [Guo and Yan \(2017\)](#) ont projeté à 938 millions les unités de téléphones

qui seront obsolètes en 2025. De ceci résulte la production annuelle de 10 millions de kilogrammes de déchets de téléphones portables (Yamane *et al.*, 2011). Parallèlement Huang *et al.* (2009) ont estimé que la valeur de la fabrication des assemblages de circuits imprimés s'élève à plus de 10,83 milliards. Les raisons gîtent dans la course effrénée vers de nouvelles technologies et le cycle de vie de plus en plus court, rendant rapidement obsolètes les équipements (Namias, 2013; Paiano *et al.*, 2013). En effet la durée de vie moyenne d'un téléphone cellulaire est d'à peine 18 mois (Rahmani *et al.*, 2014). Des catégories de DE, Cucchiella *et al.* (2015) ont montré que les téléphones cellulaires intelligents et les tablettes électroniques font partie des catégories les plus précieuses en raison de la présence dans ce type de déchets d'une plus grande concentration de métaux précieux et critiques. Ainsi 1 250 t de cuivre (Cu), 13 t d'argent (Ag), 3 t d'or (Au) et 2 t de palladium (Pd), représentant une valeur marchande de 105 millions de dollars (US\$), seraient récupérées si tous les téléphones portables mis au rebut, en 2008, en Chine étaient recyclés (Jinglei *et al.*, 2010). Les déchets de téléphones cellulaires intelligents et tablettes électroniques peuvent être considérés, dès lors, comme une source importante pour l'atténuation de l'extraction des métaux précieux et la récupération de certains métaux précieux, tels que l'or et l'argent, ce qui peut présenter une double valeur à la fois pour la protection de l'environnement et la conservation des ressources (Clarke *et al.*, 2019).

1.1.2 Évolution du marché des téléphones cellulaires, intelligents et des tablettes électroniques

Le développement rapide de l'infrastructure réseau et la popularité croissante du téléphone intelligent ont permis au téléphone mobile de dépasser son rôle de base de communication et d'entrer progressivement dans tous les aspects de la vie. Selon l'IUT, à la fin 2014, il y avait 7 milliards d'abonnements souscrits à une ligne de téléphone portable dans le monde contre 738 millions en 2000, soit un taux de pénétration de 96%. D'après Statista (2021), environ 1,52 milliards d'unités de téléphones intelligents ont été vendus dans le monde en 2019. Guo and Yan (2017) projettent à plus de 1,64 milliard d'unités le nombre de téléphones cellulaires en 2025. Tel que présenté dans la Figure 1-1, la vente annuelle des téléphones cellulaires est d'environ un milliard et demi depuis près de 10 ans et cela, avec une durée de vie d'environ douze (12) mois (Namias, 2013; Paiano *et al.*, 2013), va entraîner une production pléthorique d'appareils obsolètes. La quantité de téléphones cellulaires obsolètes a atteint 781 millions d'unités en 2015 et on estime qu'elle passera à 937 millions en 2025 (Wang *et al.*, 2021). Zeng *et al.* (2018) surenchérissent qu'au cours des deux dernières décennies, les téléphones cellulaires obsolètes

sont devenus l'un des déchets électroniques dont la croissance est la plus rapide en raison de l'augmentation exponentielle du nombre d'abonnés à la téléphonie cellulaire.

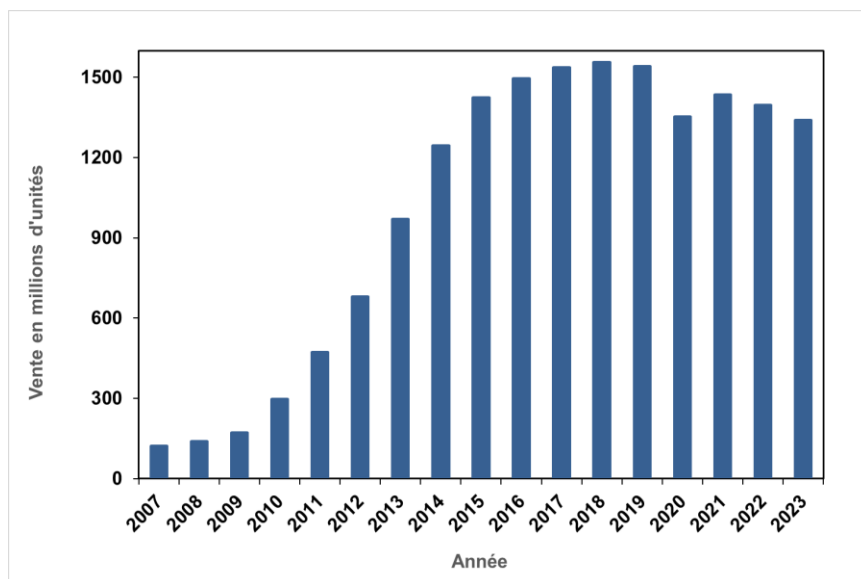


Figure 1-1 Nombre de téléphones intelligents vendus dans le monde entre 2007 et 2023 (source : [Statista, 2024](#))

La taille du marché des tablettes devrait également augmenter entre 2023 et 2028 dans le monde à l'instar des projections faites sur les utilisateurs de ces équipements au Canada ([Figure 1-2](#)).

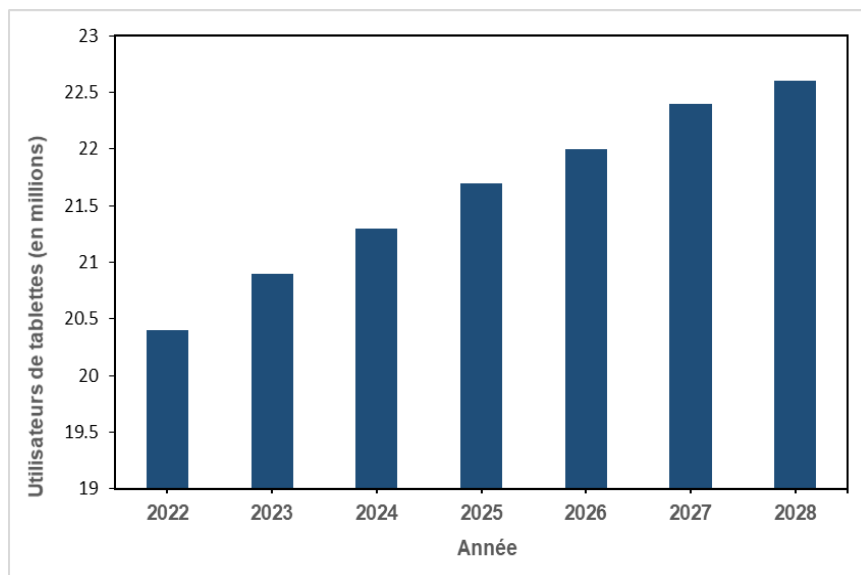


Figure 1-2 Utilisateurs de tablettes (source : [Emarketer Forecast, mars 2024](#))

Il est à noter que la fabrication des tablettes et des téléphones entraîne une consommation accélérée de ressources en raison de la teneur élevée en métaux rares et précieux dans ces appareils et l'impact environnemental des équipements désuets sera accru ([Jing-Ying et al., 2012](#)).

1.1.3 Composition des téléphones cellulaires et des tablettes électroniques

Les téléphones cellulaires et les tablettes possèdent des compositions en métaux similaires. Les écrans LCD sont constitués essentiellement d'oxyde d'indium-étain (ITO) tandis que les batteries sont composées de dioxyde de cobalt et de lithium (LiCoO_2). Plusieurs métaux constituent les assemblages de circuits imprimés (Cu, Sn, Ni, Co, Au, Pd, etc.). Ainsi la production d'un téléphone intelligent, en particulier, nécessite presque toute la gamme des métaux rares courants ([Tableau 1.3](#)): lithium, indium, étain, argent, cuivre, gallium, germanium, tantale, néodyme, béryllium, zirconium, or et palladium ([Bâle, 2012](#); [Buchert et al., 2012](#) ; [Sun et al., 2016](#)).

Tableau 1.3 Composition de téléphones portables

Composants	Teneur (%)
Plastiques	40
Verre et céramique	20
Cuivre et ses hydroxydes	10
Hydroxyde de potassium	5
Cobalt	5
Lithium	4
Carbone	4
Aluminium	3
Acier, métaux ferreux	3
Étain	1
Constituants mineurs (Br, Cd, Cr, Pb, Mn, Ag, Ta, Ti, W, Zn)	< 1
Micro-constituants (Sb, As, Ba, Be, Bi, Ca, F, Ga, Au, Mg, Pd, Ru, Sr, S, Y, Zr)	< 0,1

Source : [Bâle \(2012\)](#).

Les métaux sont repartis dans les différentes composantes des téléphones cellulaires ([Tableau 1.4](#)). La majorité d'entre eux, notamment les métaux précieux et les métaux critiques (MC), est concentrée dans les assemblages de circuits imprimés (ACI) ([Tableau 1.5](#)) qui sont les éléments essentiels des DEEE en fin de vie ([Cui & Anderson, 2016](#)).

Tableau 1.4 Quantités potentielles de MC importants dans les téléphones intelligents en 2010

Métal	Métal par téléphones intelligents (g)	Potentiel en métaux des téléphones intelligents vendus en Allemagne en 2010 en (kg)	Composants
Cobalt	6,300	48 500	Batterie
Argent	0,305	2 350	ACI
Or	0,030	230	ACI
Palladium	0,011	85	ACI
Néodyme	0,050	385	Haut-parleur aimant
Praséodyme	0,010	77	Haut-parleur aimant

Source : [Buchert et al. \(2012\)](#).

Les déchets électroniques, selon le [Tableau 1.6](#), contiennent des métaux de base et des métaux précieux en quantité plus importante que dans leurs minerais respectifs ([Coalition, 2014](#)). De plus, [Coalition \(2014\)](#) a fait une estimation de la quantité des divers métaux qui peut être récupérée en recyclant 1 million de téléphones portables. Il ressort que la quantité de coulée de mine qui doit être traitée pour obtenir la même quantité de métaux est 10 à 160 fois plus élevée que celle des téléphones portables usagés ([Kumar et al., 2017](#)).

Dans les déchets de téléphones cellulaires et de tablettes, les assemblages de circuits imprimés (ACI) ont attiré particulièrement l'attention du monde entier ces dernières années ([Wang et al., 2021](#)). Chaque année, 0,5 Mt d'ACI sont produites, et la production mondiale des ACI augmente de 4% en moyenne ([Adetunji et al., 2023](#)). Aussi, les ACI ont été identifiés comme l'une des sources les plus importantes de matériaux recyclables dans les déchets électroniques en raison de leur teneur élevée en métal ([Tableau 1.5](#)), représentant 4 à 7% du total des déchets électroniques ([Awasthi et al., 2017](#)). Par ailleurs ils représentent environ 3% du total des DE produits dans le monde ([Dalrymple et al., 2007](#)), avec l'un des flux de déchets connaissant la croissance la plus rapide dans plusieurs pays en développement ([Li et al., 2023](#)). [Xia et al. \(2023\)](#) ajoutent que plus de 500 000 t d'ACI usagés sont produits chaque année en Chine, contenant environ 125 000 t de cuivre, 150 t d'argent et 50 t d'or. En outre la quantité de cuivre augmente dans les assemblages de circuits imprimés de téléphones ([Marques et al., 2013](#)).

Tableau 1.5 Résumé des concentrations en métaux (% en poids) dans les ACI

Métal	Park and Fray (2009)	Yang et al. (2009)	Guo et al. (2009)	Goosey and Kellner (2002)	Sum (1991)	Akcil et al. (2015)	Akcil et al. (2015)
Aluminium	5,0	-	4,7	-	-	0,26	0,16
Cuivre	16,0	25,06	26,8	16	20	34,49	20,19
Or	0,025	-	0,008	0,03	0,1	0,00	0,13
Fer	5,0	0,66	5,3	3	8	10,57	7,33
Plomb	2,0	0,80	-	-	2	1,87	5,53
Nickel	1,0	0,0024	0,47	2	2	2,63	0,43
Palladium	0,01	-	-	0,01	0,005	-	-
Argent	0,100	-	0,33	0,05	0,2	0,21	0,16
Étain	3,0	-	1,0	-	4	3,39	8,83
Zinc	1,0	0,04	1,5	-	1	5,92	4,48

Source : [Awasthi et al. \(2017\)](#).

La valeur métallique des ACI mis au rebut en Australie uniquement est estimée à 150 millions de dollars (\$US) par an (Golev *et al.*, 2019). Vats and Singh (2015) appuient que l'or est le métal le plus précieux dans les ACI usagés et sa teneur y est plusieurs fois supérieure à celle d'un minerai tel qu'illustré dans le [Tableau 1.6](#).

Tableau 1.6 Teneurs en métaux dans les minerais primaires et ACI

Eléments	Contenu (%)	Contenu (mg/kg)							
	Cu	Pd	Pb	Zn	Fe	Al	Ni	Ag	Au
Minerais primaires	19,7	64	684	554	194	82	61	<11	2-9
Particules métalliques des ACI	94,3	307	2 988	2 425	974	321	283	1000	250

Source : (Cayumil *et al.*, 2016; Szalatkiewicz, 2014; Zhang & Zhang, 2014).

Les ACI sont un mélange complexe de 500 à 1000 types différents de composants électroniques (Huang *et al.*, 2023). De façon spécifique, ils sont constitués de fractions métalliques (30-50%) et non métalliques (50-70%). La composante non métallique est constituée de fibres de verre représentant environ 65% de leur poids, de résines époxydes constituant 32% du poids, de quelques impuretés de cuivre d'environ 3% et de soudure (moins de 0.1%) (Oke & Potgieter, 2024; Yokoyama & Iji, 1997). L'objectif de cette fraction est de conférer aux ACI de la stabilité thermique ainsi que des propriétés isolantes efficaces à des températures élevées. En outre les plastiques contiennent des niveaux minimaux d'halogènes qui servent de retardateurs de flamme pour freiner la combustion. Li *et al.* (2023) renchérissent que les proportions métalliques et non métalliques peuvent varier en fonction du type de DEEE et de l'année de fabrication. Aussi les métaux existent sous forme de monomères (plusieurs monomères contenant du soufre tels que le thiol, le disulfure ect. ont une affinité avec les substrats en métaux précieux), d'oxydes/d'alliages et la concentration de ceux-ci et la forme sous laquelle ils sont présents dépendent de la fonction qu'ils remplissent. Par exemple le cuivre est principalement utilisé comme monomère pour la couche conductrice entre les résines et les structures en fibre de verre. De surcroît les téléphones cellulaires contiennent des concentrations plus élevées d'éléments de métaux précieux pour obtenir une meilleure conductivité (Faraji *et al.*, 2022).

De ce fait le recyclage des métaux contenus dans les ACI devient à la fois une nécessité stratégique pour sécuriser un approvisionnement sûr en ressources minérales ([Tableau 1.7](#)) et une nécessité écologique en raison de la présence de métaux lourds et de polymères nocifs.

Tableau 1.7 Valeur de marché des assemblages de circuits imprimés

Métal	Prix de marché (\$US/kg)	Composition moyenne (%)	Valeur de marché (\$US/t ACI)
Or	41 500	0,0191	7 927
Argent	540	0,0618	334
Palladium	32 500	0,0124	4 030
Cuivre	7	21,5	1 505
Étain	20	4,09	818
Fer	9,5	4,53	429
Plomb	2	2,77	55
Zinc	3	1,34	40
Nickel	11	0,85	94
Valeur totale du marché par tonne de circuits imprimés (USD)			15 231

Source : [Cui and Anderson \(2020\)](#).

Il existe plusieurs types d'ACI : simple face, double face, multicouche, rigide et flexible. Par contre, la plupart des appareils électroniques adoptent une structure multicouche en raison des avantages liés à la réduction de la taille des circuits imprimés.

1.1.4 Règlementations sur les téléphones cellulaires et les tablettes

Seulement 81 pays, soit 42% de tous les pays du monde, ont adopté des politiques en matière de déchets électroniques, couvrant 72% de la population mondiale ([Baldé et al., 2024](#)). De ce fait la problématique des déchets électriques réside dans une politique de gestion insuffisante dans de nombreux pays ([Ogunseitan et al., 2009](#)). En outre, la gestion des résidus TIC (Technologies de l'information et de la communication) en fin de vie dans le monde est très variée ([Ivisic, 2011](#)). Néanmoins il a été adopté plusieurs conventions dans le but de juguler cette problématique. En témoigne la convention de Bâle sur le contrôle des mouvements transfrontaliers de déchets dangereux et de leur élimination qui fournit des informations sur les meilleures méthodes de gestion des téléphones portables usagés et en fin de vie ([Bâle, 2012](#)). Aussi la Convention de Bamako ([l'Environnement, 1991](#)) interdit l'importation en Afrique ainsi que le déversement ou

l'incinération de déchets dangereux dans les océans et les eaux intérieures. Elle établit aussi le principe de précaution et prévoit une gestion saine de ces déchets sur le continent. En 2005, les pays du G8 ont également mis en place l'initiative « 3R » (Réduire, Réutiliser et Recycler) dont l'objectif est de changer les habitudes de production et de consommation afin de mettre en place un « cycle de matériaux solides ».

1.1.4.1 Union Européenne

La Directive 2012/19/UE du Parlement européen et le Conseil du 4 juillet 2012 relatif aux DEEE encadrent la gestion des déchets électriques dont les téléphones cellulaires, les téléphones intelligents et les tablettes. Les États membres sont tenus de prendre des mesures appropriées pour réduire au minimum l'élimination des déchets sous la forme de déchets municipaux non triés. D'autre part, les distributeurs, lorsqu'ils fournissent un nouveau produit, doivent faire en sorte que les déchets puissent leur être rapportés, au moins gratuitement et sur une base d'un pour un, pour autant que l'équipement soit de type équivalent et ait rempli les mêmes fonctions que l'équipement fourni. Déjà, les résultats du projet de lutte contre le commerce des DE financé par la Commission Européenne en 2017 recommandaient fortement aux membres de l'UE une gestion responsable des déchets électroniques aux niveaux local et global. En mars 2020 la commission de l'Union Européenne a publié son nouveau plan d'action en faveur de l'économie circulaire, encourageant l'utilisation durable des ressources, en particulier dans les secteurs du numérique, du textile et de la construction.

1.1.4.2 États-Unis

Aux Etats-Unis, 25 États ainsi que le district de Columbia ont mis en œuvre une législation établissant des programmes de recyclage des déchets électroniques. D'autres États ont également adopté des lois interdisant la mise en décharge et l'incinération des déchets électroniques et exigeant un traitement séparé. Bien que dans différents États américains, il ait été mis en œuvre plusieurs modèles de gestion des DE, le mode de financement demeure un point commun :

- La collecte et le recyclage sont de la responsabilité du producteur ;
- Le consommateur est contraint de payer à l'achat et selon la taille et le type de dispositif électronique une taxe anticipée de recyclage.

L'État de Californie, leader dans la législation sur les questions de recyclage des DE, a adopté *Electronic Waste Recycling Act*, la loi sur le recyclage engageant les détaillants/magasins à facturer 6 à 10 dollars tous consommateurs achetant des équipements électroniques tels les tubes cathodiques, les écrans à cristaux liquides ou plasma (Ivisic, 2011). En juillet 2011, le gouvernement fédéral a mis sur pieds la « National Strategy for Electronics Stewardship (NSES) » comme base pour une gestion sûre et efficace des déchets électroniques. Les États de Californie, Minnesota, Puerto Rico et New York ont, par ailleurs, adopté des stratégies de recyclage des batteries à ions lithium (LIB) (Pinegar & Smith, 2019).

1.1.4.3 Canada

Au Canada, les programmes de gestion des déchets électroniques liés aux outils de communication sont réglementés au niveau provincial. Toutes les provinces et tous les territoires, à l'exception du Nunavut, ont mis en œuvre une législation sur les DE basée sur le modèle de la responsabilité élargie des producteurs, souvent appelée gestion des produits pour les EEE ciblés au Canada. En sus l'Association pour le recyclage des produits électroniques (ARPE) s'est progressivement répandue depuis 2007 dans plusieurs provinces (Saskatchewan et Colombie-Britannique en 2007, Nouvelle-Écosse en 2008, Ontario en 2009, Île-du-Prince Édouard en 2010, Québec et Manitoba en 2012, Terre-Neuve-et-Labrador en 2013, Nouveau-Brunswick en 2017). Elle gère ainsi un programme pancanadien de recyclage des produits électroniques sûr et sécuritaire. Aussi, il existe l'organisme canadien de recyclage des produits électroniques (RPEC) en partenariat avec le Conseil canadien du commerce de détail créé pour « élaborer, promouvoir et mettre en œuvre des solutions viables de recyclage des produits électroniques en fin de vie utile ». Le RPEC, de ce fait, veille à représenter les intérêts des fabricants de produits électroniques en matière d'innovation pour améliorer les solutions visant les produits électroniques en fin de vie utile au Canada. L'initiative *Recycle mon cell* conçue et gérée par l'Association canadienne des télécommunications sans fil (ACTS) en collaboration avec les fabricants et les fournisseurs permet de conscientiser les consommateurs canadiens au sujet du réemploi et du recyclage, tout en réduisant le nombre d'appareils envoyés vers les sites d'enfouissement. Alberta, Il s'agit de la première province à implanter, à travers l'organisme paragouvernemental Alberta *Recycling Management Authority*, un programme de gestion des équipements TIC (Technologies de l'information et de la communication) en fin de vie utile en

2004. Pour ce faire, des taxes environnementales variant entre 5\$ et 45\$ sont ajoutées lors de l'achat des équipements.

1.1.4.3.1 Québec

Il existe un règlement sur la récupération et la valorisation par les entreprises qui stipule que toute entreprise « qui met sur le marché un produit est tenue de récupérer et valoriser tout composant original ou de remplacement de même type que celui mis sur le marché ». Pour le reste l'initiative *zéro déchet électronique* de Recyc-Québec en partenariat avec Bureau en Gros et le Réseau des Centres de formation en entreprise et récupération donne aux consommateurs la possibilité de se défaire de ces équipements obsolètes. D'autre part, au Québec, l'Association pour le recyclage des produits électroniques (ARPE) œuvre « à ce que les produits électroniques en fin de vie utile (PEFVU) soient manipulés de manière écologique et socialement acceptable dans le but de protéger l'environnement ainsi que la santé et la sécurité des travailleurs ». Ceci a permis de compter près de 1 000 points de dépôts officiels de DEEE dans la province du Québec en 2018. Ainsi, près de 21 387 t de ces déchets ont été recueillies en 2018 avec 1 927 t destinées au réemploi et 19 460 t pour le recyclage ([ARPE, 2018](#)).

1.1.5 Procédés de recyclage des téléphones cellulaires et intelligents

Généralement deux étapes sont utilisées pour le recyclage des DE dans le monde. Ce sont les traitements physiques ou prétraitements, suivis de traitements pyrométallurgiques, biohydrométallurgiques, hydrométallurgiques ou combinés (l'hybridation du processus biologique et du processus chimique pour la récupération des métaux à partir des déchets électroniques est très demandée car elle est considérée comme une technologie verte) ([Kim et al., 2016](#)).

1.1.5.1 Procédés pyrométallurgiques

La pyrométallurgie est un procédé qui se base sur les températures élevées pour décontaminer ou traiter des matrices solides contenant des contaminants organiques et/ou inorganiques ([Lapachelle, 2014](#); [Lisinska et al., 2018](#)). Un processus pyrométallurgique typique implique le prétraitement des DEEE (c'est-à-dire le démantèlement, le déchiquetage et le traitement physique), puis la fusion d'un produit métallique. Dans les fours à cuve/fours à arc plasma un mélange de castine (pierre calcaire), de coke, de fondant et d'air injecté (au bas du four) entraîne la combustion complète du carbone en monoxyde de carbone (CO). La fraction liquide, par la suite, est récupérée par le bas du réacteur, tandis que le mélange gazeux contenant les métaux

est refroidi par aspersion d'eau avant d'être envoyé dans un condensateur et dans une raffinerie pour subir une distillation. Plusieurs réactions peuvent avoir lieu lors du traitement des DE par pyrométallurgie : la décomposition des composés métalliques, la réduction des métaux à partir de leur forme oxyde métallique et l'évaporation des métaux ou de leurs composés. Le principal avantage de la pyrométallurgie est la capacité à traiter diverses formes de déchets électroniques. [Park and Kim \(2019\)](#) ont relaté qu'actuellement plus de 70% des ACI usagés sont traités dans la fonderie. Concernant toujours les ACI, [Altansukh et al. \(2016\)](#) ont procédé à un déchiquetage des échantillons afin d'obtenir des particules d'environ 2-3 cm qui ont été ensuite mis au four, à environ 800°C. Ceci a permis d'obtenir 15% - 21% de matière liquide (avec un grand pouvoir calorifique, pouvant être converti en carburant), 15% - 20% de gaz et 60% de solides. Les cendres obtenues ont été broyées et tamisées à des mailles de 106 µm avant de passer à l'étape de lixiviation. En définitive, les procédés pyrométallurgiques sont beaucoup utilisés à l'échelle industrielle tel que présenté au [Tableau 1.8](#). [Rodrigues et al. \(2015\)](#) font toutefois remarquer que la pyrométallurgie nécessite une alimentation de haute qualité et ne convient ce fait pas aux DE de faible qualité, y compris les ACI.

Tableau 1.8 Procédés pyrométallurgiques de récupération des métaux des DEEE

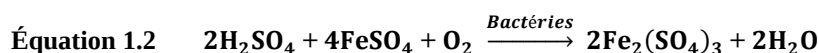
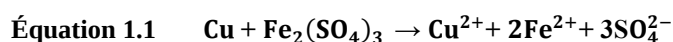
Techniques	Métal récupéré	Caractéristiques du procédé	Résultats obtenus
Procédé Noranda, Québec (Canada)	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Se, Te, Ni	Fusion de cuivre et de concentrés de cuivre, transformation, four de fusion, électro-affinage.	Taux élevé de récupération du cuivre et de métaux précieux.
Fonderie Boliden Ronnskan (Suède)	Cu, Au, Ag, Pt, Pd, Zn, Pb, Ni	Réacteur pour concentrés, 100 000 t/an, transformation et affinage du cuivre, affinage des métaux précieux.	Taux élevé de récupération du cuivre et de métaux précieux.
Umicore (Belgique)	Métaux précieux, Se, Te, métaux communs	Lixiviation du cuivre, électro-affinage de métaux précieux, 250 t de rebuts électroniques par an, four de fusion, avec contrôle des émissions de gaz, substituts plastiques du coke.	Récupération de métaux précieux Sb, Bi, Se, Te, In.
Procédé breveté de Dunn pour l'affinage de l'or	Au	Création d'une réaction sur des rebuts électroniques du chlore. Température entre 300°C et 700°C, dissolution des impuretés dans de l'acide chlorhydrique, dissolution de l'argent dans de l'acide nitrique et dans de l'acide nitrique et dans de l'hydroxyde d'ammonium.	Récupération d'Au pur (99,9%).
Procédé breveté de Day pour les déchets contenant de la céramique réfractaire	Métaux précieux, Pt, Pd	Déchets mis dans un four à plasma à une température d'environ 1 400°C scories de céramique récupération de l'argent et du cuivre également.	Récupération Pt (80,3%) et de Pd (94,2%) à partir de rebuts électroniques.
Procédé breveté de Aleksandrovich	Famille du groupe du platine et d'or	Fusion des métaux par réduction au groupe à partir de rebuts électroniques.	Récupération de métaux du groupe de platine et d'or.

Source : [UIT-D \(2017\)](#).

En résumé, bien que largement utilisés à l'échelle industrielle, les procédés pyrométallurgiques sont coûteux, énergétivores et nécessitent des minerais riches. Aussi, les retardateurs de flamme halogénés contenus dans les ACI libèrent, lors de l'incinération, des dioxines et des furanes (Tang et al., 2023; Xia et al., 2023). Ces procédés peuvent également entraîner la libération de métaux volatils et de poussières dans l'environnement. De ce fait, le traitement des gaz (SO₂, CO₂) est requis.

1.1.5.2 Procédés biohydrométallurgiques

Les procédés biologiques sont constitués de la biolixiviation (biosolubilisation) et de la biosorption. Ils utilisent des microorganismes (bactéries mésophiles, bactéries thermophiles et archéobactéries, bactéries hétérotrophes et moisissures, mélange de cultures mixtes) pour solubiliser les oxydes et sulfures métalliques insolubles (grâce à la production d'acides organiques et inorganiques) et les convertir en ions métalliques solubles pour une récupération ultérieure (Baniasadi et al., 2019; Bosecker, 1997) selon l'Équation 1.1 et l'Équation 1.2 :



La biolixiviation est utilisée dans la récupération de l'or des minerais, dans la décontamination de matrices polluées, dans la récupération de métaux des cendres d'incinérateurs, de carburants, de charbon, des résidus et des déchets métalliques, électriques et électroniques. Velgosová et al. (2013) ont obtenu des rendements de biolixiviation du cadmium de 100% et de 98% à la cathode et à l'anode en présence de *Acidithiobacillus ferrooxidans* qui utilisent le fer (II) comme source d'énergie. L'utilisation d'un consortium d'*Acidithiobacillus ferrooxidans*, de *Leptospirillum ferriphilum*, d'*Acidithiobacillus caldus*, d'*Acidithiobacillus thiooxidans*, de *Sulphobacillus* sp. (*Fe-oxidizer*) et de *Ferroplasma* (*Archaeal species, Fe-oxidizers*) en présence de H₂SO₄ a permis une récupération de 98% - 99% du cuivre avec une extraction raisonnable de Zn, Al et de Ni (Garg et al., 2019). Pouvant se faire de façon directe ou indirecte, il s'agit de procédé à cinétique de réaction lente et contrôlée par plusieurs paramètres opératoires dont le temps de réaction, le pH, la température, le taux de transfert de masse, les besoins en nutriments, la densité de pulpe et

la taille des particules. Certains auteurs ont mentionné l'ajout d'acide pour stimuler les activités des bactéries et le [Tableau 1.9](#) résume les types de microorganismes utilisés pour la biolixiviation des métaux. En d'autres termes la biolixiviation des ACI repose essentiellement sur la lixiviation ferrique bactérienne des métaux ([Ilyas et al., 2013](#)). En définitive, les principaux avantages liés aux procédés biohydrométallurgiques sont les faibles coûts d'opération et les quantités moindres de pollution et de boues. Toutefois, ils sont à cinétique lente.

Tableau 1.9 Études portant sur la biolixiviation des métaux présents dans les DE

Microorganismes	Catalyseur	Déchets	Récupération	Références
<i>A. ferrooxidans</i>	Graphene	ACI	Cu (75%) sans catalyseur ; Cu (84%) avec catalyseur	Gu et al. (2017b)
Boues activées aérobies	Biochar	ACI	Amélioration de la récupération de Cu par voie médiée par le fer	Wang et al. (2016)
<i>A. ferrooxidans</i>	Nanotubes de carbone dopés à l'azote	ACI	Cu (79%) sans catalyseur ; Cu (99%) avec catalyseur	Gu et al. (2017a)
<i>A. ferrooxidans</i>	Cu ²⁺	Batteries de lithium	Co (99%) avec catalyseur ; Co (43%) sans catalyseur	Zeng et al. (2012)
<i>A. ferrooxidans</i>	Ag ⁺	Batteries de lithium	Co (98,4%) avec catalyseur ; Co (43,1%) sans catalyseur	Zeng et al. (2013)
<i>A. ferrooxidans</i>	Co ²⁺		Zn (62,5%) avec catalyseur, Zn (47,7%) sans catalyseur	Niu et al. (2015)
	Ni ²⁺		Mn (62,4%) avec catalyseur, Mn (30,9%) sans catalyseur	
<i>Acidithiobacillus sp.</i>	Bactéries productrices de tensioactifs	ACI	Pb (70%) à partir de 30% sans bactéries productrices de tensioactifs Zn, Cu et Cd à peu près la même récupération avec et sans catalyseur	Karwowska et al. (2014)
<i>A. ferrooxidans</i>	Nanotubes de carbone dopés à l'azote	ACI	Cu (10%) avec catalyseur	Gu et al. (2017b)
<i>S. thermosulfidooxidans</i> et <i>T. acidophilum</i>	FeS ²⁺ S ₀	ACI	Cu (90%), Al (80%), Ni (82%), Zn (85%)	Ilyas et al. (2013)
<i>At. Thiooxidans</i> et <i>At. ferrooxidans</i>		ACI	Cu (>90%), Ni (>90%), Zn (>90%)	Brandl et al. (2001)

Source : [Baniasadi et al. \(2019\)](#).

1.1.5.3 Procédés hydrométallurgiques

Les procédés hydrométallurgiques de traitement des déchets sont généralement basés sur les méthodes traditionnelles d'extraction de métaux des mines primaires avec quelques modifications adaptées aux déchets. Les procédés hydrométallurgiques ont surtout l'avantage d'être plus exacts, prédictibles et contrôlables (Li *et al.*, 2023; Tesfaye *et al.*, 2017). Il s'agit de procédés incluant le prétraitement, suivi de la solubilisation des métaux (avec un solvant adapté) et d'une récupération des métaux des lixiviats.

1.1.5.3.1 Prétraitement

Le prétraitement permet d'une part d'éliminer les matières dangereuses et, d'autre part, de concentrer les métaux précieux. Pour ce faire, les appareils sont désassemblés manuellement en leurs différentes composantes. Par la suite, ces composantes vont subir une réduction de taille grâce aux techniques, déchiquetage, broyage et de tamisage. Cui and Forssberg (2003) ont rapporté une bonne libération des métaux pour des particules de taille inférieure à 2 mm et ont expliqué toutefois une faible libération de métaux due à la séparation difficile entre les particules et les plastiques. Li *et al.* (2023) ont confirmé qu'il y a une adhésion des particules métalliques à la surface des fibres de verre et de la résine époxy. Plusieurs études ont également notifié la perte de métaux lors des procédés de traitement (Goosey & Kellner, 2002). Ces pertes de 10 à 40% (Tuncuk *et al.*, 2012; Wu *et al.*, 2022) s'expliquent par la réduction des échantillons en poudre et la difficulté de dissocier les métaux des plastiques. En définitive le prétraitement comporte généralement le tri, le démontage, le déchiquetage/broyage et les différents types de séparation des particules.

- **Démontage**

Il permet d'éliminer les matières dangereuses (Hg, Pb, As) en piégeant les poussières et les vapeurs (Hg) des DE, puis de les séparer manuellement en métaux, plastique, verre et ACI. Il s'effectue à l'aide d'outils simples tels que tournevis, marteaux, pinces, etc. Kasper *et al.* (2011) ont procédé au démantèlement des téléphones dans leurs composants pour récupérer les ACI. Hanafi *et al.* (2012) ont estimé à environ 20 min, le temps de démontage d'un téléphone.

- **Broyage/déchiquetage**

Le broyage est utilisé pour la réduction des tailles des particules à traiter de manière à augmenter leur surface de contact avec les réactifs utilisés pour extraire les métaux. Il peut se faire par voie sèche, dans un endroit clos ou sous vide, ou humide, en présence d'acétone ou dans l'éthanol,

pour capturer les vapeurs de mercure. Différents types de concasseurs à marteaux, concasseurs rotatifs, et broyeurs à disques peuvent être utilisés pour les échantillons de DE (Kaya, 2016). Wansi *et al.* (2018) ont utilisé un broyeur à disques vibrant pour les ACI préalablement déchiquetés de téléphones usagés pour la récupération du Néodyme. Li *et al.* (2018) ont utilisé un broyeur à couteau de type SM 200 pour broyer des échantillons de ACI de DE. Cependant, il est préconisé pour les DE comportant des particules plastiques ou organiques, en lieu et place du broyage, de faire un déchiquetage à plusieurs étapes. Yang *et al.* (2016) ont obtenu par déchiquetage des écrans LCD une poudre de particules de taille inférieure à 1 mm. Petter *et al.* (2014) ont broyé les ACI de téléphones (PCB) à l'aide d'un broyeur à marteaux Tigre, (modèle A4R), puis broyés dans un broyeur à couteaux (Retsch, modèle SM 2000). Le même procédé de déchiquetage des écrans LCD a permis d'obtenir des particules de dimensions inférieures à 1 mm.

- **Tamissage**

Cette opération permet de séparer les particules fines des fractions grossières et s'applique à des particules de taille comprise entre 100 mm et 10 µm. Peuvent être utilisés, pour ce type de séparation, des tamis de type vibrant et des tamis de type grizzly vibrant.

- **Séparation gravimétrique**

Cette technique utilise les différences de masse des particules pour faire leur séparation en fractions lourdes, intermédiaires et légères. Les particules possédant des tailles similaires sont ainsi acheminées dans un concentrateur où elles sont séparées en fonction de leur différence de masses volumiques. Plusieurs appareils de séparation gravimétrique peuvent être utilisés en fonction du matériel traité : séparateur par milieu dense, cyclone à milieu dense, séparateur tubulaire, concentrateur Knelson, séparateur MGS Mozley, Jig et table spirale et à secousses (Arshadi *et al.*, 2019; Wang *et al.*, 2020).

- **Séparation magnétique**

Il s'agit d'un procédé permettant de séparer des particules de divers types de matrices en fonction de leur comportement vis-à-vis d'un champ magnétique. C'est à dire que la séparation magnétique permet de séparer les fractions contenant le fer des autres fractions (Diaz *et al.*, 2016). Il existe plusieurs procédés de séparation en fonction de la nature des particules. Yamane *et al.* (2011) ont traité des poudres de ACI de téléphones mobiles et d'ordinateurs portables à travers une ceinture de séparateur magnétique afin de séparer les composantes en fer et celles ne contenant pas de fer.

▪ **Séparation électrostatique**

La séparation électrostatique se fonde sur les différences de conductivité électrique des particules sèches après leur mise en charge et l'apparition de charges positives ou négatives sur leur surface (Wang *et al.*, 2020). Le mode de mise en charge varie selon l'équipement et l'application. Yamane *et al.* (2011) ont expliqué que ce procédé permet de dissocier les métaux non-ferreux (par exemple le cuivre et l'aluminium) des fractions non-métalliques, telles que les polymères et les céramiques. Pour ce qui est des déchets d'ACI, Li *et al.* (2023) ont montré que la séparation électrostatique n'a pas eu d'effet significatif sur l'élimination des composants non métalliques des particules de petite taille.

▪ **Séparation par courant d'Eddy ou Foucault**

Les séparateurs à courants de Foucault, largement utilisés pour les déchets électriques, exploitent la conductivité des métaux non magnétiques pour les séparer des autres contenus dans les déchets (Jujun *et al.*, 2014). Dans ce processus de séparation un courant de Foucault est créé dans un métal non ferreux lorsque celui-ci rencontre un champ magnétique variable. Ainsi l'interaction entre le courant de Foucault et le champ magnétique modifie la trajectoire des métaux non ferreux et les sépare des autres. Le Tableau 1.10 résume les méthodes de séparation des DEEE.

Tableau 1.10 Méthodes physiques de séparation des métaux des DEEE

Méthodes de séparation	Critères de séparation	Métaux à séparer
Séparation gravimétrique	Gravité spécifique	Métaux des plastiques
Séparation magnétique	Susceptibilité magnétique	Fer/Éléments ferreux, ferromagnétiques des non-magnétiques
Séparation électrostatique (Corona)	Conductivité électrique	Métaux/Métaux précieux des non-métaux
Séparation par courant d'Eddy ou Foucault	Conductivité électrique/densité	Métaux non ferreux des non-métaux

Source : Tuncuk *et al.* (2012).

▪ **Séparation par flottation**

La technique de séparation par flottation est une technique de séparation permettant de tirer profit des différences d'hydrophobicité de leur surface pour séparer les particules. À cet effet, les particules hydrophobes flottantes sont séparées des particules hydrophiles non flottantes.

La [Figure 1-3](#) fait une synthèse des procédés de prétraitement des déchets de téléphones cellulaires (TC), téléphones intelligents et tablettes électroniques décrits ci-haut.



1.1.5.3.2 Caractérisation

La caractérisation permet de déterminer la composition chimique et granulométrique des déchets. Pour ce faire, les échantillons sont digérés dans des acides forts (HCl, HNO₃, eau régale), puis analysés par une méthode d'analyse adaptée, par exemple spectroscopie d'absorption atomique (AAS), spectromètre d'émission optique avec plasma à couplage inductif (ICP-OES) ou spectromètre de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS). Il existe une multitude de méthodes d'analyse dont le choix se fait en fonction de la matrice et de la complexité des analyses.

1.1.5.3.3 Solubilisation des métaux

Ce procédé consiste à mettre en solution le ou les métaux recherchés grâce à l'utilisation de produits chimiques. Il se forme alors un « lixiviat » qui est un condensé d'éléments chimiques. La lixiviation acide est généralement effectuée à un pH inférieur à 6.

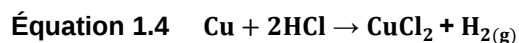
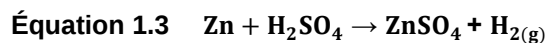
Plusieurs réactifs peuvent être utilisés en fonction des métaux à solubiliser et de la matrice à traiter :

- **Bases fortes**

Les bases fortes généralement utilisés sont la potasse (KOH), la soude caustique (NaOH) et la chaux vive (CaO) ou éteinte (Ca(OH)₂).

- **Acides inorganiques**

Les acides sulfurique (H₂SO₄) ([Équation 1.3](#)), chlorhydrique (HCl), ([Équation 1.4](#)), et nitrique (HNO₃) sont les acides forts inorganiques les plus employés pour la lixiviation des métaux de base. L'acide sulfurique (H₂SO₄) demeure le réactif le plus utilisé, du fait de son faible coût et de sa faible corrosivité. Cela limite les coûts de réactifs, d'investissement et d'entretien.



Les acides fluorhydrique (HF), phosphorique (H_3PO_4) et perchlorique (HClO_4) peuvent être utilisés dans des cas très spécifiques. Le [Tableau 1.11](#) donne un aperçu des réactifs utilisés pour les déchets électroniques.

Tableau 1.11 Lixiviation acide des métaux présents dans les ACI de TC

Solution	Ratio S/L (g/L)	pH	Température (°C)	Agitation (RPM)	Durée (min)	Rendement de lixiviation	Références
Eau régale	50	-	60	-	120	Cu (92,8%)	Kasper et al. (2011)
2,0 M HCl pour Cu	40	0	25	500	165	Cu (97%)	Kim et al. (2011)
0,1 M HCl pour Au	160	0,5			10	Au (93%)	
7,5 M H ₂ SO ₄ , 2,4 M HNO ₃	167	-	-	-	-	Au (90%)	Hanafi et al. (2012)
1 M HCl	10	-	60	300	80	Cd (>95%), Cu (99,8%) Cr (>90%), Mn (>95%) Pb (80%), Sn (90,1%) Zn (>95%)	Xiu et al. (2013)
2,5 M H ₂ O ₂ , H ₂ SO ₄ (Assisté par le dioxyde de carbone supercritique)	50	-	35	600	20	Cu (90%)	Calgaro et al. (2015)
H ₂ SO ₄ (Sélectif pour la récupération du cuivre)	100	5	80	-	60	Cu (19%)	Hossain et al. (2018)
3M HNO ₃	1/10		25			Au (85%)	Ippolito et al. (2021)
0,2 M ClO ₃ ⁻ ; 2 M HCl ; 1%p/v ; chitosane modifié	1/25 g/mL		55		300	Au (100%)	Bui et al. (2021)

Source : ([Gu et al., 2019](#); [Li et al., 2023](#)).

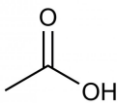
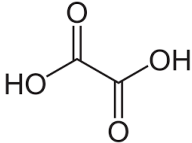
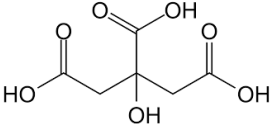
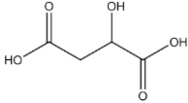
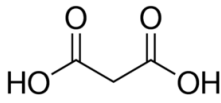
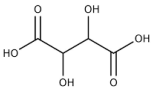
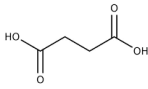
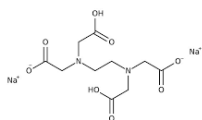
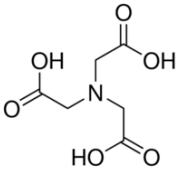
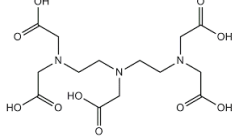
- **Agents oxydants et réducteurs**

L'ajout d'agents oxydants (ex. peroxyde d'hydrogène : H_2O_2) ou réducteurs (ex. métabisulfite de sodium : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) permet d'une part de modifier le potentiel d'oxydo-réduction du milieu et, d'autre part, de changer la valence de certains métaux (ex. oxydation du Cr(III) en Cr(VI) ou réduction du Mn(IV) en Mn(II)) afin de favoriser leur solubilisation. Le métal ciblé se retrouve ainsi dans un état de valence dans lequel il est plus soluble. Plus de 95% de Cu, Fe, Zn, Ni, et Al contenus dans les particules de ACI d'ordinateurs ont été lixiviés à l'acide sulfurique en présence de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (Oh *et al.*, 2012). De la même façon, Birloaga *et al.* (2014) ont pu récupérer de l'Au et de l'Ag à partir de ACI de téléphones. Behnamfard *et al.* (2013) ont, dans ce système, solubilisé 86% du Cu présent.

- **Acides organiques**

Il est possible d'extraire des métaux grâce à la formation de complexes solubles avec des ligands organiques (oxalate, citrate, acétate, malate, acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), acide diéthylène triamine penta acétique (DTPA), acide nitrilotriacétique (NTA), etc.). Le Tableau 1.12 ci-dessous présente quelques acides organiques utilisés pour la lixiviation des métaux.

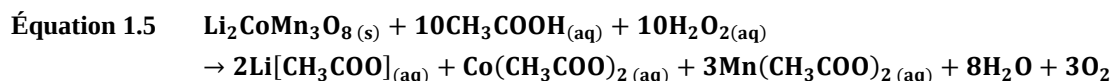
Tableau 1.12 Structures chimiques de quelques acides organiques

				
Acide acétique	Acide oxalique	Acide citrique	Acide malique	Acide malonique
				
Acide tartarique	Acide succinique	EDTA	NTA	DTPA

Source : Blais *et al.* (1999).

Li *et al.* (2013) ont récupéré plus de 90% de Co et de Li dans des batteries lithium-ion avec de l'acide citrique et malique. Golmohammadzadeh *et al.* (2017) ont également lixivié 99,80% de Li

et de 96,46% de Co avec l'acide citrique en présence de H₂O₂ de batteries usagées. Aussi [Natarajan et al. \(2018\)](#) ont obtenu Li (99,9%), Co (98,7%) et Mn (99,5%) avec l'acide acétique et le peroxyde d'hydrogène à partir des batteries lithium-ion selon l'Équation 1.5 ci-dessous.

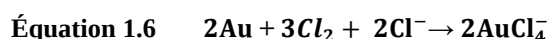


- **Sels de chlorure**

La formation de chlorocomplexes solubles peut être employée pour solubiliser des métaux dans certains cas. [Quinet et al. \(2005\)](#) ont fait une lixiviation oxydante (en présence de HNO₃/H₂O₂) en milieu chlorure (HCl et NaCl). Cela a permis de solubiliser 93 à 95% du palladium contenu dans les assemblages de circuits imprimés de téléphones usagés. [Yazici and Deveci \(2015\)](#) ont lixivié plusieurs métaux (Cu, Ag, Ni, Fe, Pd) à partir de ACI par utilisation d'un système de lixiviation comprenant HCl-CuCl₂-NaCl. Dans la même dynamique, [Behnamfard et al. \(2013\)](#) ont lixivié 71,4% d'Ag, 100% d'Au et 100% de Pd des ACI en présence NaClO-HCl-H₂O₂.

- **Halogènes**

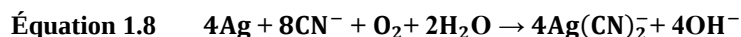
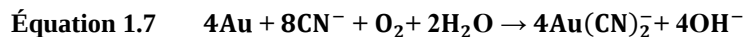
Les halogènes sont constitués de chlore, de brome et d'iode. Leur utilisation pour la lixiviation de l'or, décrite par l'Équation 1.6, précède l'utilisation du cyanure.



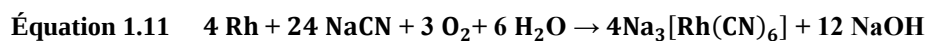
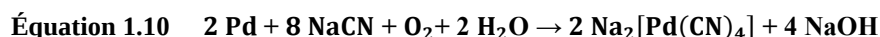
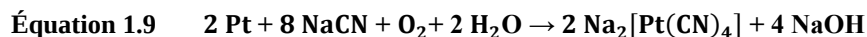
[Xu et al. \(2009\)](#) ont lixivié 95% de l'or contenu dans les ACI avec de l'iode. Aussi, [Xiu et al. \(2015\)](#) ont lixivié 98,5% de l'or, 97,2% de palladium et 99% d'argent des ACI en présence d'iode-iodure. Les halogènes peuvent également être utilisés pour l'extraction des métaux du groupe platine (PMG) en plus des métaux précieux contenus dans les DE ([Ding et al., 2019](#)).

- **Cyanure, thiosulfate et thiourée**

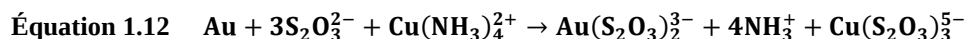
L'extraction des métaux précieux (Au, Ag) et les métaux du groupe de platine peut se faire en présence de cyanure selon l'Équation 1.7 et l'Équation 1.8. L'oxygène favorise l'oxydation de l'or par la réduction d'eau permettant ainsi la complexation de l'or par le cyanure. Il se forme ainsi un aurocyanure stable en solution.



Il est impératif que ces réactions se fassent à un pH basique (10,5) afin d'éviter la libération d'acide cyanurique. [Montero et al. \(2012\)](#) ont mis en solution, par cyanuration, 46,6% de l'or et 51,3% de l'argent contenus dans des ACI. Il est également possible de solubiliser des métaux du groupe platine (PGM) avec le cyanure de sodium. En effet, sous pression, il se forme des complexes solubles selon l'Équation 1.9, l'Équation 1.10 et l'Équation 1.11 ci-dessous :

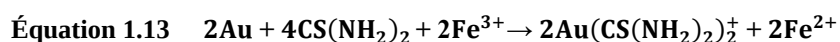


Le cyanure est l'un des réactifs les plus utilisés pour la récupération de l'or au niveau industriel. Toutefois le cyanure est toxique pour l'environnement et les humains d'où de nombreuses recherches pour substituer le cyanure par le thiosulfate ([Tableau 1.13](#)). Selon l'Équation 1.12, l'or peut également être mis en solution par complexation avec des solutions de thiosulfate en présence des ions de cuivre et d'ammoniac ([Grosse et al., 2003](#)).



Le cuivre et l'ammoniac agissent comme catalyseurs en présence de thiosulfate afin d'améliorer en formant un complexe stable de tétra-amine de cuivre, lequel stabilise le complexe de thiosulfate et d'or $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}]$. [Ha et al. \(2010\)](#) ont obtenu 90% de lixiviation de l'Au contenu dans les ACI de téléphones mobiles avec le thiosulfate.

La thiourée est également largement utilisée pour la lixiviation des métaux du fait de sa faible toxicité (LD_{50} (thiourée) = 125 mg/kg et LD_{50} (cyanure de potassium) = 5 mg/kg), des taux de récupération prometteurs, d'une cinétique plus rapide et d'une sélectivité élevée ([Tableau 1.14](#)). La lixiviation se fait selon l'[Équation 1.13](#) avec le fer comme oxydant :



[Zhang et al. \(2012\)](#) ont montré que la thiourée a la capacité de se lier aux métaux précieux tels que l'Ag et l'Au par des liaisons de coordination, car elle possède une paire d'électrons solitaire sur les atomes d'azote et de soufre.

Tableau 1.13 Lixiviation avec le thiosulfate des métaux précieux des ACI de TC

Solution	S/L (g/L)	pH	T (°C)	Agitation (RPM)	Durée (min)	Rendement de lixiviation	Références
0,12M $S_2O_3^{2-}$; 0,2 M NH_4^+ ; 0,02 M Cu^{2+}	-	10-10,5	25	200	Ferraille : 120, ACI : 600	Ferraille : Au (98%) ACI : Au (90%)	Ha et al. (2010)
0,1 $Na_2S_2O_3$; 0,04 M Cu^{2+}	10	10-10,5	25	25	480	L'ensemble ACI : Au (78,8%) ACI déchiquetés: Au (56,7%)	Tripathi et al. (2012)
0,07 M $S_2O_3^{2-}$; 0,27 M NH_4^+ ; 0,01 M Cu^{2+}	-	10	40	400	-	-	Ha et al. (2014)
0,1M $Na_2S_2O_3$; 0,2M NH_4OH ; 0,1 M H_2O_2	45	9,9	25	-	240	Au (15,5%)	Petter et al. (2014)
0,13 M $Na_2S_2O_3$; 0,02 M Cu^{2+}	50	10	20	180	120	Au (70,5%)	Camelino et al. (2015)
0,1M $Na_2S_2O_3$; 0,2 M NH_4OH ; 0,1 M H_2O_2	50	9	26	-	240	Au (11%)	(Petter et al., 2014)
0,1M $Na_2S_2O_3$; 0,5M NH_4^+ ; 0,25M $(NH_4)_2S_2O_3$; 10 mM Cu^{2+}	10	-	25	120	1 440	Au (16,6%)	Jeong et al. (2019)
0,12 $S_2O_3^{2-}$; 0,2 M NH_4^+ ; 20 mM de Cu^{2+}	25	10	30	-	240	Au (75%)	Kasper and Veit (2018)
1 M $Na_2S_2O_3$; 10 mM $CuSO_4$; 1 M $NH_3 \cdot H_2O$	0,1 g/ 10 mL				1440	Au (plus de 99%)	Jeon et al. (2020)
0.7 M $Na_2S_2O_3$	05%	10.5			360	Au (81%) Ag (88%) Cu (32%)	Gámez et al. (2019)

Source : ([Gu et al., 2019](#); [Li et al., 2023](#)).

Tableau 1.14 Lixiviation à la thiourée des métaux précieux des ACI de TC

Solution	S/L (g/L)	pH	T (°C)	Agitation (RPM)	Durée (min)	Rendement de lixiviation	Références
0,65 M CH ₄ N ₂ S; 1,5 M Fe ³⁺ ; H ₂ O ₂	200	1	70	-	-	Au (95%), Ag (93%), Pd (99%)	Quinet et al. (2005)
0,32 M CH ₄ N ₂ S ; 0,11 M Fe ³⁺	-	1	25	-	120	Au (90%), Ag (50%)	Li et al. (2012)
0,5 M CH ₄ N ₂ S; 0,01 M Fe ³⁺ ; 0,05 M H ₂ SO ₄	-	1	Au: 45 Ag: 60	150	120	Au (91,4%) Ag (94,6%)	Gurung et al. (2013)
4,55M HNO ₃ 0,16 M CH ₄ N ₂ S ; 0,45 M Fe ³⁺	Au : 333	Au : 1,5	Cu : 60 Au : 30	-	Cu : 120 Au : 60	Cu (96,42%) Au (94,3%)	Yin et al. (2014)
0,32 M CH ₄ N ₂ S ; 0,11 M Fe ³⁺	50	1	20	180	180	Au (39%)	Camelino et al. (2015)
24 g/L CH ₄ N ₂ S; 0,6% Fe ³⁺			Température ambiante			Au (90%)	Jing-Ying et al. (2012)
25 g/L CH ₄ N ₂ S ; 20%v/v H ₂ O ₂	1/10		25			Au (79%)	Ippolito et al. (2021)

Source : ([Gu et al., 2019](#); [Li et al., 2023](#)).

De façon générale les paramètres affectant la lixiviation sont la taille des particules, les agents complexants, la température et le temps de rétention, les ratios solides/liquides, le pH et la vitesse d'agitation (Li *et al.*, 2023). Oliveira *et al.* (2013), dans la Figure 1-4, ont remarqué une libération efficace des métaux n'intervient que pour une granulométrie d' au moins 149 μm .

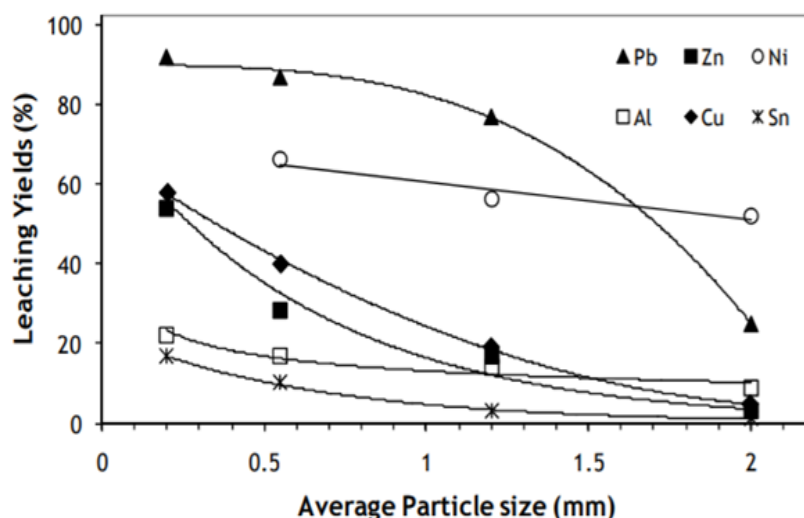


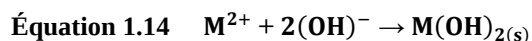
Figure 1-4 Influence des tailles des particules sur la lixiviation des ACI

1.1.5.3.4 Récupération des métaux solubilisés

Il existe une variété de méthodes de purification et/ou récupération des métaux obtenus après lixiviation.

- **Précipitation**

La précipitation est la méthode la plus couramment utilisée du fait de sa simplicité technique et de son faible coût. Elle consiste à ajouter des produits chimiques, tels que CaO ou Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , NaHCO_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaOH et NH_4OH , qui vont réagir avec des ions métaux pour former des précipités insolubles selon l'Équation 1.14 suivante :



Où M^{2+} représente un cation bivalent.

Une fois formés, les précipités sont séparés par sédimentation, filtration ou centrifugation. Il est à souligner que la plupart des métaux d'intérêt (cobalt, cuivre, cadmium, nickel, manganèse, etc.) précipitent à un pH supérieur à six ou sept, permettant ainsi une séparation du fer ferrique qui précipite à un pH inférieur à cinq (Blais *et al.*, 1999). Rabatho *et al.* (2013) ont précipité le néodyme (Nd : 70 à 72%) et le dysprosium (Dy : 53–60%) avec de l'acide oxalique dans des boues de déchets magnétiques d'ETR. D'autres auteurs ont précipité à plus de 98% les ETR contenus dans les batteries avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) (Bertuol *et al.*, 2009; Innocenzi & Vegliò, 2012). L'yttrium contenu dans de la monazite a aussi été précipité à 98% (Abreu & Morais, 2010) avec du sulfate de sodium (Na_2SO_4).

- **Adsorption**

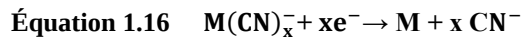
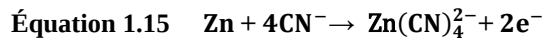
L'adsorption chimique ou physique constitue une des nombreuses techniques d'enlèvement des métaux. Plusieurs matériaux naturels ou synthétiques pouvant donner différentes configurations de systèmes de traitement peuvent servir d'adsorbants : silices microporeuses, nanotubes de carbone, biosorbants, déchets agro-alimentaires, sous-produits industriels, chitosane, oxydes de fer et d'aluminium, argiles, charbon actif, etc. Ainsi, Altansukh *et al.* (2016) ont pu récupérer près de 98% de l'or lixivié à partir des ACI sur du charbon actif.

- **Échange ionique**

Cette approche utilise des matériaux sous forme de granulés, de poudres et de billes sphériques (0,5 à 1 mm de diamètre). Leurs faibles diamètres leur procurent une grande surface de contact ce qui favorise les échanges ioniques rapides. Il s'agit d'un procédé sensible au pH puisque ce dernier peut avoir un impact significatif sur les espèces métalliques et leur interaction avec le site d'échange ionique (groupements acides ou basiques capables de permuter sans modification de leur structure physique, les ions positifs ou négatifs fixés à ces groupements). Trois résines (Amberlite XAD-7HP, Bonlite BA304 et Purolite A-500) ont été utilisées pour une récupération à 95% de l'or, avec une pureté de 99%, dans les ACI de téléphones obsolètes (Kim *et al.*, 2011). Un enlèvement efficace et sélectif du cuivre, du nickel, du cobalt et du plomb a pu être obtenu avec une résine chélatante Dowex M-4195 (Diniz *et al.*, 2005).

- **Cémentation**

La cémentation est un processus de réduction électrochimique où les lixiviats contenant des métaux sont mis en contact avec des métaux moins nobles comme le zinc, l'aluminium, le magnésium et le cuivre selon l'Équation 1.15 et l'Équation 1.16 (Perez *et al.*, 2019). De façon détaillée, dans un mécanisme de cémentation, un métal possédant un potentiel d'oxydation plus élevé passe en solution (ex. oxydation du fer métallique : Fe^0 en Fe^{2+}) en remplacement d'un métal ayant un potentiel d'oxydation moins élevé (ex. réduction du Cu^{2+} en Cu^0) et des rendements de séparation entre 70% à plus 99% peuvent être obtenus selon les systèmes de traitement des effluents (Blais *et al.*, 1999).

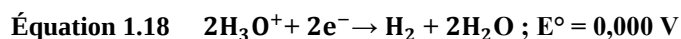
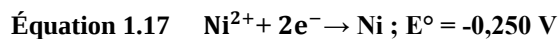


Avec M le métal récupéré et x l'état d'oxydation du métal.

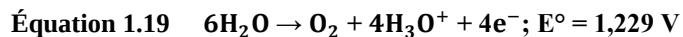
- **Électrodéposition**

L'électrodéposition est un procédé permettant de récupérer des métaux, d'une concentration d'au moins un pour cent massique. Il est ainsi possible, à l'aide d'anodes insolubles, de récupérer Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sn et Zn. L'électroextraction, à partir des cartes de câblage imprimées de téléphones obsolètes, est faite en présence d'une cathode en cuivre et d'une anode en platine, à 25 °C, avec une variation du courant et du temps de déposition. De bons résultats ont été obtenus, c'est-à-dire 92% d'extraction du cuivre, avec une densité de courant de 3 A/dm² après 180 min (Kasper *et al.*, 2011). Les Équation 1.17, Équation 1.18 et Équation 1.19 présentent les réactions impliquées lors de l'électrodéposition du nickel, à partir de milieux de sulfate ou de chlorure (Lupi *et al.*, 2006).

Réactions cathodiques :



Réaction anodique :



Le nickel est réduit à la cathode et l'eau est oxydée dans les milieux de sulfate. Il se produit un dégagement de chlore, à l'anode, dans les milieux de chlorure.

- **Filtration membranaire**

Les membranes sont des matériaux mis sous la forme de parois minces (0,05 μm à 2 nm de coupure) et possédant la propriété d'opposer une résistance sélective au transfert des différents constituants d'un fluide afin de permettre leur séparation (Degrémont, 1989). L'osmose inverse et l'électrodialyse sont les techniques de séparation par membrane appliquées à l'enlèvement et/ou à la récupération de divers métaux : Ag, Al, Cd, Co, Cr, Cu, Hg (Panayotova & Panayotov, 2021). Li *et al.* (2019) ont réussi une séparation efficace du lithium à partir des eaux saumâtres.

- **Extraction par solvant**

L'extraction par solvant (extraction liquide-liquide) se base sur la mise en contact d'une substance contenant de l'eau avec un solvant organique qui sont mutuellement incompatibles. Ainsi, certains éléments se retrouvent dans la phase organique, tandis que les autres demeurent dans la phase aqueuse permettant d'atteindre l'objectif de séparation. Ce procédé utilise plusieurs types de réactifs organiques pour récupérer de façon sélective ou non sélective des métaux solubles : cadmium, chrome, cobalt, cuivre, nickel, molybdène, uranium, vanadium, zinc, etc. Il comporte trois étapes essentielles dont la première consiste à utiliser un diluant organique (kérosène par exemple) pour donner une distribution de solubilité des métaux favorable entre une phase aqueuse et une phase organique (Perez *et al.*, 2019). S'en suit la deuxième étape de lavage permettant de retirer certaines impuretés extraites avec le soluté d'intérêt. La dernière étape consiste en la récupération du soluté et au lavage organique en vue de sa réutilisation dans le procédé d'extraction. Pour les ETR, il est généralement utilisé l'extraction par solvant et l'extraction par fluide supercritique (gaz inerte). Le Tableau 1.15 ci-dessous donne un aperçu des techniques d'extraction des métaux des ACI.

Tableau 1.15 Extraction par solvant de métaux présents dans les ACI

Solution	Métal ciblé	Extractant	Conc.	Diluant	pH	Extraction	Références
Lixiviat chloré	Pd	Sulfure de diisoamyle (S201)	10%	N-dodecane	-	99,4%	Zhang and Zhang (2014)
Lixiviat d'ammoniaque et d'ammonium	Cu	LIX-84	50%	Kérosène	10	99,6%	Yang et al. (2012)
Lixiviat d'ammoniaque et d'ammonium	Zn, Pb, Mn, Ni, Fe	LIX 26	15%	Shellsol D70	-	~ 95%	Oishi et al. (2007)
Lixiviat de HNO ₃	Cu	LIX 984 N	50%	Kérosène	1,5	99,7%	Long le et al. (2011)
Lixiviat de H ₂ SO ₄	Cu	LIX-841C	10%	Kérosène	2,5	99,99%	Kumari et al. (2016)
Lixiviat de HBF ₄	Cu	CP-150	20%	Kérosène	3	99,99%	Kavousi et al. (2017)
Solution synthétique	Zn, Cu, Ni	Cyanex 272	0,1M	Hexane	2,5 4,5 12	96,7% Zn 99,2% Cu 97,2% Ni	Bari et al. (2013)
Lixiviat de H ₂ SO ₄	Al, Cu, Fe, Zn	D2EHPA	10% et 20%	Kérosène	3,5	100% Al 100% Cu 100% Fe 100% Zn	Correa et al. (2018)

Source : [Li et al. \(2018\)](#).

1.2 Hypothèses, objectifs, originalité

1.2.1 Hypothèses

Les procédés de traitement et de récupération des métaux et éléments de terres rares (ETR) contenus dans les téléphones cellulaires et intelligents et tablettes électroniques permettent de récupérer à la fois un ou quelques éléments. L'hypothèse générale du présent projet de doctorat est qu'il est possible de récupérer de façon efficace et économiquement rentable différents groupes dont des métaux de base, des métaux précieux et des éléments de terres rares renfermés dans ces types de déchets électroniques par le biais de l'association de plusieurs procédés. Ces divers groupes de métaux étant concentrés principalement dans les assemblages de circuits imprimés (ACI), ils pourraient être pré-concentrés par déchiquetage, broyage et tamisage, puis par une combinaison de plusieurs procédés de lixiviation et de purification (cimentation, précipitation, séparation par solvant, électrodéposition, cimentation), procéder à leur récupération efficiente.

1.2.2 Objectifs généraux et spécifiques

L'ambition du présent projet est de relever les défis, en limitant le tri préalable des déchets électroniques, de développer des procédés de recyclage efficaces, novateurs et écoresponsables dans une approche permettant d'allier recherche et participation citoyenne. L'idée se positionne dans le cadre d'un concept global de minage urbain et d'économie circulaire. En d'autres termes, l'objectif de ce projet de recherche est de mettre au point un procédé hydrométallurgique efficace et économiquement viable visant à extraire les métaux d'intérêt présents dans les ACI des téléphones cellulaires et tablettes électroniques usagés.

De façon plus précise, les objectifs spécifiques du présent projet de doctorat sont :

- Préparer les échantillons en vue de leurs traitements via une filière hydrométallurgique (**OBJ₁**) ;
- Définir une filière de récupération efficiente des métaux de base, métaux précieux et ETR (**OBJ₂**) ;
- Optimiser les conditions opératoires des phases de lixiviation chimique (concentration d'agent de lixiviation, température de lixiviation, temps de lixiviation) (**OBJ₃**) ;
- Optimiser les conditions de récupération des différents éléments : précipitation, extraction par solvant, électrodéposition, cimentation (**OBJ₄**) ;

- Effectuer une évaluation technico- économique de la filière définie (**OBJ₅**).

1.2.3 Originalité

Plusieurs études ont été menées au cours de ces dernières années sur la récupération des métaux précieux et ETR présents dans les déchets électroniques dont les téléphones et tablettes usés. Cependant, ces différentes études se sont limitées à récupérer un ou quelques éléments à la fois. En effet, les études se contentent de récupérer soit les métaux de base, soit les métaux précieux ou les ETR présents dans une fraction des appareils (batteries, écrans ou ACI). C'est là que gît l'innovation de ce projet de doctorat qui ambitionne de procéder à une récupération de plusieurs métaux renfermés dans les assemblages de circuits imprimés des téléphones/tablettes en considérant les déchets tels des minerais secondaires. Ce grâce à la combinaison de plusieurs procédés de mise en solution et de récupération. En outre, les opérations de recyclage des déchets électroniques sont encore limitées à l'échelle industrielle et les études économiques qui y sont associées sont insuffisantes. D'où l'autre volet de l'innovation de cette thèse de doctorat qui va faire une évaluation technico-économique de la filière qui aura été développée.

1.2.4 Approche méthodologique

Cette partie présente les différentes étapes et méthodes de prétraitement, de lixiviation et de purification des différents groupes de métaux des assemblages de circuits imprimés de téléphones cellulaires et intelligents usagés.

L'hypothèse générale de ce projet de thèse est résumée à la [Figure 1-5](#). L'objectif **OBJ₁** et l'essentiel de **OBJ₂** ont été atteints dans l'article 1. En effet, après un prétraitement par désassemblage, démontage, déchiquetage et broyage, il a été obtenu une poudre hétérogène de taille inférieure à 425 µm dont l'analyse granulométrique a été faite avec un granulomètre laser (marque Horiba, modèle LA-950 V2). La poudre après une première caractérisation a été soumise à trois/quatre étapes de lixiviation. Les différentes conditions opératoires de solubilisation des différents métaux ont été optimisées grâce au plan d'expérience de Box-Behnken. Toutes les caractérisations ont été faites à l'acide (eau régale, HCl, HNO₃) sur plaque chauffante (90°C) et les analyses à l'ICP-OES. La première étape a consisté à solubiliser les éléments de terres rares avec de l'acide sulfurique dans des conditions douces. Les résidus obtenus ont été soumis à deux étapes de lixiviation oxydative des métaux de base dont le cuivre et le nickel. Le restant de cette solubilisation des métaux de base est soumis à une lixiviation à la thiourée en milieu acide. Le résidu final étant essentiellement composé de plastiques et de palladium.

Le reste de l'objectif **OBJ₂** ainsi que l'objectif **OBJ₃** ont été réalisés dans les articles 1 et 2. Après lixiviation des métaux de base s'offre deux voies. La première consistant à solubiliser ensemble l'or et l'argent à la thiourée dans un milieu acide. La deuxième route va permettre, en amont, de la solubilisation de l'or à la thiourée, la lixiviation oxydative sélective de l'argent. Après solubilisation sélective des éléments (ETR, métaux de base, l'Ag, l'Au), ils ont été purifiés et récupérés. Les éléments de terres rares ont été précipités à l'acide oxalique. L'extraction des ions cuivre a été réalisée avec le LIX-84I et par la suite le cuivre a été électrodéposé. Le raffinat de l'extraction du cuivre (contenant le nickel et les impuretés) a été purifié par le D2EHPA, le nickel (dans le raffinat de D2EHPA) a été précipité à l'acide oxalique. Enfin l'or et l'argent ont été cémentés avec de la poudre de cuivre et de zinc respectivement.

L'objectif **OBJ₄** a été parvenu dans l'article 3. La viabilité technico-économique y a été évaluée grâce au logiciel *Design Pro* (**OBJ₅**).

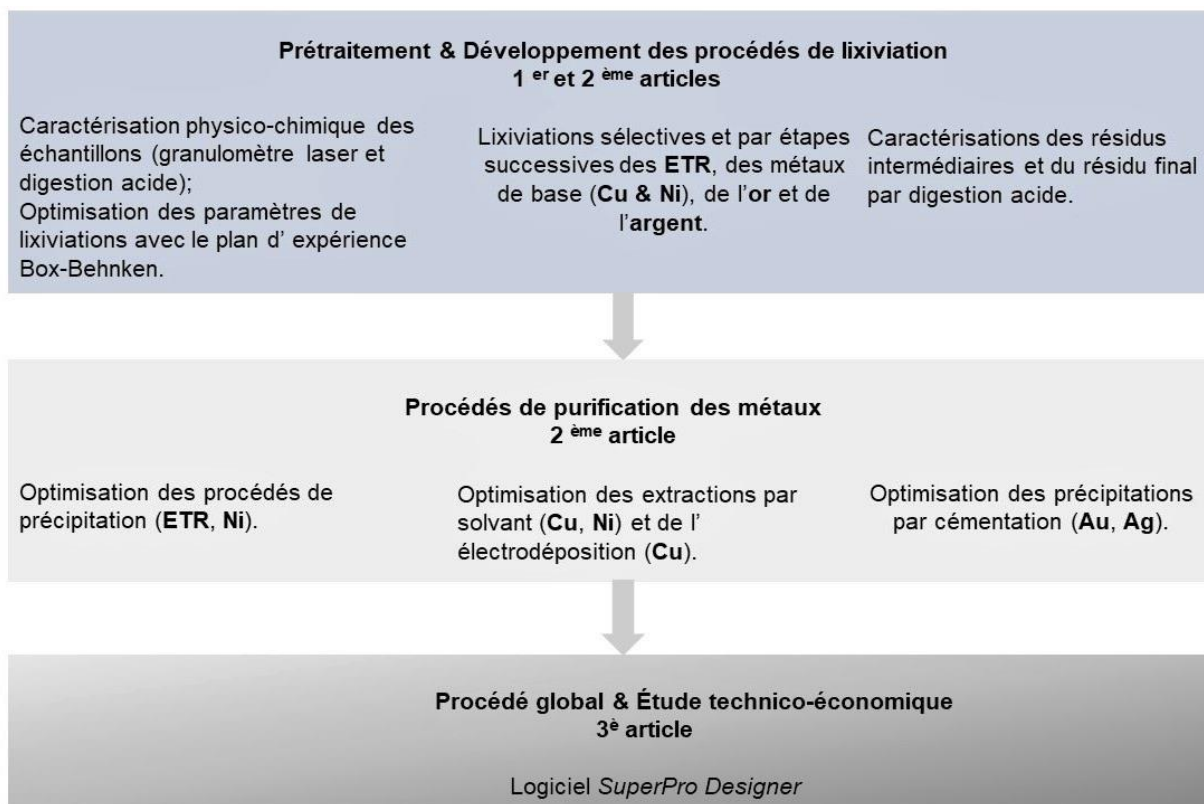


Figure 1-5 Approche méthodologique générale du projet de thèse

2 PREMIER ARTICLE

Selective leaching of rare earths, base metals and precious metals from used smartphones

Lixiviation selective des terres rares, métaux de base et métaux précieux des téléphones cellulaires et intelligents usagés

Auteurs : Salmata Diallo, Lan-Huong Tran, Dominic Larivière, Jean-François Blais

Titre de la revue : *Environmental Technology*

Date d'acceptation : Novembre 2024

DOI : [10.1080/09593330.2024.2423906](https://doi.org/10.1080/09593330.2024.2423906)

Contribution des auteurs :

L'étudiante a effectué la revue bibliographique, mis au point la procédure expérimentale, réalisé les expériences, interprété les résultats et rédigé l'article. L'associée de recherche Lan Huong Tran et le professeur (directeur du projet de thèse) Jean-François Blais ont assisté l'étudiante dans la mise au point du protocole expérimental, ainsi que dans l'interprétation des résultats, l'écriture et les étapes de correction et de révision de l'article. Le directeur de thèse a également soumis l'article au journal. Les professeurs Dominic Larivière et Jean-François Blais ont aidé l'étudiante dans le choix du protocole expérimental et lors de la correction du manuscrit.

Lien entre l'article et l'article suivant

Dans ce premier article, il a été effectué une caractérisation physico-chimique de la poudre d'ACI résultante du processus de prétraitement. À la suite, il a été mené des essais préliminaires de lixiviation des différents groupes d'éléments. Les paramètres ont été optimisés avec les plans d'expériences du Box-Behnken. Ainsi, en triplicata, les conditions optimales de mise en solution successives des éléments de terres rares, des métaux de base (cuivre et nickel) et des métaux précieux (Au, Ag) ont été obtenues. La réussite de cette étape de lixiviation sélective des

différents éléments ouvre la perspective aux étapes de purification dans le deuxième article ([Section 3](#)).

Résumé

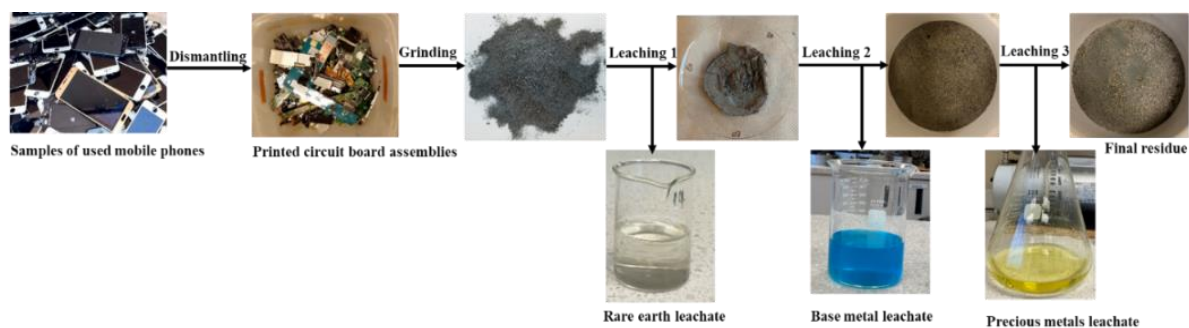
Les téléphones cellulaires et intelligents mis au rebut représentent une source précieuse d'éléments de terres rares (ETR), de métaux de base et de métaux précieux. Cette étude s'est concentrée sur l'optimisation des conditions de lixiviation sélective en trois étapes des éléments de terres rares, du cuivre et des métaux précieux (Au et Ag), respectivement, contenus dans les assemblages de circuits imprimés (ACI) trouvés dans les téléphones cellulaires et intelligents en fin de vie. Les effets de plusieurs paramètres de lixiviation, telles que les concentrations d'acide sulfurique et de thiourée, ont été étudiés à l'aide d'une approche statistique basée sur un plan d'expériences utilisant la méthodologie de Box-Behnken. Des efficacités de lixiviation optimales ont été obtenues lorsque la poudre d'ACI a été mise en contact (concentration solide de 100 g/L) avec 1) une solution de H_2SO_4 0,2 M pendant 30 minutes à une température de 20°C pour les éléments de terres rares ; 2) une solution de H_2SO_4 1 M avec 67 g H_2O_2 /L pendant 180 minutes à 80°C pour le Cu ; 3) une solution de 42 g de thiourée/L dans du H_2SO_4 0,1 M et 9 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /L pendant 120 minutes à 20°C pour l'Au et l'Ag. En utilisant ces conditions optimales, il a été établi un procédé de lixiviation complète comprenait une étape de solubilisation des éléments de terres rares et une étape de lixiviation des métaux de base, toutes deux répétées deux fois, ainsi qu'une étape de lixiviation des métaux précieux. Ce procédé a permis de solubiliser 91 % des éléments de terres rares, 100 % du cuivre, 98 % de l'or et 87 % de l'argent contenus dans la poudre d'ACI au cours de leurs étapes de lixiviation respectives.

Mots-clés : Lixiviation sélective ; éléments de terres rares ; métaux précieux ; cuivre ; déchets électroniques.

2.1 Highlight

- A selective leaching process has been developed to solubilize metals from PCBs.
- REE, Cu and precious metals (Au+Ag) are solubilized in three consecutive stages.
- REEs are solubilized (91%) under mild sulfuric acid (0.2 M) leaching conditions.
- Copper is then 100% solubilized in 1 M H_2SO_4 in the presence of 67 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$.
- Gold and silver are finally solubilized (98% Au and 87% Ag) in a thiourea solution.

2.2 Graphic abstract



2.3 Abstract

Discarded smartphones represent a valuable source of rare earths (REE), base metals and precious metals. This study focused on the optimization of three-stage selective leaching conditions for REE, copper and precious metals (Au and Ag), respectively, contained in printed circuit boards (PCBs) found in end-of-life smartphones. The effects of several leaching conditions, such as sulfuric acid and thiourea concentrations, were investigated using a statistical approach based on a design of experiments using Box-Behnken methodology. Optimum leaching efficiencies were achieved when PCB powder was contacted (solid concentration of 100 g/L) with 1) a 0.2 M H_2SO_4 solution for 30 min at a temperature of 20°C for REEs; 2) a 1 M H_2SO_4 solution with 67 g H_2O_2 /L for 180 min at 80°C for Cu; 3) a solution of 42 g thiourea/L in 0.1 M H_2SO_4 and 9 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /L for 120 min at 20°C for Au and Ag. Using these optimal conditions, a complete leaching procedure included an REE solubilization step and a base metal leaching step, both repeated twice, and a precious metal leaching step. This procedure solubilized 91% of the REE, 100% of the copper, 98% of the gold and 87% of the silver contained in the PCB powder during their respective leaching stages.

Key words: Selective leaching; Rare earth element; Precious metals; Copper; E-waste.

2.4 Introduction

Since the mid-1990s, electronic waste (E-waste) has been recognised as the fastest growing component of solid waste streams [1]. In 2019, E-waste amounted to 53.6 million metric tons (Mt) or an average of 7.3 kg per capita, with an annual growth rate ranging from 3% to 5%. This amount is expected to increase to 74.7 Mt by 2030 [2]. While E-waste contains some hazardous components, they are also composed of precious metals (Ag, Au, Pd, Pt), strategic metals (Co, In, Li, Mo, Sn), base metals (Al, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) and rare earth elements (REE – lanthanides in addition to Sc and Y), which are in limited supplies in many countries [3-4]. Among the various types of E-waste, the tablets and smartphones are one of the most valuable streams due to the presence of a higher concentration of precious and critical metals [5]. It is also expected that 938 million smartphones will be thrown away in 2025 [6]. In PCB assemblies, rare earth elements are mainly found in magnets (such as in loudspeakers). Permanent magnets are made from a mixture of boron–iron and neodymium. Yttrium is also found in aluminium and magnesium alloys. Silver is used in soldering as an alloy with tin. Copper foil, nickel and gold are used as coatings. The nickel layer acts as a barrier between gold and copper. It prevents the interdiffusion of gold and copper. Gold ensures good electrical conductivity and protects the contacts from oxidation. Palladium is used in ceramic multilayer capacitors, which are part of microelectronic components.

The solubilisation of metals and REEs from E-waste is usually done with inorganic acids [7-9]. Hydrochloric acid (HCl), nitric acid (HNO₃) sulphuric acid (H₂SO₄), and *aqua regia* are among the most used [10-13]. Yuksekdag et al. [14] recently investigated the use of three types of acid (*i.e.* nitric acid, hydrochloric acid, *aqua regia*) for the leaching of REE from various E-waste streams including PCBs, main boards, and central processing units. They concluded that hydrochloric acid was the best acid to achieve complete leaching. For a total rare earth concentration of 435 mg/kg, it was solubilised, with an input of 40 mL acid/g waste, 384 ± 1 mg/kg with HCl versus 292 ± 21 mg/kg and 279 ± 19 mg/kg with HNO₃ and *aqua regia*, respectively.

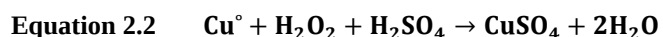
Sulphuric acid is widely used reagent due to its low cost and corrosive nature, was recognised as the most efficient leaching solution for REE recovery following the reaction presented in Equation 2.1.



Several parameters such as particle size, complexing agents, temperature, and contact time, solids/liquid ratios, pH, and agitation speed can affect leaching efficiency. Selective extraction of REE from the ferromagnetic fraction of smartphone materials was performed in degassed 1 M H₂SO₄ for 72 h. Under these conditions, an overall extraction efficiency of the REE (Nd, Pr, Dy) of 72.8% was achieved [15]. E-waste leaching tests were also conducted with four reagents (sodium hydroxide, hydrochloric acid, nitric acid, and sulphuric acid) at temperatures ranging between 300 and 343°K (27 and 70°C). Nd was quantitatively recovered with 3 M HCl. Similar results were also obtained with 1.5M H₂SO₄ [16].

For base metals, several authors have carried out leaching tests with different acids (*aqua regia*, HNO₃, HCl and H₂SO₄) at temperatures ranging from 25 to 80° C and for contact time ranging from 20 to 165 min [11- 13]. However, it has been reported that sulphuric acid is selective for copper leaching [11]. At 60°C, for 2 h, with *aqua regia* (solid/liquid ratio of 1 :20) and without stirring, the copper contained in the smartphone assemblies was completely leached [12]. In a two-stage leaching process, copper from smartphone PCB assemblies was dissolved to 97% in 165 min at 25° C in the first leaching stage (2.0 M HCl) by electro-generated chlorine at a current density of 714 A/m² [13]. For the second step, 93% (~67 mg/L) of the gold was recovered from the residue of the first step by electrogenic chlorine in 0.1 M HCl.

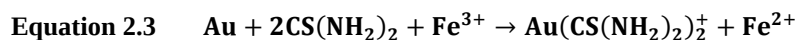
The addition of oxidising agents (e.g. H₂O₂, O₂, Fe(III)) modifies the oxidation–reduction potential of the aqueous leaching medium and alters the valency of certain metals to promote their solubilisation. In sulphuric acid solution, hydrogen peroxide (H₂O₂) is widely used [17-18] as an oxidant for the dissolution of Cu according to Equation 2.2.



In the presence of 2 M H₂SO₄ and 0.2 M H₂O₂ (85°C), over 95% of Cu and Ni were leached [19]. With supercritical leaching (2.5 M H₂SO₄ and 20% H₂O₂ with CO₂) and three-stage oxidative leaching (2M H₂SO₄ and 5% H₂O₂), 90% and 99% Cu was dissolved, respectively [20-21].

Most reagents used for leaching precious metals (Au, Ag) are cyanide, iodine, thiourea, thiosulphate and iodide [22-25]. For example, with iodide (1.0-1.2%), H₂O₂ (1-2%) and S/L : 1/10, at room temperature for 4 h, 95% of Au was leached [25]. Cyanide is one of the most widely used reagents in industrial gold recovery. However, cyanide is toxic to the environment and to humans

and a great deal of research has gone into substituting it with thiosulphate or thiourea, which are far less toxic. 98% of the gold in PCBs was leached using a solution containing 20 mM copper, 0.12 M thiosulphate and 0.2 M ammonia [26-28]. Leaching with thiourea generally requires the presence of an oxidant such as ferric iron (Equation 2.3). The addition of ferric iron (Fe^{3+}) oxidises gold (Au/Au^+) to promote solubilisation.



In fact, the presence of ferric ions facilitates the rate at which gold dissolves. With 0.5 M $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 0.01 M Fe (III) and 0.05 M H_2SO_4 , at 150 RPM for 120 min, 91.4% Au (at 45°C) and 94.6% Ag (at 60°C) were dissolved [29]. In addition 0.32 M $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ and 0.11 M Fe(III), 25°C for 120 min, dissolved 90% Au and 50% Ag [30].

In the literature, studies have focussed on the recovery of one or a few elements or metals, but not on several groups of metals at once. Selective recovery of these different elements has not been reported. In the present research project, the most important metal groups are recovered. Experiments have also shown that these metal groups can be selectively recovered. Herein lies the novelty of the present research. The aim of this study is therefore to optimise the conditions for the selective and successive leaching (rare earths, base metals (Cu and Ni) and precious metals (Ag and Au)) of PCBs collected from end-of-life smartphones, in an efficient and cost-effective way. The ability to separate the solubilisation of these three types of metals into three distinct phases will greatly facilitate their recovery and purification during downstream processing steps.

2.5 Materials and methods

2.5.1 Collection of end-of-life smartphones

18 kg of end-of-life smartphones (approximately 143 units) were received at collection points located at Laval University and at the Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) in the Spring 2020. The mass balance shows that smartphones are made up of 24% batteries, 21% screens, 16% PCBs, and 39% plastic parts. Once the batteries, plastics and screens were manually removed, the PCBs were shredded using a disc shredder (Fellowes, Powershred® 73Ci Cross Cut Shredder) resulting in particles smaller than 1 cm², which were then ground with an

oscillating disc mill (RETCHE, model RS200). After sieving, a powder with a particle size less than 425 μm was obtained. This powder containing metals (REE, Cu, Ni, Au, Ag ...) described as « **PCBs-1 powder** » was used throughout this investigation to develop a new hydrometallurgical process for the leaching and recovery of valuable metals. The particle size characterisation of **PCBs-1 powder** was carried out using a laser particle size analyser (Horiba, model LA-950 V2).

2.5.2 Preliminary leaching tests for different elements

Preliminary leaching tests were carried out to evaluate the influence of operating conditions (e.g. acid concentration and temperature) on the solubilisation of rare earth elements (REE) and to determine the range of values to use with the Box–Behnken Design (BBD) methodology. Preliminary experiments were carried out with a pulp density (PD) of 100 g/L, and one step of leaching for 120 min. To determine the influence of the H_2SO_4 concentration, solutions ranging from 0.5–3.5 M (Fisherbrand, ACS grade, content: 95.0-98.0%) at different temperatures (20°C to 80°C) were used to leach REE from the **PCBs-1 powder**. For these preliminary tests, 10 g of **PCBs-1 powder** and 100 mL of H_2SO_4 solution were transferred into 500 mL-baffled Erlenmeyer flasks. These flasks were then placed on an orbital shaker water bath and stirred at 225 rotations per minute (RPM) for 120 min. After this first leaching process, the mixture was filtered to collect the residue and the liquid filtrate. The liquid phase was analysed to determine the amount of dissolved REE, and the solid phase (hereafter named **PCBs- 2 powder**) was used during the next leaching stage. The BBD only involved the three most concentrated rare earth elements (Dy, Nd, Pr) and their sum, due to the low concentration of the others.

Preliminary copper leaching tests were carried out using H_2SO_4 (2.0 M) and hydrogen peroxide (33, 67, 100 and 133 g/L). 10 g of **PCBs-2 powder** and 100 mL of leaching solution were mixed into 500 mL-baffled Erlenmeyer flasks and stirred at 225 RPM for 180 min at 20°C. By keeping time, temperature and sulphuric acid quantity unchanged, the aim was to evaluate the effect of hydrogen peroxide quantity on copper leaching. Once this parameter had been determined, the effects of the other parameters (H_2SO_4 concentration and temperature) were measured using the BBD. Preliminary results have highlighted that 67 g H_2O_2 /L is sufficient to leach copper.

As for precious metals, leaching tests were carried out with 5 g of **PCBs-3 powder** (residues after Cu leaching) in 50 mL of 0.1 M H_2SO_4 solution. The quantity of thiourea introduced varied from 15 to 25 g/L in the presence/absence of hydrated ferric sulphate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$: 97%), at 20°C for 2 h at 300 RPM. At this stage, the aim was to evaluate the effects of varying the quantities of thiourea and ferric iron on gold solubilisation. Once this was known, the influences of other

parameters would be established (temperature). Preliminary results showed the need to add ferric iron as an oxidant and a quantity of thiourea of at least 20 g/L. They thus provided ranges of values for the leaching parameters used in the BBD.

2.5.3 Experimental design

A design of experiment (DOE) methodology was used to establish the effect of several factors using a statistical approach and to subsequently define the optimal conditions to use. For this purpose, three BBD (BBD₁, BBD₂ and BBD₃) protocols were used to identify the influence of the studied factors in each stage of leaching of metals (REE, base metal, precious metals respectively). These BBDs were implemented using the Design-Expert software (v. 13.0.11.0, Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN). Factors were coded in variables using three levels : - 1, 0 and +1. The various independent factors studied in relation to the groups of elements are : H₂SO₄ concentration (A₁ and A₂), CS(NH₂)₂ concentration (A₃), leaching time (B₁), H₂O₂ concentration (B₂), ferric sulphate concentration (B₃) and temperature (C₁, C₂ and C₃). The factors chosen as well as the actual and coded levels are presented in Table 2.1. The number of tests (N) required for the development of a BBD was calculated from Equation 2.4.

Equation 2.4 $N = 2k(k - 1) + Co$

where k represents the number of factors ($k = 3$) and Co the number of central points ($Co = 5$).

A total of 17 experiments including 12 trials and 5 centre points added to the centre of the experimental domain are required to compute an estimate of the error term that does not depend on the fitted model.

The results of the experiments are then analysed by the Design-Expert software to model the efficiency of the process and to obtain a quadratic polynomial equation in terms of coded factors allowing to predict the desired responses of the studied process. After mathematical validation of the resulting models, the optimal conditions of the process are determined using a numerical application of the optimisation results [31]. The criteria for optimising process conditions are defined by maximising yields as a function of criteria imposed according to the elements. To determine the repeatability of the dissolution process, leaching experiments performed at the optimal condition were made in triplicates. In optimal conditions, additional kinetic tests were also

performed by taking 1 mL of leachate at different times : 15–180 min for REE and 60–180 min for base metals (Cu and Ni) and precious metals (Ag and Au).

Based on the BBD1-REE outcomes, a second leaching step for REE under optimal conditions (0.2 M H₂SO₄, 20° C, 30 min, 225 RPM) was carried out to maximise the solubilisation efficiency of these elements. A second leaching step for copper (1 M H₂SO₄, 67 g H₂O₂/L, 80° C, 180 min, 225 RPM) was also tested to purify the **PCBs-3 powder** before leaching the precious metals.

Table 2.1 Actual and coded levels for the Box-Behnken designs

Elements	Factors	Levels, actual (coded)		
		Min (-1)	Center (0)	Max (+1)
BDD₁ - REE	A ₁ : H ₂ SO ₄ concentration (M)	0.2	0.4	0.6
	B ₁ : Leaching time (min)	30	90	150
	C ₁ : Temperature (°C)	20	50	80
BDD₂ -Cu	A ₂ : H ₂ SO ₄ concentration (M)	1	1.5	2
	B ₂ : H ₂ O ₂ quantity (g/L)	22	44.5	67
	C ₂ : Temperature (°C)	20	50	80
BDD₃ – Ag and Au	A ₃ : CS(NH ₂) ₂ (g/L)	10	30	50
	B ₃ : Fe ₂ (SO ₄) ₃ (g/L)	3	6	9
	C ₃ : Temperature (°C)	20	40	60

2.5.4 Analytical techniques

Filtration of the leachate was performed on glass fibre membranes (G6, Fisherbrand) with a porosity of 1.6 µm and the filtrate was diluted with nitric acid (HNO₃ : 5%) before analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, Varian brand, model 725-ES).

The complete elemental analysis of the prepared PCBs powder was performed on the digest obtained after acid digestion. For this, 0.2 g of PCBs powder was digested using an acid mixture composed of 6 mL of concentrated hydrochloric acid and 2 mL of concentrated nitric acid in 50 mL tubes placed on a hot plate (from room temperature to 90°C for 24 h) [32]. The resulting solution was made up to 50 mL with distilled water. Digestion blanks, used to ascertain the possible contamination of the samples, were added during the digestion process. Only nitric acid was used for silver digestion, following the same protocol (10 mL of acid for 0.2 g of sample). All digestion solutions and leachates were diluted at least three times before analysis by ICP-OES.

2.6 Results and discussion

2.6.1 Smartphone PCBs characterization

Particle size characterisation revealed that 10% of particles are smaller than 10.9 µm (D₁₀ < 10.9 µm) and 90% of particles are smaller than 338 µm (D₉₀ < 338 µm), so the samples are very heterogeneous. The median particle size (D₅₀) of PCB powder is 156 µm. The results of the

characterisation of smartphone PCBs, after digestion in triplicate, are presented in [Table 2.2](#). The most abundant element is copper (Cu) with an average content of $34 \pm 2\%$ of the PCBs mass. Other abundant elements are iron (4.56%), nickel (2.22%), aluminium (2.02%), calcium (1.96%) and zinc (0.45%). Similar ranges of concentrations have been also obtained by other studies while studying the composition of PCBs obtained from smartphones [\[33-36\]](#). Guo et al. [\[37\]](#) and Sahan et al. [\[36\]](#) found Cu concentrations of 32.3 and 33.5%, respectively, which are like those found in the present study. In contrast, Kim et al. [\[13\]](#) reported levels as high as 66% for copper in their PCB samples. The amount of Fe (4.5%) in our PCBs sample is lower than the one reported by Guo et al. [\[37\]](#) which was 5.3% but is within the ranges reported by Sahan et al. [\[36\]](#) which varied from 0.5– 4.8% (mean = 2.3%). The same authors also estimated aluminium and zinc content to 1.4-1.8% and 0.1–1.9%, respectively. For the nickel content, Wang et al. [\[38\]](#) and Yamane et al. [\[39\]](#) found concentrations ranging from 1.0–2.6%. In summary, copper, iron, and nickel are the main elements of the base metal group.

Diaz et al. [\[15\]](#) reported that smartphones typically contain 0.0095% of praseodymium (Pr) and 0.0137% of dysprosium (Dy). In this study, the concentrations of the last two rare earth elements are slightly higher: Pr (0.33%), Dy (0.06%). This could be due to the type of magnets used by the manufacturers as Pr and Dy are dopants in NdFeB magnets. Stein et al. [\[40\]](#) explained that the mass of permanent magnets in smartphone has increased from 0.47% in 1996–1.13% in 2020.

With respect to precious metals, gold (Au), silver (Ag) and palladium (Pd) are the main metals present in PCB waste, with concentrations of 0.06%, 0.18% and 0.40% respectively. Sahan et al. [\[36\]](#) and Kim et al. [\[13\]](#) reported concentrations of Au (0.0043 and 0.14%) and Pd (0.054 and 0.03%), respectively, in smartphones. For Ag, concentrations ranging from 0.045–0.38% were reported in the literature [\[13,34,36,41\]](#).

Some rare earth elements are present in low concentrations and therefore very diluted in the initial sample. This is why they are not very concentrated in the final leachate ($\text{Sm} = 0.10 \pm 0.01 \text{ g/kg}$, $\text{Gd} = 0.004 \pm 0.006 \text{ g/kg}$, $\text{Tb} < 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ g/kg}$, $\text{Ho} < 1.9 \cdot 10^{-4} \text{ g/kg}$, $\text{Y} = 0.03 \pm 0.01 \text{ g/kg}$). Thus, only the three most concentrated REEs (Dy, Nd, Pr) were considered for the optimisation tests. When their combined amount was used, they are referred as ΣREE in the text.

Table 2.2 **Metals and REE content (% wt) in smartphone PCB powder**

	Elements	This study: Content (% wt) (n=3)	Diaz et al. [15]	Sahan et al. [36]	Yamane et al. [39]	Altansukh et al. [42]
Base metals	Al	2.02 ± 0.13	-	1.41	0.26	-
	Ba	1.78 ± 0.11	-	-	-	-
	Ca	1.96 ± 0.04	-	-	-	-
	Co	0.07 ± 0.00		0.02	-	-
	Cr	0.06 ± 0.01		0.17	-	
	Cu	33.6 ± 1.8	22.62	33.5	34.5	40.8
	Fe	4.56 ± 0.48	-	2.32	10.6	0.28
	In	0.02 ± 0.00	-	-	-	-
	Mg	0.17 ± 0.03	-	-	-	-
	Mn	0.03 ± 0.01	-	-	-	-
	Na	0.07 ± 0.11	-	-	-	-
	Ni	2.24 ± 0.11	13.49	2.50	2.63	0.39
	Sn	1.74 ± 0.27	3.075	-	3.39	1.6
	Ti	0.47 ± 0.03	-	-	-	-
	Zn	0.45 ± 0.07		1.92	5.92	0.41
REE	Dy	0.06 ± 0.00	0.0137		-	-
	Gd	0.007 ± 0.000	-	-	-	-
	Ho	0.004 ± 0.000	-	-	-	-
	Nd	1.12 ± 0.03	0.0818	-	-	-
	Pr	0.33 ± 0.01	0.0095	-	-	-
	Sm	0.05 ± 0.00	-	-	-	-
	Tb	0.011 ± 0.000	-	-	-	-
	Y	0.003 ± 0.000	-	-	-	-
Precious metals	Ag	0.18 ± 0.10	0.26	0.36	0.21	0.11
	Au	0.06 ± 0.00	0.053	0.14	-	0.007
	Pd	0.04 ± 0.00	0.0273	0.03	-	0.005

2.6.2 Preliminary experiments for determining value ranges for metal leaching parameters

2.6.2.1 Effect of H₂SO₄ concentration and temperature on the leaching of REE

To properly define the limits of the concentration and temperature ranges to be used in the BBD experimental designs, preliminary tests were carried out to evaluate the influence of H₂SO₄ concentration and temperature on REE leaching. Experimental results show that, contrary to what is observed in most leaching systems, REE leaching does not increase with increasing H₂SO₄ molarity, independently of the selected temperature as shown in Figure 2-1. This can be partly explained by the limited solubility of REE double sulphates [43].

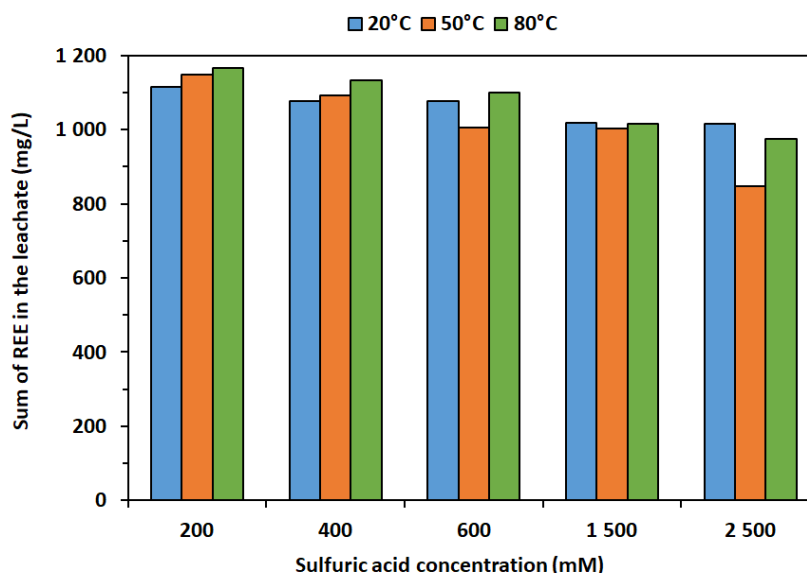


Figure 2-1 Effect of sulfuric acid concentration on the leaching of REE at different temperatures. Operating conditions: PD = 100 g/L, t = 120 min, stirring = 225 RPM

On the contrary, the results show a slight decrease in leaching efficiency with increasing H₂SO₄ concentration (0.5 - 2.5 M). This directed further experiments towards milder leaching conditions (0.2–0.5 M). Similar results were found by Battsengel et al. [44]. They pointed out that the dissolution efficiency of light and heavy REEs significantly increased from 10- 12% to 85-89% with an increase in H₂SO₄ concentration from 0.05–1 M, while the efficiency dissolution rate was

reduced to 14-20% when the H_2SO_4 concentration was increased to 6 M. Therefore, a range of 0.2-0.6 M H_2SO_4 was selected as limits for the subsequent DOE optimisation process.

2.6.2.2 Effect of H_2SO_4 concentration, H_2O_2 and temperature on the leaching of Cu

Leaching tests were carried out at four different H_2O_2 concentrations (33, 67, 100 and 133 g/L) using a 2M H_2SO_4 solution, an S/L ratio of 10% and a treatment time of 180 min at ambient temperature. Preliminary test results showed that copper solubilisation increased from 56 to 90% as the amount of H_2O_2 increased from 33 to 67 g/L and remained constant when the H_2O_2 concentration increased to 100 and 133 g/L. As well, 67 g H_2O_2 /L, 2.0 M H_2SO_4 and 180 min are sufficient to obtain a leaching yield of 90%. Comparable results have been obtained in the literature [45-47]. Thus, preliminary results defined ranges (1-2 M H_2SO_4 , 22–67 g H_2O_2 /L) for the leaching parameters used in the BBD plan.

2.6.2.3 Effect of $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, ferric sulfate, and temperature on the leaching of Au and Ag

Leaching tests were conducted at two different concentrations of $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ (20 and 25 g/L) in the presence and absence of 6 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /L, a S/L ratio of 10% and a treatment time of 180 min. The results show that in the absence of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, only 59% of Ag and 9% of Au were leached. In the presence of 6 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /L, the quantity of precious metals leached increases (from 86 to 100% for Ag and 64–76% for Au) with the concentration of thiourea (20-25 g/L). Thus, the presence of ferric sulphate significantly increases the solubilisation of gold as indicated by other studies [29,48]. Ranges of 10–50 g $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ /L and 3–9 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ /L were defined as boundaries for the subsequent DOE optimisation process.

2.6.3 Determination the experimental conditions for the leaching of REE, Cu and Ag et Au

Three experimental designs based on BBD methodology and comprising 17 trials were used to evaluate the individual and combined effect of three operational factors in each element type. The levels retained for each factor are presented in Table 2.1. The solubilisation efficiency obtained for each group of elements depends on the operating conditions applied during the tests. The results based on analysis of variance (ANOVA) are presented in Table 2.3.

The « *p*-value » is used to quantify the statistical significance, the parameters will be considered statistically significant if the '*p*-value' is less than 0.05. The « *F*-value » measures the significance

of the overall ANOVA model rather than that of a single variable. The validity of the model increases when the F-value is higher.

Given that the surface response is materialised by a quadratic model, the writing of the equations (Equation 2.5 to Equation 2.9) will only consider the estimation of the coefficients whose factors are significant for a given response (metal concentration). The concentrations of Dy, Nd, Pr, Cu and Au in the leachate, can be calculated using Equation 2.5, Equation 2.6, Equation 2.7, Equation 2.8 and Equation 2.9 respectively, where (A_1 , B_1 , and C_1), (A_2 , B_2 , and C_2) and (A_3 , B_3 , and C_3) are defined, in terms of the coded factor (Table 2.1). They also show which parameters have a positive or negative effect on metal leaching.

$$\text{Equation 2.5} \quad \text{Leaching of Dy (mg/L)} = 33.98 + 0.99*B_1 + 1.32*C_1 - 2.33*A_1*B_1 - 1.02*B_1^2 + 1.61*C_1^2$$

$$\text{Equation 2.6} \quad \text{Leaching of Nd (mg/L)} = 848.67 + 19.48*B_1 + 18.18*C_1 - 62.43*A_1*B_1 - 23.94*B_1^2 + 38.13*C_1^2$$

$$\text{Equation 2.7} \quad \text{Leaching of Pr (mg/L)} = 187.51 + 4.02*B_1 + 3.41*C_1 - 13.67*A_1*B_1 - 3.75*B_1^2 + 9.38*C_1^2$$

$$\text{Equation 2.8} \quad \text{Leaching of Cu (mg/L)} = 28330.58 + 4122.43*B_2 + 4054.15*C_2 - 3204.67*A_2*B_2$$

$$\text{Equation 2.9} \quad \text{Leaching of Au (mg/L)} = 84.17 + 10.93*A_3 + 20.52*B_3 - 11.19*B_3^2$$

REEs: the time (B_1) and the temperature (C_1) have a significant positive effect, however, the acid concentration (A_1) in the experimental range does not influence the solubilisation of rare earth elements. Although the combination of the acid concentration (A_1) and time (B_1) has a significant negative effect.

Cu: the concentration of hydrogen peroxide (B_2) and the temperature (C_2) have a significant effect on the copper dissolution and the acid concentration (A_2) in the experimental range does not influence the solubilisation of copper. While the combination of the acid concentration (A_2) and hydrogen peroxide (B_2) has a significant negative effect.

Au and Ag: The model BBD3 is not suitable for silver leaching because there is a similarity between the results of the different conditions. Thiourea concentration (A_3) and ferric sulphate concentration (B_3) are the parameters that have a significant effect on Au leaching.

Table 2.3 and Table 2.4 present the results obtained from ANOVA. The correlation coefficient (R^2) indicates the linear regression modelling of the responses. It varies between 0 and 1. The closer it is to 1, the better the model fits the observed data, and the regression line obtained can determine the overall distribution of scores. The « Adeq precision », i.e. the reasonable precision of the response, measures the signal-to-noise ratio. It compares the range of predicted values at the design points with the average prediction error. A ratio greater than 4 is desirable and indicates adequate model discrimination; it can therefore be used to navigate the design space. The R^2 correlation coefficients indicate that 80% – 87% of the variations observed in the leaching of the different groups of elements are attributed to the independent variables while 13% – 20% cannot be explained by the mathematical model. For the REE, the lowest coefficient of variation (CV) was obtained for the leaching of Dy, while the highest value was obtained for the leaching of Pr. This means that the most reliable model was obtained for the solubilisation of Dy. The low values of the various CVs reflect good repeatability.

Table 2.3 ANOVA results obtained from the evaluation of parameters on the leaching of rare earths, copper and gold from smartphone PCBs

Metals	Source Model	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean square	F value	P-value Prob>F
Dy	Model	57.93	5	11.59	15.50	0.0001
	B ₁	7.80	1	7.80	10.43	0.0080
	C ₁	13.96	1	13.96	18.67	0.0012
	A ₁ B ₁	21.68	1	21.68	29.01	0.0002
Nd	Model	29,426	5	5,885	12.14	0.0004
	B ₁	3,036	1	3,036	6.26	0.0294
	C ₁	2,646	1	2,646	5.46	0.0394
	A ₁ B ₁	15,588	1	15,588	32.16	0.0001
Pr	Model	1,233	3	410.98	12.57	0.0004
	B ₁	129.5	1	129.5	5.22	0.0431
	A ₁ B ₁	747.5	1	747.5	30.16	0.0002
Cu	Model	3.08 x 10 ⁸	3	1.03 x 10 ⁸	17.82	< 0.0001
	B ₂	1.36 x 10 ⁸	1	1.36 x 10 ⁸	23.56	0.0003
	C ₂	1.32 x 10 ⁸	1	1.32 x 10 ⁸	22.79	0.0004
	B ₂ C ₂	4.11 x 10 ⁷	1	4.11 x 10 ⁷	7.12	0.0193
Au	Model	4,856	3	1,619	16.92	<0.0001
	A ₃	955.47	1	955.47	9.99	0.0075
	B ₃	3369.67	1	3369.67	35.23	<0.0001

Table 2.4 Adequacy of mathematical models established for the leaching of dysprosium, neodymium, praseodymium, copper, and gold

	Metal	R ²	Adj R ²	Pred R ²	CV (%)*	Adeq precision
BBD1	Dy	0.87	0.82	0.60	2.52	14.14
	Nd	0.85	0.78	0.63	2.57	12.52
	Pr	0.83	0.76	0.61	2.62	11.96
BBD2	Cu	0.80	0.76	0.61	8.48	14.03
BBD3	Au	0.80	0.75	0.59	12.39	13.26

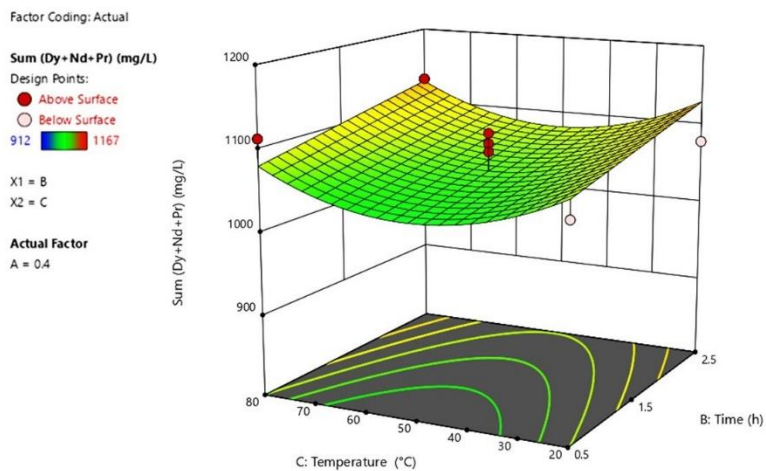
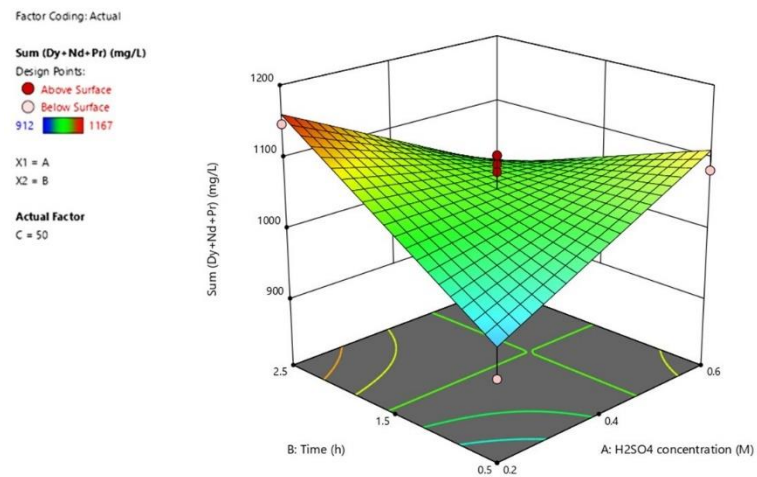
* Coefficient of variation.

2.6.4 Graphics models for REE

The Figure 2-2 shows the effect of different parameters (acid concentration, time, and temperature) on the leaching of REEs. During the 17 leaching tests for REE, the concentration of Σ REE (Dy + Nd + Pr) varied between 912 mg/L and 1,167 mg/L. At 50°C, time and acid concentration have a positive effect on the solubilisation of REE, but the combination of the two factors mentioned above has the opposite effect. It is more advantageous for the REE leaching to increase the leaching time and decrease the acid concentration with temperature of 50°C (Figure 2-2a).

Temperature promotes leaching on two levels. As shown in Figure 2-2b, the amount of leached REEs decreases between 20 and 46°C. Then, the quantity of REEs leached increases when the temperature exceeds 46°C, i.e. between 46 and 80°C. The concentration of REE solubilized at 80°C is not significantly different from that obtained at 20°C, hence the choice of selecting an ambient temperature for the solubilization of REE. Other studies have found similar results, REE can be relatively insoluble at high temperatures [49]. The leaching temperature was increased from 25 to 85°C, and it was found that the extraction efficiency of La and Ce decreased from 99.6% to 79.6% and from 69.9 to 24.2%, respectively [9]. Figure 2-2b shows that the concentration has a positive effect on the leaching of all REE for a short time (30 min). The time has also positive effect on the leaching of all REEs at lower concentration of H₂SO₄ (0.2 M) but increasing both acid concentration and leaching time did not have a positive effect on the leaching of REE. The highest leaching yield was obtained with the lowest acid concentration and the longest time tested (0.2 M H₂SO₄ and 150 min of leaching).

Figure 2-2c shows the effect of time and temperature on REE leaching with 0.4 M H₂SO₄. Under this condition, the leaching results reach the highest value corresponding to the highest temperature (80°C) and moderate time (1.5 h).



a)

Factor Coding: Actual

Sum (Dy+Nd+Pr) (mg/L)

Design Points:

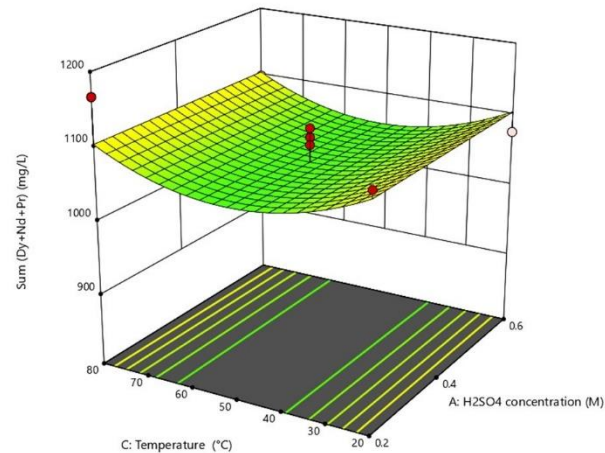
- Above Surface
- Below Surface

912 1167

X1 = A
X2 = C

Actual Factor
B = 1.5

b)



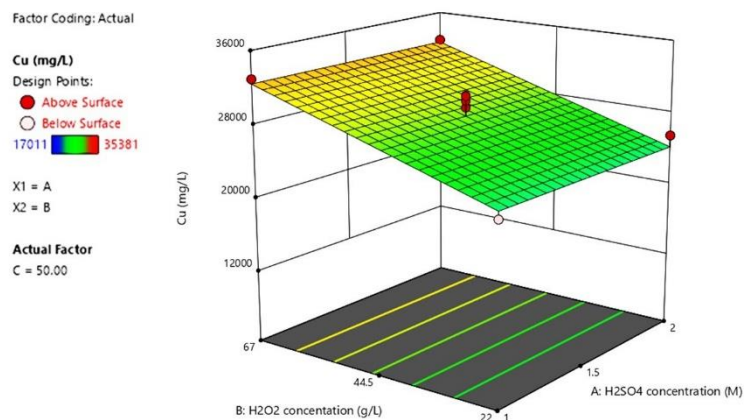
c)

Figure 2-2

Effect of different parameters on the leaching of REEs. a) Effect of H₂SO₄ concentration and leaching time on the REE leaching at 50°C; b) Effect of H₂SO₄ concentration and temperature on the REE leaching after 1.5 h; c) Effect of leaching time and temperature on the REE leaching using 0.4 M H₂SO₄

2.6.5 Graphics models for copper

The Figure 2-3 shows the effect of different parameters (H_2SO_4 concentration, H_2O_2 concentration, and temperature) on the leaching of copper. The copper concentrations in leachate varied between 17,011 mg/L and 33,497 mg/L. In accordance with literature data [50], the concentration of H_2SO_4 has no effect on copper leaching. However, the H_2O_2 concentration and the temperature have a positive effect on copper leaching (Figure 2-3a,b). The amount of copper leached (Figure 2-3c) increased with increasing H_2O_2 and temperature. This has been mentioned by several authors [47,51-52]. Studies have also confirmed that time is an important parameter in copper leaching [18]. It is mentioned that several oxidative leaching steps are required to completely dissolve all the copper contained in the PCB assemblies. It is also necessary to remove all the copper before recovering the precious metals, as it inhibits the leaching of gold [53]. So, 67 g H_2O_2 /L and 80°C are the optimum conditions for Cu leaching.



a)

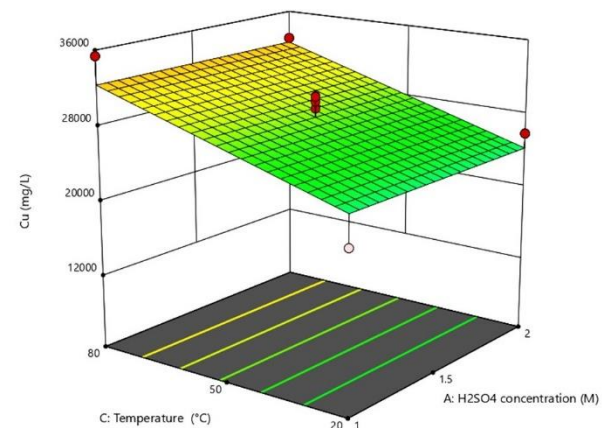
Factor Coding: Actual

Cu (mg/L)
Design Points:
● Above Surface
○ Below Surface
17011 35381

X1 = A
X2 = C

Actual Factor
B = 44.50

b)



c)

Factor Coding: Actual

Cu (mg/L)
Design Points:
● Above Surface
○ Below Surface
17011 35381

X1 = B
X2 = C

Actual Factor
A = 1.50

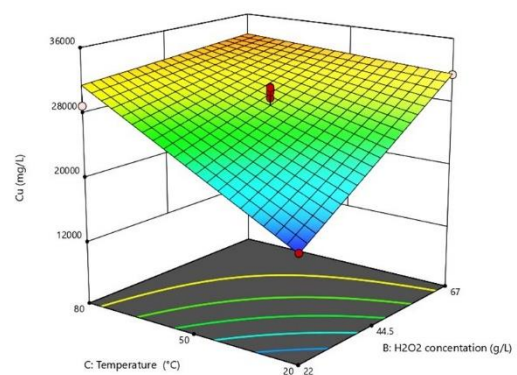


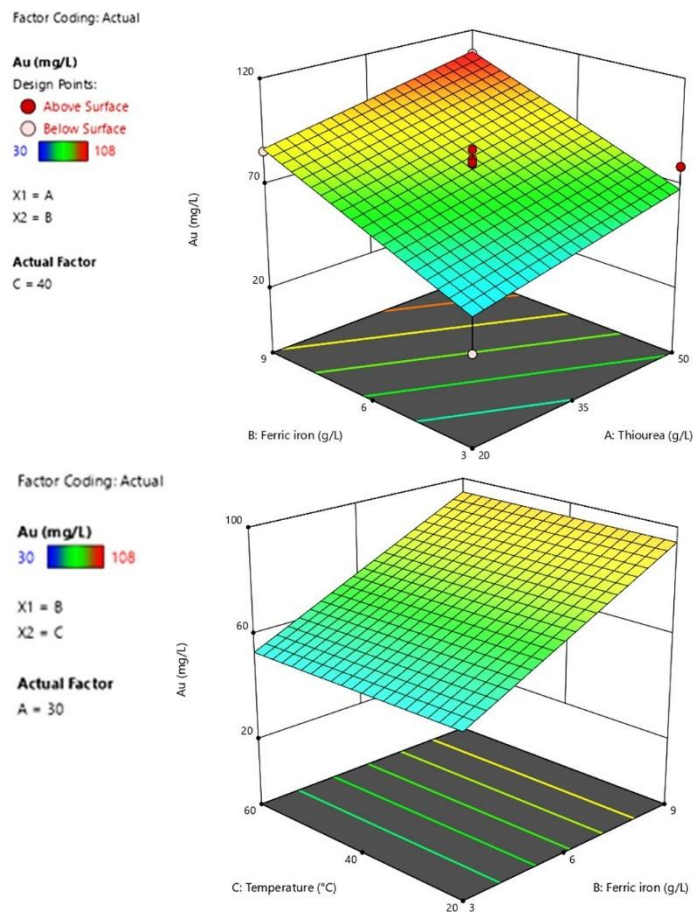
Figure 2-3

Effect of parameters on the leaching of Cu. a) Effect of H_2SO_4 concentration and H_2O_2 concentration on the Cu leaching after 180 min and at 50°C ; b) Effect of H_2SO_4 concentration and temperature on the Cu leaching after 180 min and using $44.5 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{L}$; c) Effect of H_2O_2 concentration and temperature on the Cu leaching after 180 min and using $1.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$

2.6.6 Graphics models for gold

The BBD₃ was used to model both silver and gold leaching. However, it does not appear to be significant for silver leaching. In fact, the quantity of silver leached does not vary considerably as a function of changes in leaching conditions, decreased from 99.6% to 79.6% [9].

The Figure 2-4 4shows the effect of different parameters (thiourea concentration, ferric ion concentration, and temperature) on the leaching of gold. The Au concentrations varied between 29.6 and 107.9 mg/L. Gold leaching increases with increasing concentration of ferric sulphate and thiourea in acidic media (Figure 2-4a). These results are confirmed by several other studies [17,20,54]. However, if the oxidant concentration is too high, the thiourea will irreversibly decompose into elemental sulfur and cyanamide, rendering the surface of the gold and silver passive and thus reducing the leaching capacity. In this study, the temperature was not a significant factor in gold leaching (Figure 2-4b,c). However, some studies have shown that the extent of gold dissolution increases slightly with increasing temperature (30 to 45°C) [29]. The leaching time depends on the concentration of the oxidant, but most studies have shown that in the presence of ferric sulfate, 120 min are sufficient to dissolve the gold [55]. Another advantage of acid thiourea leaching is that it enables gold, silver, and palladium to be selectively separated from a residue [17].



a)

Factor Coding: Actual

Au (mg/L)
Design Points:
● Above Surface
○ Below Surface
30 108

X1 = A

X2 = C

Actual Factor

B = 6

c)

b)

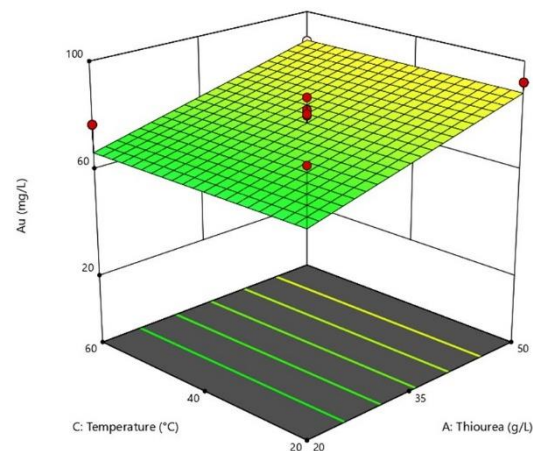
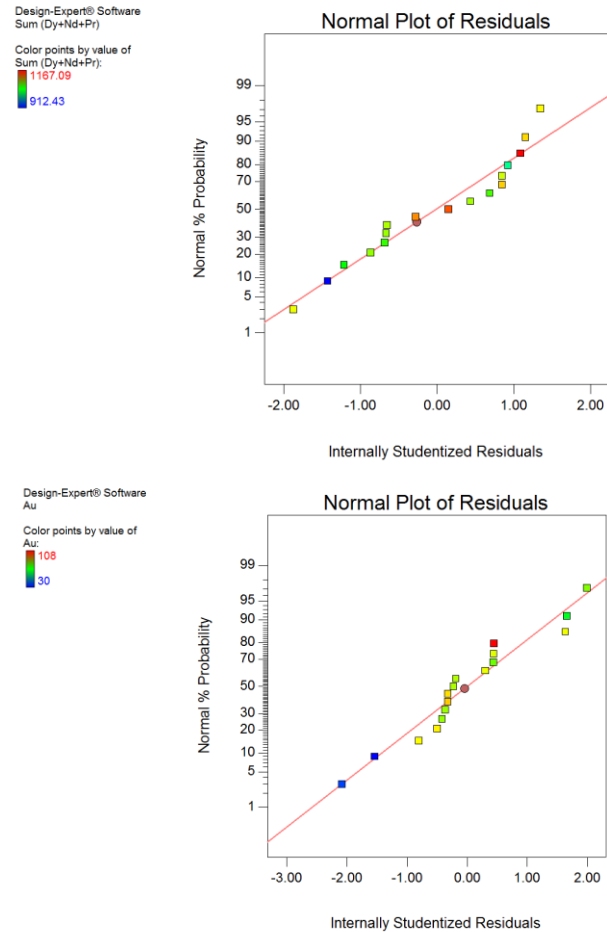


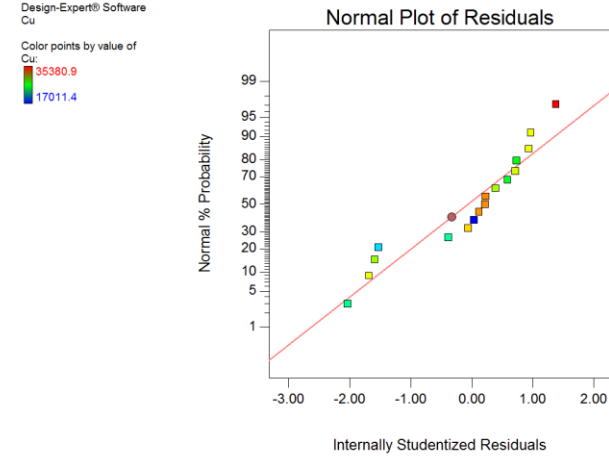
Figure 2-4

Effect of parameters on the leaching of Au; a) Effect of $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ concentration and ferric sulfate concentration on the Au leaching after 120 min and at 40°C ; b) Effect of $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ concentration and temperature on the Au leaching after 120 min and using 6 g $\text{Fe}(\text{III})/\text{L}$; c) Effect of ferric sulfate concentration and temperature in the Au leaching after 120 min and using 30 g $\text{CS}(\text{NH}_2)_2/\text{L}$

Figure 2-5 shows the relationship between the values obtained and the values predicted by the mathematical model. There is a good agreement between the predicted results (BBD) and the experimental results obtained for the different elements: REE (Figure 2-5a), copper (Figure 2-5b) and gold (Figure 2-5c).



a)



b)

c)

Figure 2-5 Relationship between the obtained values and the predicted values according to the mathematical model established for the sum of REE (a), Cu (b), and Au (c)

2.6.7 Optimization of the solubilization of the various elements

The optimum leaching conditions were determined using Design-Expert software, considering the solubilisation performance of the various elements while minimising process costs. Different criteria were imposed for each group of elements.

REEs: temperature and concentration have been minimised time is specified according to a range of acceptable results;

Cu: the concentration of sulphuric acid has been minimised while the concentration of hydrogen peroxide and the temperature are specified according to a range of acceptable results;

Au: the temperature was minimised while the concentration of thiourea and ferric sulphate is specified according to a range of acceptable results.

Based on the criteria imposed for each element, the proposed solutions are set out in Table 2.5.

The lowest concentration of sulfuric acid is the optimum condition for REE (0.2 M) and Cu (1 M). On the other hand, solubilization of Cu requires a high temperature (80°C), but optimum leaching of REE and gold occurs at room temperature (20°C). The time varies between 108 and 120 min for REE, 180 min for copper and 120 min for gold. The concentration of oxidants was 67 g H₂O₂/L for Cu and 9 g ferric sulfate/L, in the presence of 42 g thiourea/L, for gold.

The results in Table 2.5 show a good match between the proposed solutions to the model and the experimental results.

Table 2.5 Solutions suggested by Design-Expert 13.0 software for optimization of different element solubilization from PCB and comparison between predicted results of the model (BBD) and experimental results

Elements	Optimal values used						Modeled (m) and experimental (e) concentration (mg/L) after leaching									Desirability	
	H2SO4 conc. (M)	H2O2 conc. (g/L)	CS(NH2)2 conc. (g/L)	Fe2(SO4)3 conc. (g/L)	Leaching time (min)	Temp. (°C)	Dy_m	Dy_e	Nd_m	Nd_e	Pr_m	Pr_e	Cu_m	Cu_e	Au_m		Au_m
REE	0.2				120	20	35.2	31.8	895	799	200	187	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	0.776
Cu	1.0	67			180	80	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	33,302	32,866	N.A.	N.A.	0.928
Au	0.1		42.0	9.0	120	20	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	108	106	0.974

N.A. – Not applicable.

REE: there is no major difference between the solutions obtained from varying the different parameters. This suggests that the BBD is not a perfect model in this case. However, it provides good indications for efficient leaching of rare earth elements. Since the optimal conditions are set at low H_2SO_4 molarity and low temperature (room temperature), a significant improvement in processability could be achieved if the leaching time was reduced. Therefore, additional kinetic tests (15 to 180 min) were performed to determine the optimal leaching conditions for REE. The kinetic results confirm those of BBD1 showing that increasing time does not lead to a significant increase in the quantity of REEs leached. From a statistical point of view, it appears that 30 min is sufficient for the leaching of REEs as presented in Figure 2-6.

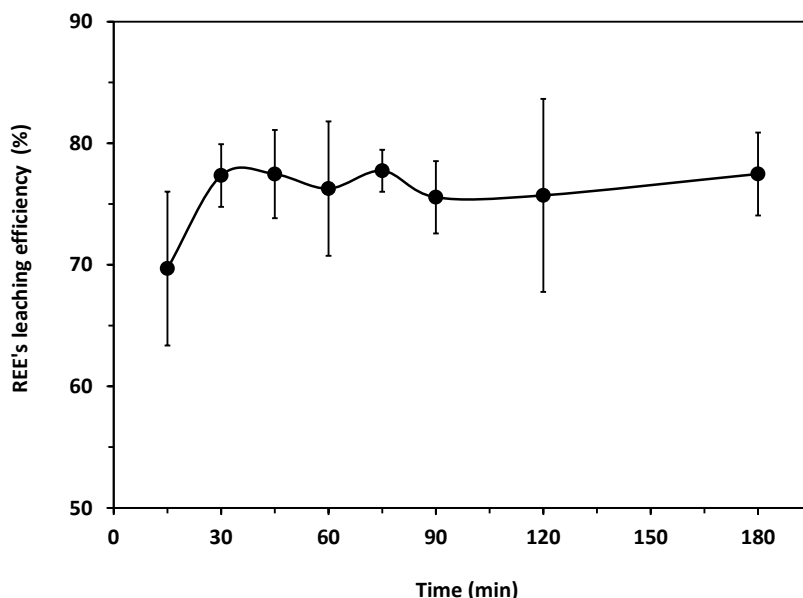


Figure 2-6 Kinetics of REE solubilization from smartphone PCB. Operating conditions: PD = 100 g/L, 0.2 M H_2SO_4 , $T = 20^\circ\text{C}$, 225 RPM

Based on the new set of parameters obtained ($[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.2 \text{ M}$, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 30 \text{ min}$) via the kinetic experiment and BBD1, the PCB powder was leached during tests carried out in triplicate. The leaching residues were washed with 50 mL of distilled water. Under optimal conditions, the leaching yields were as follows: Dy (equivalent 43 mg/L - 70%), Nd (equivalent 904 mg/L - 81%), Pr (equivalent 266 mg/L - 81%), Sm (equivalent 35 mg/L - 75%), Gd (equivalent 5 mg/L - 76%), Tb (equivalent 8 mg/L - 78%) and Fe (equivalent 2,991 mg/L - 66%). Under these conditions, copper, the most abundant element, is not leached, nor are most base and precious metals. The

concentrations of REEs in the leachate show an average of 80% leaching. Optimal leaching results are like those predicted by the model.

Based on these results, a second solubilization of the REEs was carried out under the same leaching conditions. This additional leaching step made it possible to increase the solubilization yield of the REEs to 91% (Table 2.6).

The copper is leached at high temperature for 180 min, leading to evaporation of the leaching solution and, consequently, an increase in the concentration of copper in the final leachate, making it necessary to perform volume corrections. Under optimal leaching conditions (1 M H_2SO_4 , 80°C, 180 min), 32,866 mg Cu/L was leached, which is equivalent to 96%.

A second consecutive solubilization step for the base metals was also conducted under identical leaching conditions, resulting in an increased solubilization yield of copper to approximately 100% (Table 2.6). The residue was washed twice with 100 mL of distilled water before being used for its final treatment.

Under optimal conditions 114 mg/L Au, i.e. the equivalent of 98%, was leached. After filtration, 50 ml of distilled water was added to the residue on the filter to rinse it and stop any reaction, which could explain the presence of residual gold on the residue. In addition, 484 mg Ag/L, i.e. the equivalent of 87%, was leached (based on the leachate) under optimal Au leaching conditions. The percentage of silver leaching decreased over time compared with the percentage of gold leaching. Several studies have shown that thiourea degrades over time.

Kinetic tests were carried out for the leaching of gold, silver, and copper (Figure 2-7). The results show that a leaching period of 120 to 180 min makes it possible to solubilize approximately 95% of the copper, while for gold, almost complete solubilization (98%) was achieved after 120 min of reaction. Regarding silver, a slight drop in solubilization yield is noted with increasing treatment time.

Table 2.6 shows the detailed composition of the leachate residues following the application, under optimized conditions, of the three selective stages of solubilization of REEs, base metals (mainly copper) and precious metals (Au and Ag). Solubilization efficiencies calculated based on metal concentrations in solution are also presented in this table.

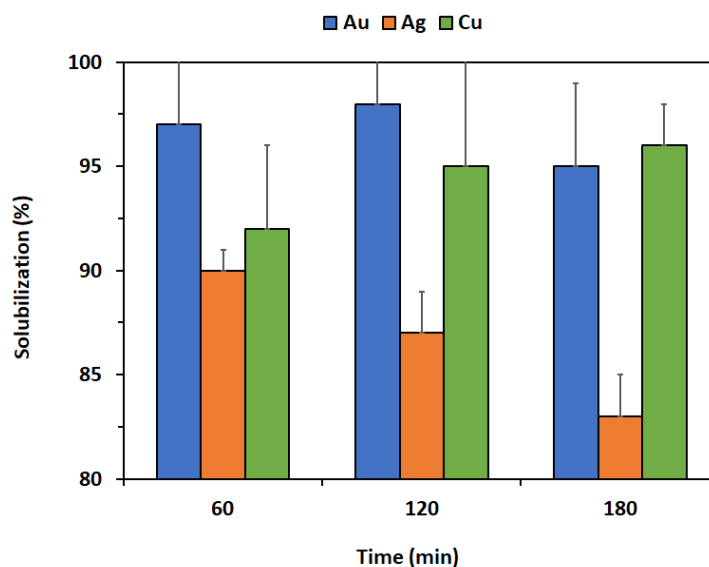


Figure 2-7 Kinetics of Cu, Ag and Au solubilization from smartphone PCBs. Operating conditions: Cu leaching (PD = 100 g/L, 1 M H₂SO₄, 67 g H₂O₂/L, T = 80°C, t = 180 min, 225 RPM); Ag and Au leaching (PD = 100 g/L, 0.1 M H₂SO₄, 42 g CS(NH₂)₂/L, 9.0 g Fe₂(SO₄)₃/L, T = 20°C, t = 120 min, 225 RPM)

Repeating the leaching step enabled almost 90% of the REEs to be selectively solubilised. The main contaminants found in the leachate containing REE are iron (68.5%), zinc (55.6%), cobalt (55.7%), and manganese (39.6%). Two subsequent base metals leaching stages solubilised virtually all the base metals, including almost 100% of the copper, 95% of the nickel and 97% of the remaining zinc. The other solubilised metals have concentrations several orders of magnitude lower than that of copper. The final leaching stage is also highly selective, with 98% of the gold and 87% of the silver solubilized, respectively. The main impurities are aluminium (30.0%), zinc (11.4%), tin (38.8%), and titanium (48.5%). The various stages of REE, base metals and precious metals leaching in optimal conditions are summarised in Figure 2-8.

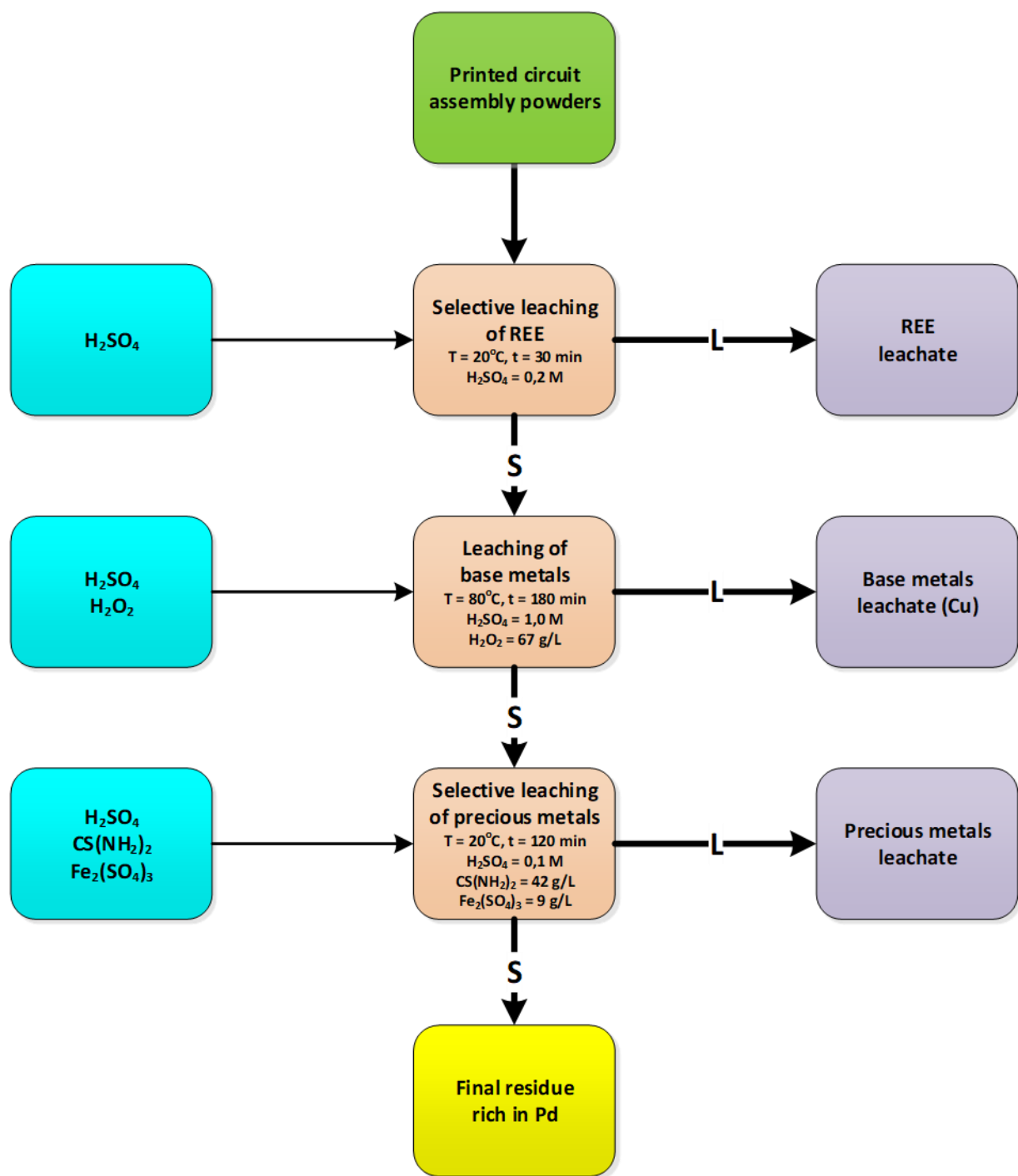


Figure 2-8 Overall metal leaching process

The three types of leachates generated will subsequently be treated to recover, concentrate, and purify the metals. Regarding REEs, it is planned to precipitate these elements in the form of REE oxalates, followed by their calcination to produce a concentrate on REE oxides. Copper can be selectively extracted by solvent extraction with the extractant LIX 84I, followed by electrodeposition of the copper. As for gold and silver, they will be recovered by conventional cementation techniques such as those reported by other studies [\[56-57\]](#).

Table 2.6 Rare earth elements, base metals, and precious metals concentrations and solubilization yields after the selective leaching steps under optimal conditions

Elements	Initial content (g/kg)	REE leaching		Base metals leaching		Precious metals leaching	
		Residue conc. (g/kg)	Solubilization (%)	Residue conc. (g/kg)	Solubilization (%)	Residue conc. (g/kg)	Solubilization (%)
Nd	11.2 ± 0.3	1.29 ± 0.07	90.8 ± 0.6	0.08 ± 0.01	91.9 ± 0.5	0.14 ± 0.00	38.3 ± 0.0
Pr	3.30 ± 0.09	0.33 ± 0.00	89.7 ± 0.1	0.07 ± 0.00	93.9 ± 0.0	0.05 ± 0.00	27.3 ± 0.0
Dy	0.62 ± 0.02	0.18 ± 0.00	79.2 ± 0.6	0.09 ± 0.00	74.9 ± 2.2	0.01 ± 0.00	0.46 ± 0.00
Sm	0.47 ± 0.05	0.10 ± 0.01	85.6 ± 0.0	<9.2 × 10 ⁻⁵	NA	<9.210 ⁻⁵	NA
Gd	0.07 ± 0.00	0.004 ± 0.006	76.0 ± 0.0	<6.8 × 10 ⁻⁵	NA	<6.810 ⁻⁵	NA
Tb	0.11 ± 0.00	<1.2 × 10 ⁻⁴	78.0 ± 0.0	<1.2 × 10 ⁻⁴	NA	<1.2 × 10 ⁻⁴	NA
Ho	0.04 ± 0.00	<1.9 × 10 ⁻⁴	59.0 ± 2.0	0.01 ± 0.0	NA	<1.9 × 10 ⁻⁴	NA
Y	0.03 ± 0.00	0.03 ± 0.01	16.8 ± 0.0	0.02 ± 0.00	27.8 ± 0.3	0.02 ± 0.00	NA
Cu	336 ± 2	345 ± 18	0.05 ± 0.00	1.80 ± 0.84	100 ± 1.2	0.37 ± 0.01	4.69 ± 0.97
Fe	45.6 ± 4.8	18.0 ± 0.6	68.5 ± 2.0	2.24 ± 0.51	92.9 ± 9.5	1.47 ± 0.11	5.15 ± 0.83
Ni	22.4 ± 1.1	23.6 ± 0.7	1.87 ± 0.00	3.19 ± 0.34	94.6 ± 1.4	1.02 ± 0.24	0.40 ± 0.81
Al	20.2 ± 1.9	20.1 ± 1.3	3.16 ± 0.00	4.66 ± 0.10	83.1 ± 0.3	1.70 ± 0.03	30.0 ± 3.2
Ca	19.6 ± 0.4	14.8 ± 1.1	6.78 ± 4.10	7.45 ± 0.05	60.4 ± 0.2	1.57 ± 0.04	0.26 ± 0.11
Ba	17.8 ± 1.1	18.6 ± 0.6	0.08 ± 0.00	14.3 ± 0.4	60.5 ± 4.6	11.3 ± 0.7	0.35 ± 0.00
Sn	17.4 ± 2.7	18.5 ± 1.2	5.36 ± 0.00	33.8 ± 0.3	6.64 ± 0.00	12.6 ± 0.8	38.8 ± 0.8
Ti	4.74 ± 0.04	5.24 ± 0.61	1.56 ± 0.0	5.34 ± 0.61	7.25 ± 0.00	4.41 ± 0.02	48.5 ± 1.2
Zn	4.50 ± 0.68	3.24 ± 0.10	55.6 ± 3.1	0.11 ± 0.02	97.3 ± 0.7	0.09 ± 0.02	11.4 ± 5.2
Mg	1.71 ± 0.10	2.07 ± 0.22	10.4 ± 1.0	0.42 ± 0.06	77.7 ± 2.7	0.05 ± 0.02	2.60 ± 0.51
Co	0.67 ± 0.02	0.35 ± 0.13	55.7 ± 6.2	0.21 ± 0.00	73.0 ± 0.1	<DL	NA
Cr	0.66 ± 0.09	0.70 ± 0.02	10.9 ± 0.0	0.62 ± 0.07	51.4 ± 0.0	0.49 ± 0.30	2.17 ± 0.46
Mn	0.34 ± 0.08	0.29 ± 0.03	39.6 ± 10.6	0.07 ± 0.00	83.8 ± 0.1	0.05 ± 0.01	1.78 ± 0.69
Au	0.61 ± 0.08	0.79 ± 0.04	NA	1.16 ± 0.07	NA	0.28 ± 0.08	98.5 ± 1.5
Ag	1.78 ± 0.08	30.0 ± 0.6	NA	5.56 ± 0.63	NA	0.59 ± 0.09	86.9 ± 1.6
Weight loss (%)		7.52 ± 0.25		48.9 ± 5.5		4.40 ± 0.26	

NA: not applicable.

2.7 Conclusions

Using a statistical experimental approach, the present study has established optimal selective leaching conditions for three types of metals present in PCBs from used smartphones. A first double leaching step under slightly acidic conditions (0.2 M H_2SO_4 , $T = 20^\circ\text{C}$) effectively solubilizes rare earths. A second double leaching stage under acidic and oxidizing conditions (1.0 M H_2SO_4 and 67 g $\text{H}_2\text{O}_2/\text{L}$, $T = 80^\circ\text{C}$) solubilizes a large proportion of the base metals, including copper present in high concentration. Finally, an acid leaching step with thiourea and ferric sulfate (0.1 M H_2SO_4 , 42 g $\text{CS}(\text{NH}_2)_2/\text{L}$, 9 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{L}$, $T = 20^\circ\text{C}$) solubilizes gold and silver. Applying this strategy of selective leaching steps will facilitate the recovery of these metals during downstream recovery and purification steps. Studies are currently underway to validate this process on a pre-industrial pilot scale, including the leaching, recovery, and purification stages.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Funding

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada under Grant No. RGPIN-2019-05767 and Fonds de recherche du Québec – Nature et Technologies FRQNT (Grant 2021-PR-284426).

Acknowledgments

We thank Geneviève Rioux and Justine Dionne for technical support during the experiments at the INRS laboratory.

3 DEUXIÈME ARTICLE

**Leaching and recovery of rare earth elements, copper, nickel,
silver and gold from used smartphone circuit boards**

**Lixiviation et purification des éléments de terres rares, du cuivre, du nickel, de
l'argent et de l'or des assemblages de circuits imprimés de téléphones cellulaires
et intelligents usagés**

Auteurs : Salmata Diallo, Lan-Huong Tran, Dominic Larivière, Jean-François Blais

Titre de la revue : *Minerals Engineering*

Date d'acceptation : Novembre 2024

Contribution des auteurs :

L'étudiante a effectué la revue bibliographique, mis au point la procédure expérimentale, réalisé les expériences, interprété les résultats et rédigé l'article. L'associée de recherche Lan Huong Tran et le professeur (directeur du projet de thèse) Jean-François Blais ont assisté l'étudiante dans la mise au point du protocole expérimental, ainsi que dans l'interprétation des résultats, l'écriture et les étapes de correction et de révision de l'article. Le directeur de thèse a également soumis l'article au journal. Les professeurs Dominic Larivière et Jean-François Blais ont aidé l'étudiante dans le choix du protocole expérimental et lors de la correction du manuscrit.

Lien entre l'article et l'article suivant

Dans le premier article, à la suite du prétraitement et de la caractérisation physico-chimique, il a été déterminé les différents paramètres de lixiviation. Ces paramètres, grâce aux plans d'expériences, ont été optimisés permettant ainsi de lixivier en trois étapes les éléments de terres rares, les métaux de base puis les métaux précieux. L'or et l'argent sont lixiviés ensemble bien que les résultats du Box-Benkhken n'étant pas significatifs pour la lixiviation de l'argent. Dans la

volonté de purifier sélectivement l'or et l'argent, il a été effectué des tentatives de lixiviations sélectives de ces deux métaux. Cela a été effectif grâce à une lixiviation oxydative, en amont, de l'argent présentée dans le présent article. Pour ce qui des purifications, l'acide oxalique a permis de valablement précipiter les ETR et le nickel. Aussi des produits finaux, de bonne pureté, ont été recueillis après calcination. De la poudre de cuivre a été produite à la suite d'une extraction par solvant sélective avec le LIX-84I et d'une électrodéposition de 120 min. Enfin des cémentations réussies de l'or et de l'argent ont été eues avec des poudres de zinc et de cuivre respectivement. Une fois ces différentes étapes entérinées, il a été possible d'entrevoir un procédé global et une évaluation technico-économique. Ces deux derniers éléments constituent le corps du troisième article ([Section 4](#)).

Résumé

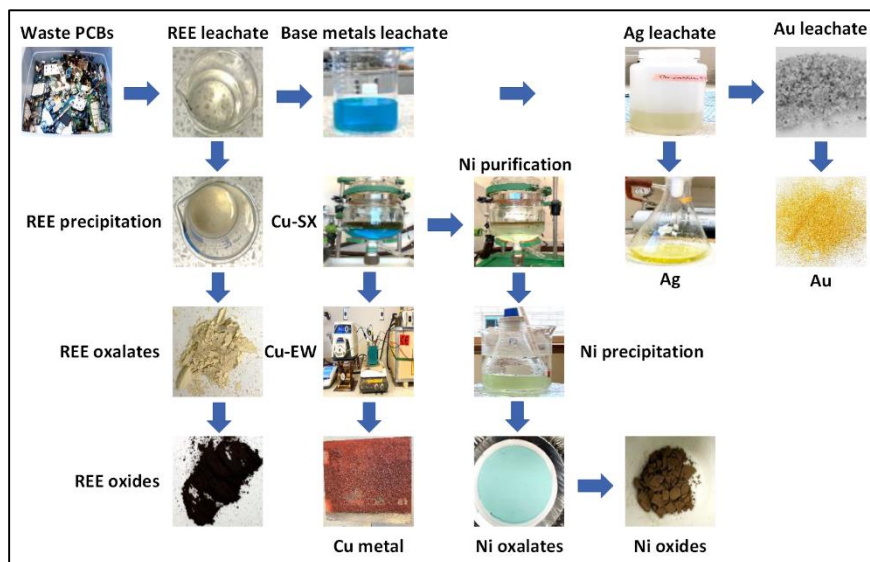
Les assemblages de circuits imprimés (ACI), un flux minier urbain, constituent une source concentrée d'éléments de terres rares (ETR), de métaux de base et de métaux précieux. Cette étude évalue les performances d'une chaîne de traitement hydrométallurgique complète pour l'extraction et la récupération des éléments de terres rares, du cuivre, du nickel, de l'argent et de l'or à partir de lixiviats produits à partir d'ACI trouvés dans des téléphones cellulaires et intelligents, par le biais de quatre étapes de lixiviation sélective. Dans un lixiviat d'ETR ([Dy] = 43 mg/L, [Gd] = 5 mg/L, [Nd] = 266 mg/L, [Sm] = 35 mg/L, [Tb] = 8 mg/L, [Ho] = 2 mg/L), 92 % des ETR ont été précipités à température ambiante avec un rapport molaire $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ / ETR de 2/1. La calcination des précipités d'oxalate de terres rares à 800°C a produit un mélange d'oxydes de terres rares (OTR) d'une pureté de 91%. A partir du lixiviat des métaux de base ([Cu] = 19 376 mg/L et [Ni] = 1 264 mg/L), le Cu a été électrodéposé pendant 120 min (pH = 3, courant 270 A/m²) tandis que le Ni a été précipité par addition d'acide oxalique ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ /Ni ratio molaire de 2/1, pH 4,4, T = 60°C, t = 60 min), suivie d'une calcination à 600°C pendant 4 h pour former du NiO (93% de pureté). Trois étapes de lixiviation oxydante (10% w/v de solides, T = 80°C, t = 180 min, 1,0 M H_2SO_4 , 67 g H_2O_2 /L, T = 80°C, t = 180 min) ont permis de solubiliser 97% de l'Ag. Par la suite, avec l'ajout de Cu (rapport massique Cu/Ag de 2), à température ambiante et pendant 120 min, l'Ag a été précipité à 99,4% dans le premier lixiviat ([Ag] = 488 mg/L). Un rapport de masse Zn/Au de 30 a précipité 99,1% d'or à la température ambiante dans le lixiviat d'or ([Au] = 107 mg/L).

Mots clés : Déchets de téléphones cellulaires et intelligents, lixiviation sélective, récupération des métaux, extraction par solvant, électrodéposition, précipitation sélective, métaux critiques et stratégiques

3.1 Highlights

- Selective leaching of rare earths, base metals, silver, and gold from waste PCBs.
- Rare earth oxide concentrate (91% purity) obtained by oxalate precipitation.
- Copper recovery (99.7%) by solvent extraction with LIX 84I and electrodeposition.
- NiO of 93% purity obtained after oxalate precipitation and calcination.
- Cementation of 99.4% of Ag and 99.1% of Au with copper and zinc powder.

3.2 Graphical abstract



3.3 Abstract

Printed circuit board (PCB) assemblies, an urban mining stream, constitute a concentrated source of rare earth elements (REEs), base metals and precious metals. This study evaluates the performance of a complete hydrometallurgical treatment chain for extracting and recovering REEs, Cu, Ni, Ag and Au from leachates produced from PCBs found in smartphones via four selective leaching steps. In a REE leachate ($[\text{Dy}] = 43 \text{ mg/L}$, $[\text{Gd}] = 5 \text{ mg/L}$, $[\text{Nd}] = 266 \text{ mg/L}$, $[\text{Sm}] = 35 \text{ mg/L}$, $[\text{Tb}] = 8 \text{ mg/L}$, $[\text{Ho}] = 2 \text{ mg/L}$), 92% of REEs was precipitated at room temperature with $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{REE}$ molar ratio of 2/1. Calcination of the REE-oxalate precipitates at 800°C resulted in a mixture of rare earth oxides (REO) with a 91% purity. From the base metal leachate ($[\text{Cu}] = 19,376 \text{ mg/L}$ and $[\text{Ni}] = 1,264 \text{ mg/L}$), Cu was electrodeposited during 120 min ($\text{pH} = 3$, current 270 A/m^2) while Ni was precipitated by addition of oxalic acid ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{Ni}$ molar ratio of 2/1, $\text{pH} 4.4$, $T = 60^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ min}$), followed by calcination at 600°C for 4 h to form NiO (93% purity). Three oxidative leaching steps (10% w/v solids, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 180 \text{ min}$, $1.0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $67 \text{ g H}_2\text{O}_2/\text{L}$, $T = 80^\circ\text{C}$, $t = 180 \text{ min}$) solubilized 97% of Ag. Subsequently, with the addition of Cu (Cu/Ag mass ratio of 2), at room temperature and 120 min, Ag was precipitated 99.4% in the first leachate ($[\text{Ag}] = 488 \text{ mg/L}$). A Zn/Au mass ratio of 30 precipitated 99.1% of gold at the room-temperature from the gold leachate ($[\text{Au}] = 107 \text{ mg/L}$).

Key words: smartphones waste, selective leaching, metals recovery, solvent extraction, electrodeposition, selective precipitation, critical and strategic metals

3.4 Introduction

The transition to clean energy thanks to technological innovations and the need to decarbonize our economy have created an unprecedented demand for so-called critical and strategic metals (e.g. copper, nickel, cobalt, rare earth element (REE)). This need for specific metals has been exacerbated by their presence in electronic devices such as tablets and telephones, which contain rare and precious metals ([Jing-Ying et al., 2012](#)). By the end of 2025, the total number of mobile devices (phones and tablets) in use will exceed 18.2 billion, divided between 7.5 billion users ([The Radicati Group 1, 2021](#)). Unfortunately, these devices eventually become unusable or obsolete, and end up as e-waste. In 2022, the world produced 62 Mt of e-waste, including 46 Mt of small computer equipment, including used smartphones ([Baldé et al., 2024](#)). That's almost 4,000 t of electronic waste thrown onto the planet every hour ([He et al., 2008](#)). In other words, the short lifespan of communications equipment has led to an unprecedented production of obsolete devices, representing both a major environmental challenge and a significant reserve of metals of interest ([Huang et al., 2009](#); [Paiano et al., 2013](#)).

Several laboratory and industrial-scale efforts have been undertaken to recover metals from electronic scrap, including used telephone circuit assemblies. These initiatives are generally limited to the recovery of copper (Ni, Zn, etc. are considered impurities) and precious metals such as Au, Ag and Pd from printed circuit board (PCB) scrap. [Quinet et al. \(2005\)](#) studied a test bed for extracting metals from PCB in cell phones, comprising a sulfuric acid oxidative leaching process to dissolve copper, a chloride oxidative leaching process to dissolve palladium and copper, and cyanidation to recover gold, silver, and palladium. In addition, [Xu et al. \(2009\)](#) applied hydrometallurgical processes including iodine leaching and precipitation to recover gold from used PCB. [Ha et al. \(2010\)](#) found that leaching gold from used cell phone PCB using a copper-ammonia-thiosulfate solution was an alternative to conventional, toxic cyanide leaching of gold. Furthermore, [Behnamfard et al. \(2013\)](#) proposed a process for recovering Cu from PCB by oxidative leaching, followed by the solubilisation of Ag and Au by acid thiourea in the presence of ferric iron and finally Pd by a NaClO-HCl-H₂O₂ leaching system. [Birloaga et al. \(2014\)](#) focused on the leaching of precious metals from computerized PCB by thiourea. Different hydrometallurgical processes are being researched for the REE recovery from electronic waste, involving permanent magnets (NdFeB) ([Bonin et al., 2021](#)), light-emitting diode (LED) lamps and fluorescent ([Rebello et al., 2020](#)) and nickel metal hydride (NiMH) batteries ([Otron et al., 2023](#)). However, the REE content in waste PCB and their potential as a secondary source for this group of elements have not been considerably addressed.

Hydrometallurgical processes comprise two main stages: (1) extraction of metal from solution by chemical leaching in acid or alkaline media, and (2) purification of the solution and recovery of the metal by various methods such as precipitation, cementation, solvent extraction, and electrodeposition. Purification of base metals, including copper and nickel, is generally achieved by solvent extraction followed by electrodeposition and precipitation (Oishi et al., 2007; Reddy and Priya, 2004; Sarangi et al., 2007). Panigrahi et al. (2009) extracted 99.75% of the copper using a four-step solvent extraction, with an organic/aqueous (O/A) volume ratio of 4/3 and 25% LIX 84I (pH: 0.5-4.6- and 5-min contact time). Kasper et al. (2011) recovered 92% of the copper present in the leachate by electrodeposition on a copper cathode and a platinum anode with a current density of 3 A/dm² and a treatment time of 180 minutes. Solvent extraction with 5% Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) at pH 3.48 enabled Jha et al. (2014) to recover 91.6% of nickel from a used PCB leachate. Several authors have recovered silver/gold by cementation with copper or zinc (Deschênes, 1989; Deveci et al., 2016; Jaskula, 2009). For example, 54% to 78% of the Ag concentration was reduced with zinc in a single step by Kuleyin and Uysal (2020).

In previous research, a process for the selective leaching of metal groups from used smartphone PCB was demonstrated, including (1) REE, (2) Cu and Ni, (3) Ag and Au and Pd remaining in the final fraction. The originality of the present study lies in the selective oxidative leaching of silver and the progressive purification of several metal groups from their leachate (REE, copper and nickel, silver, and gold) from smartphone PCB with high purity.

3.5 Materials and methods

3.5.1 Preparation of the leachates from PCB

The smartphones used in this study were collected at Laval University and the Institut national de la recherche scientifique in Quebec City in spring 2020. Approximately 18 kg were collected at the two collection points. Prior to purification and metal recovery, the smartphones underwent various successive pre-treatment stages (dismantling, shredding, crushing, and sieving) to produce a powder size of less than 425 μm . This powder then underwent several successive and selective leaching stages. Thus 10 g sample is solubilized in 100 ml leaching solution.

The overall leaching process, as described in previous studies, involves the selective solubilization of REE, copper and nickel, silver, and gold in three stages ([Diallo et al., 2024](#)). In this study, silver was leached separately, making a total of four steps. Figure 3-1 shows the leaching procedure for REE, copper, silver, and gold, with the final residue being concentrated Pd and plastics/resins.

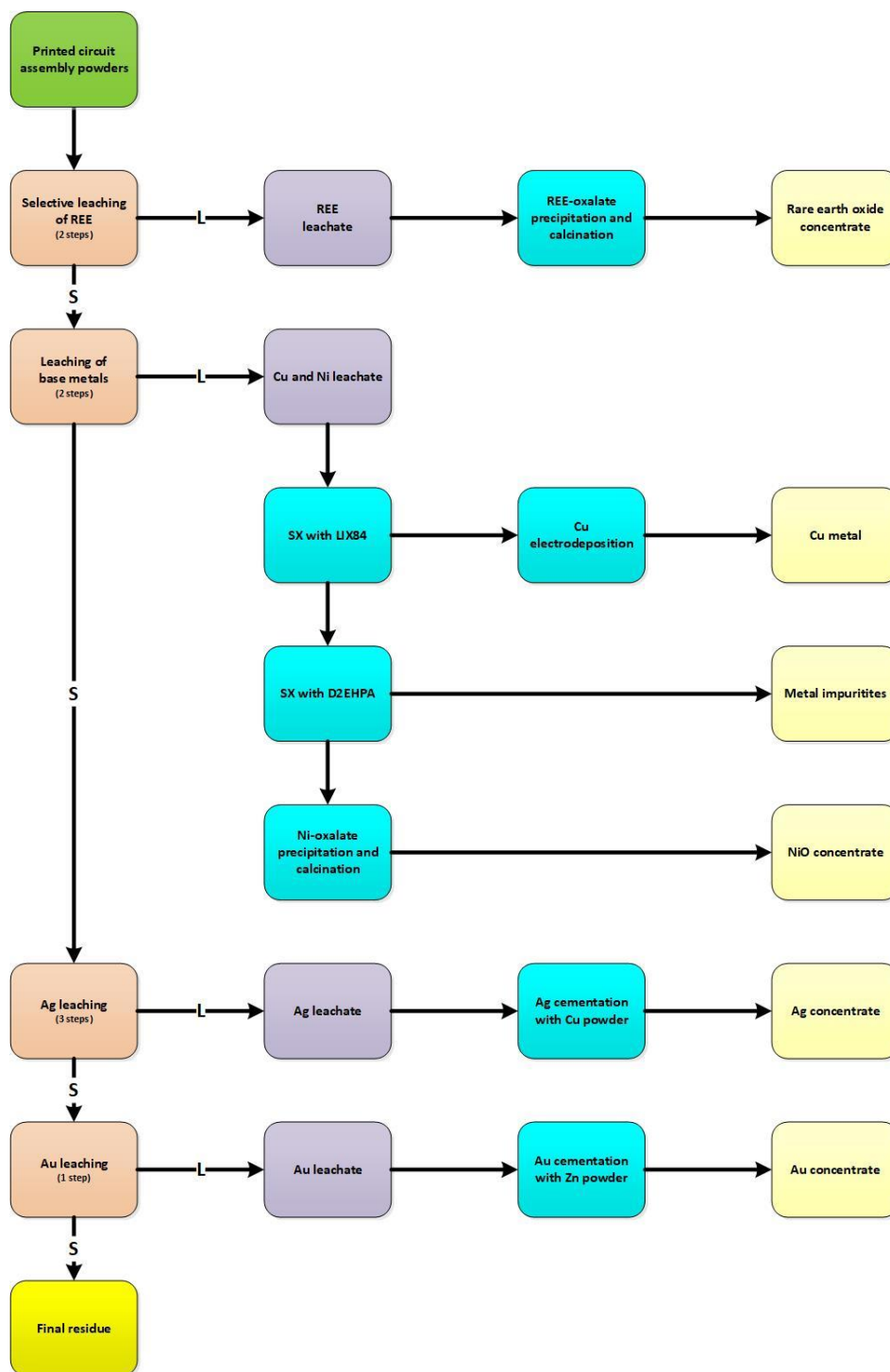
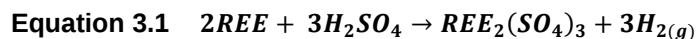


Figure 3-1 Detailed flowsheet of the hydrometallurgical process for processing printed circuit board assembly powders

3.5.1.1 Preparation of REE leachate

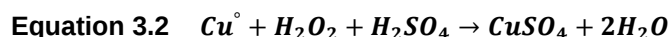
The REE leachate was obtained after the leaching process had been repeated twice with the optimum conditions found in our previous work (Diallo et al., 2024). These consisted in applying the following leaching conditions: 0.2 M H₂SO₄, 10% w/v solids, T = 20°C and t = 30 min (Equation 3.1).



Only the first leachate, which is the most concentrated, was used for REE recovery, the main impurity being iron generally concentrated in the magnetic fraction of printed circuit assembly boards (Yamane et al., 2011). The second REE leachate, due to its lower concentration, was recirculated in the process.

3.5.1.2 Preparation of base metals (copper and nickel) leachate

REE leach residues (Figure 3-1) were used to leach base metals (Cu, Ni, Al, Zn, etc.). For this study, the focus was intentionally on copper, the most abundant base metal in the samples. Leaching conditions were optimized by means of an experimental design using the Box-Behnken methodology (Diallo et al., 2024). Leaching conditions consisted of two consecutive steps with 1.0 M H₂SO₄, 67 g H₂O₂/L, 10% w/v solids, T = 80°C and t = 180 min.

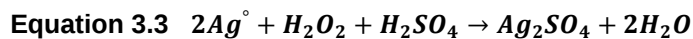


Under these leaching conditions, nickel was also optimally dissolved.

3.5.1.3 Preparation of silver leachate with H₂O₂

Silver was leached from copper leaching residues. Since the amount of hydrogen peroxide introduced during the first two leaching processes is a function of the amount of copper, silver leaching only takes place after the copper has been fully solubilized. Moreover, silver can be encapsulated by copper, making it necessary to solubilize the copper layer before reaching it.

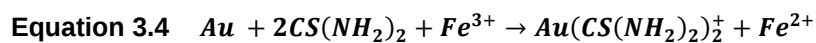
Silver was solubilized by three oxidative leaching attacks carried out with 1.0 M H₂SO₄, 67 g H₂O₂/L, 10% w/v solids, T = 80°C and t = 180 min as described in the [Equation 3.3](#).



At the end of the various silver leaching stages, around 6.5% of the mass is lost. The leach residue is washed with distilled water to a volume of around 10% w/v solids. The final leach residue contains palladium (0.40 ± 0.02 g/kg) and plastics/resins ([Diallo et al., 2024](#)).

3.5.1.4 Preparation of gold leachate

Optimum conditions for the leaching of gold by thiourea ([Equation 3.4](#)) in acidic media have been presented previously ([Diallo et al., 2024](#)). Conditions include two consecutive leaching steps with 0.1 M H₂SO₄, 42 g CS(NH₂)₂/L, 9 g Fe₂(SO₄)₃/L, 10% w/v solids, T = 20°C and t = 120 min.



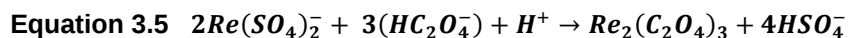
3.5.2 Metals recovery

The metals were recovered by various processes: precipitation, solvent extraction, electrodeposition, and cementation.

3.5.2.1 Recovery of rare earth elements

REE REE precipitation tests were carried out with several reagents (oxalic acid, sodium phosphate, sodium sulfate and sodium hydroxide) at temperatures of 20°C and 60°C and with varying amounts of reagents, based on the stoichiometric amount of the sum of the REE (ΣREE).

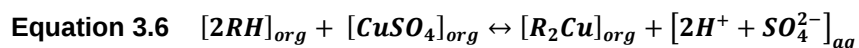
Precipitation takes place according to the [Equation 3.5](#) below:



Compared to the other chemicals tested, only oxalic acid was able to selectively precipitate REE (2X stoichiometric ratio of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{REE}$, $T = 20^\circ\text{C}$, time = 10 min). The REE oxalate precipitate obtained was then calcined (800°C) and transformed into rare earth oxides (REO).

3.5.2.2 Recovery of copper

Solvent extraction: Several solvent extraction tests were carried out with 2-hydroxy-5-nonylaceto-phenone oxime (LIX 84I) (BASF Canada Inc.) diluted in kerosene (Recochem. Inc.). Different loading percentages of LIX 84I (25%, 30%, 43.5% and 50%) in the diluent were tested as well as various O/A (1/1 2/1). Additional tests were carried out by varying the pH (2, 3, and 4) while maintaining an O/ A ratio of 2/1, room temperature and a reaction time of 15 min. sulfuric acid stripping tests were carried out with different concentrations: 2.0, 2.5, and 3.0 M, ratio O/A: 1/1. Copper is solvent-extracted according to the following equation:



Copper electrodeposition: Electrodeposition was carried out in a 0.5 L electrolytic cell (acrylic, 3.5 cm wide, 13.5 cm long and 17 cm deep) using rectangular sheets of electrodes (copper, stainless steel, and RuO_2/Ti anodes) with a surface area of 110 cm^2 (11 cm x 10 cm) and separated by 1 cm. The experiences have been done under stirring conditions using a bar magnet and recirculation of the solution via a pump (60 turns/min) (Figure 3-2). The first tests consisted in determining the type of cathode (copper or stainless steel) and anode (copper, stainless steel, and RuO_2/Ti anodes) and the number of cathodes (one or two) to be used. Once the best conditions had been found (type and number of cathodes), different current intensities (2, 3 and 4 A) and pH values (2.0, 2.5 and 3.0) were investigated. After the optimum conditions had been defined (kinetics studies were performed (30 – 300 min). Due to the limited quantity of leachates and samples, all preliminary tests and kinetics were carried out with a synthetic copper solution, prepared by dissolving copper sulfate salts ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Fisherbrand, ACS-pure reagent). These optimum conditions were then applied to the real Cu leachate, which are a blend of all the solutions resulting from the Cu stripping process.

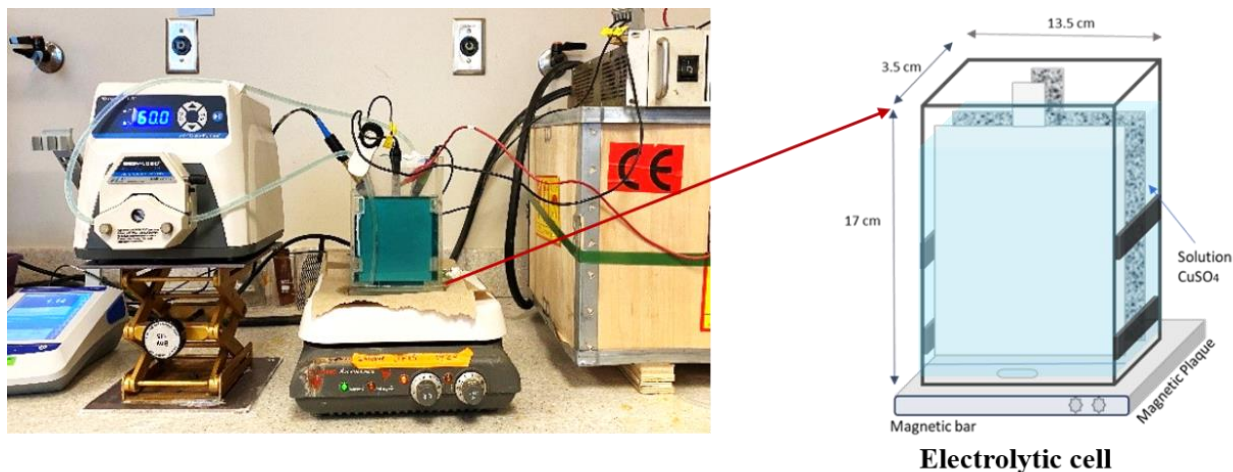


Figure 3-2 View of the copper electrodeposition system

3.5.2.3 Recovery of nickel

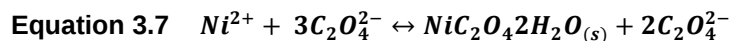
There is no commercially available solvent designed solely for the selective extraction of nickel. This is why, after solvent extraction of copper, selective precipitation/solvent extraction tests were carried out with several chemicals to isolate nickel from other impurities such as iron, zinc, calcium, and aluminium.

Solvent extraction: Nickel solvent extraction tests were carried out with 12% of Cyanex 272 (Cytec Canada Inc.) diluted with Kerosene (Recochem. Inc., Canada) and 5% of Tributyl Phosphate) (TBP) (99+ %, Fisher Scientific Canada). Other tests were carried out with 10.2% of Bis (2-ethylhexyl) hydrogen phosphate (D2EHPA) (95%, Fisher Scientific Canada) diluted with kerosene and 6% of TBP. Tests were carried out at room temperature and at 60°C, at various pH values (2.5, 3.2, 4.5, 6.0, 6.9), an organic/aqueous ratio of 1/1 and a contact time of 15 min. The quantities required of Cyanex 272 and D2EHPA were determined via stoichiometric calculations. A third type of purification test on the nickel solution was carried out using 10% LIX 84I with an O/A ratio of 1/1.2, with extraction pH ranges from 4.9 to 6.7 at room temperature. The highest extraction yields were obtained with D2EHPA.

Ni precipitation: Precipitation was carried out on two levels. The raffinate from the copper solvent extraction was precipitated with oxalic acid and/or sodium hydroxide at room temperature and

60°C for 1 h under stirring. Precipitation was carried out at different pH values (1-2.5). The aim is to precipitate all other metals considered impurities to obtain a purified nickel solution.

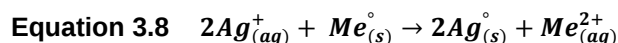
After solvent extraction with D2EHPA, purified nickel solutions were precipitated with oxalic acid and sodium hydroxide at 60°C for 1 h. Oxalic acid precipitation was carried out with a nickel/oxalate ratio of 1/2, under stirring for 1 h (Equation 3.7).



Sodium hydroxide must be added to achieve a pH of 4. Precipitation with sodium hydroxide was carried out up to a pH of 11. Nickel oxalates and hydroxides were then calcined at 600°C for 4 h to convert them into nickel oxides.

3.5.2.4 Recovery of silver and gold

Case-hardening tests were carried out with zinc and copper powder. Both silver and gold were case-hardened with zinc using different mass Zn/(Au or Ag) ratios (0.22, 1.00, 1.77, 2.0, 10, and 12) according to Equation 3.8.



Cementation (Ag and Au) with copper was also carried out using different mass Cu/(Au + Ag) ratios (20, 30, and 50). The various stages in metal recovery are summarised in Figure 3-1.

3.5.3 Elemental quantification

Prior to analyses, solutions were filtered using G6 glass fiber paper (Fishier brand, Fisher Scientific, Ottawa, ON, Canada) with pore sizes of 1.5 µm to remove solid particles. The filtrates obtained were acidified (HNO₃: 5% v/v) prior to analysis. Metal concentrations were determined using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES, model 725-ES, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) and pH was measured using a pH meter (Fisher Scientific Accumet XL500, Ottawa, ON, Canada).

3.6 Results and discussion

3.6.1 Metals leaching

PCB assemblies are made from an alloy of several metals. Previous studies have shown that they are generally composed of several metals such as Cu (34%), Ni (2%), Ag (0.2%), Au (0.06%), Pd (0.04%) and REE: Nd (1%), Pr (0.3%), Dy (0.06%). Metal concentration was determined by acid digestion on a hot plate (HCl, aqua regia, HNO₃ at 90°C). The various leaching stages resulted in the solubilization of 90% of REE, 100% of Cu, 95% of Ni, 98% of Au and 87% of Ag.

3.6.2 Characterization of four leachates

The various leachates obtained under optimum conditions are presented in Table 3.1. The first leaching step (0.2 M H₂SO₄, T = 20°C, t = 30 min) selectively solubilized the REE, iron being the main impurity. Repeating the leaching step under the same conditions improved the REE solubilization rate, as shown in Table 3.1. An oxidative leach (1.0 M H₂SO₄ and 67 g H₂O₂/L, T = 80°C, t = 180 min) on the residues repeated twice also led to higher solubilisation of base metals including copper and nickel. In our previous paper (Diallo et al., 2024), thiourea (0.1 M H₂SO₄, 42 g CS(NH₂)₂/L, 9 g Fe₂(SO₄)₃/L, T = 20°C, t = 120 min) was used to leach gold efficiently, but also silver. For this reason, a new oxidative leaching procedure was included between the copper and gold leaching stages, to selectively leach the silver upstream and separate it from gold. Three oxidative leaching steps (1.0 M H₂SO₄, 67 g H₂O₂/L, 10% solids w/v, at 80°C and 180 min) led to a Ag solubilization yield of approximately 97%. The results of the successive leaching stages were used to generate the final leachates (average) shown in Table 3.1. As stated previously, there are few data in the literature regarding the oxidative leaching of silver with sulfuric acid and hydrogen peroxide. Deveci et al. (2016) mentioned the possibility of leaching silver in sulfuric acid in the presence of hydrogen peroxide without providing yields as evidence. Birloaga et al. (2014) obtained a leaching yield of 45% for Ag using 2M H₂SO₄ and 5% H₂O₂ (25°C, 1/10 S/L ratio and 200 rpm). In a two-stages leaching procedure, Liu et al. (2016) extracted over 93.7% and 96.4%, of Pd and Ag, respectively from PCB powder by supercritical-CO₂ modified with acetone and KI-I₂.

Table 3.1 Leachate of the various metals contained in the printed circuit assemblies of used mobile phones

Elements	REE leachate (n=3)			Cu and Ni leachate (n=3)			Ag leachate				Au leachate
	First Leachate (mg/L)	Second leachate (mg/L)	Total (average) (mg/L)	First leachate (mg/L)	Second leachate (mg/L)	Total (average) (mg/L)	First leachate (mg/L)	Second leachate (mg/L)	Third leachate (mg/L)	Total (average) (mg/L)	Single leachate (mg/L)
Al	56.0 ± 2.0	7.71 ± 2.24	31.9 ± 2.1	1,489 ± 245	251 ± 2	870 ± 123	141 ± 7	59.9 ± 3.7	53.3 ± 1.7	84.7 ± 3.9	1.08 ± 0.05
Ba	1.21 ± 0.00	0.15 ± 0.08	0.68 ± 0.04	611 ± 0.00	260 ± 1	436 ± 0.04	0.23 ± 0.03	<DL	0.29 ± 0.23	0.17 ± 0.17	<DL
Ca	124 ± 1	9.06 ± 4.44	66.4 ± 2.7	776 ± 161	152 ± 21	464 ± 91	179 ± 9	51.9 ± 2.6	52.3 ± 1.5	94.6 ± 4.4	2.52 ± 0.12
Cr	5.51 ± 1.00	1.70 ± 0.32	3.61 ± 0.66	24.6 ± 1.3	15.0 ± 0.1	19.8 ± 0.66	0.71 ± 0.61	1.02 ± 0.04	ND	0.58 ± 0.22	0.18 ± 0.02
Cu	4.31 ± 2.00	14.1 ± 0.66	9.20 ± 1.33	22,476 ± 7,531	16,276 ± 592	19,376 ± 4,061	135 ± 7	20.2 ± 0.2	7.83 ± 0.30	54.3 ± 2.6	0.96 ± 0.04
Dy	43.4 ± 3.0	6.00 ± 0.00	24.8 ± 1.5	12.9 ± 1.2	0.65 ± 0.00	6.78 ± 0.62	0.37 ± 0.32	<DL	<DL	0.12 ± 0.11	0.08 ± 0.13
Fe	2,991 ± 72	130 ± 38	1,560 ± 55	1,663 ± 108	9.38 ± 0.99	836 ± 54	11.5 ± 0.5	7.76 ± 0.86	7.59 ± 0.31	8.94 ± 0.54	1,887 ± 76
Gd	5.34 ± 1.00	0.62 ± 0.05	2.98 ± 0.52	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ho	2.00 ± 0.00	<DL	1.00 ± 0.00	1.02 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.51 ± 0.00	0.06 ± 0.00	<DL	<DL	0.02 ± 0.00	0.02 ± 0.03
In	17.8 ± 2.0	<DL	8.87 ± 1.00	<DL	<DL	<DL	0.47 ± 0.32	<DL	<DL	<DL	<DL
Mg	25.3 ± 1.0	0.92 ± 0.64	13.1 ± 0.8	70.64 ± 0.00	13.8 ± 1.9	42.2 ± 0.92	16.9 ± 1.1	30.0 ± 1.0	21.0 ± 0.8	22.6 ± 1.0	0.63 ± 0.13
Mn	13.1 ± 0.00	0.48 ± 0.12	6.81 ± 0.06	22.91 ± 2.25	2.51 ± 0.42	12.7 ± 1.34	<DL	1.07 ± 1.86	<DL	0.36 ± 0.62	0.43 ± 0.29
Nd	904 ± 74	115 ± 14	509 ± 44	117 ± 13	1.90 ± 0.65	59.3 ± 6.93	9.32 ± 1.00	22.7 ± 0.7	22.0 ± 0.6	18.02 ± 0.77	2.26 ± 2.79
Ni	36.7 ± 4.0	5.07 ± 1.40	20.9 ± 2.7	1,408 ± 477	1,121 ± 102	1,264 ± 289	181 ± 31	105 ± 13.1	34.9 ± 0.8	107 ± 15	1.35 ± 0.08
Pr	266 ± 14	29.4 ± 3.3	148 ± 9	30.61 ± 3.61	0.01 ± 0.00	15.3 ± 1.81	<DL	0.81 ± 1.40	<DL	0.27 ± 0.47	0.41 ± 0.71
Si	24.6 ± 0.0	3.66 ± 0.72	14.1 ± 0.4	<DL	<DL	<DL	91.1 ± 2.2	108 ± 2	110 ± 2	103 ± 2.16	11.5 ± 0.5
Sm	35.2 ± 3.0	4.75 ± 0.20	20.0 ± 1.6	9.78 ± 1.80	<DL	4.89 ± 0.90	0.56 ± 0.17	ND	0.66 ± 0.02	0.41 ± 0.06	<DL
Sn	74.3 ± 0.0	19.1 ± 3.0	46.7 ± 1.5	123 ± 38	0.07 ± 0.00	61.5 ± 19.0	6.57 ± 1.26	ND	2.40 ± 0.48	2.99 ± 0.58	<DL
Tb	8.36 ± 0.00	1.09 ± 0.10	4.73 ± 0.55	0.87 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.44 ± 0.00	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Ti	7.27 ± 0.00	0.11 ± 0.10	3.69 ± 0.55	13.2 ± 0.00	33.50 ± 2.34	23.4 ± 1.2	54.4 ± 4.8	87.8 ± 4.5	101 ± 2	81.0 ± 3.8	0.49 ± 0.04
Y	0.53 ± 0.00	0.01 ± 0.00	0.27 ± 0.00	0.39 ± 0.00		0.20 ± 0.00	0.09 ± 0.01	<DL	<DL	0.03 ± 0.00	<DL
Zn	248 ± 9	2.63 ± 1.75	125 ± 5	247 ± 17	92.3 ± 1.1	170 ± 9	6.30 ± 0.14	5.50 ± 1.12	4.76 ± 0.12	5.52 ± 0.46	1.84 ± 0.19
Au	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	107 ± 2
Ag	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	488 ± 55	213 ± 6	29.4 ± 1.4	244 ± 21	15.3 ± 0.5
Pd	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	1.68 ± 0.19	<DL	0.95 ± 0.13	0.88 ± 0.11	3.02 ± 0.00

<DL: (below detection limit).

3.6.3 REE recovery

3.6.3.1 REE precipitation

Iron is one of the elements associated with neodymium in permanent magnets (NdBFe) and PCB and is therefore abundant in leachates from PCB assemblies. Several studies have cited oxalic acid precipitation as one of the best methods for recovering REE. Indeed, [Ahmed et al. \(2015\)](#) report that REE oxalates can be precipitated in a pH range between 1.1 and 1.5. [Zou et al. \(2020\)](#) point out that the precipitation of REE such as La (III) and Ce (III) is very fast, in less than 15 min, with a precipitation efficiency of up to around 85%. In the present study, the precipitation step was carried out at a pH of 0.76, thus preventing the precipitation of iron and other impurities present in the leachate solution. Precipitation results are shown in Table 3.2. Dy (86%), Nd (93%), Pr (90%), Tb (90%), Ho (65%), Y (77%) and Sm (92%) were all precipitated under the conditions tested. With regard to the concentration of Σ REE in solution, a cumulative precipitation yield of 92% was obtained. However, selective REE precipitation under the proposed conditions also resulted in the precipitation of In (89%) and Cu (37%), although both metals were in low amounts in the leachate: In (17.8 ± 2.0 mg/L) and Cu (4.3 ± 2.0 mg/L). Due to the low concentration of the second leachate, it was recirculated. Only the first leachate was used for REE oxalate precipitation.

Other studies have precipitated 93% of REE from permanent magnets (NdFeB) using oxalic acid ([Klemettinen et al., 2023](#)). Under similar operating conditions, 93.2% was precipitated as REE oxalates from used permanent magnets ([Liu et al., 2021](#)).

Table 3.2 REE and metal removal during precipitation using oxalic acid

Elements	Initial REE leachate (mg/L)	Leachate after REE precipitation (mg/L)	Precipitation yield (%)
Al	76.1 ± 7.5	72.8 ± 3.0	4.3 ± 4.0
Ba	0.22 ± 0.19	0.25 ± 0.05	<DL
Ca	149 ± 12	140 ± 6	5.8 ± 3.7
Co	30.5 ± 2.9	35.5 ± 1.3	<DL
Cr	5.24 ± 0.66	5.82 ± 0.20	<DL
Cu	2.14 ± 0.40	1.34 ± 0.16	37.4 ± 7.4
Dy	39.0 ± 3.3	5.27 ± 0.19	86.5 ± 0.5
Fe	2,797 ± 235	2,796 ± 111	0.01 ± 4.0
Gd	5.96 ± 0.59	0.87 ± 0.09	85.5 ± 1.5
Ho	0.52 ± 0.91	0.19 ± 0.03	64.6 ± 5.1
In	20.7 ± 1.6	2.20 ± 0.27	89.4 ± 1.3
Mg	18.5 ± 2.6	24.6 ± 1.1	<DL
Mn	14.0 ± 1.0	16.3 ± 0.7	<DL
Na	11.4 ± 0.5	19.0 ± 2.7	<DL
Nd	891 ± 74	58.1 ± 4.1	93.5 ± 0.5
Ni	33.9 ± 4.3	35.7 ± 1.8	<DL
Pr	248 ± 20	24.8 ± 1.3	90.0 ± 0.5
Si	40.0 ± 3.2	43.5 ± 1.7	<DL
Sm	31.0 ± 2.6	2.60 ± 0.20	91.6 ± 0.6
Sn	29.0 ± 10.0	27.0 ± 1.2	6.9 ± 4.1
Tb	8.81 ± 0.93	0.84 ± 0.09	90.4 ± 1.1
Ti	8.10 ± 0.60	8.50 ± 0.40	<DL
Y	0.44 ± 0.03	0.10 ± 0.01	76.7 ± 2.1
Zn	232 ± 19	274 ± 9	<DL
ΣREE	1,225 ± 102	92.8 ± 6.0	92.4 ± 0.5

Operating conditions: 2X stoichiometric ratio of $H_2C_2O_4$ /REE, $T = 20^\circ C$, $pH = 0.76$, time = 10 min.

<DL: (below detection limit).

3.6.3.2 Calcination of REE oxalates

REE oxalates can be decomposed at high temperatures into the corresponding REO. Calcination of REE oxalates at 800°C for 4 h yielded REO with a purity of $91 \pm 1\%$ and impurities of $8.0 \pm 0.2\%$, as shown in Table 3.3. The behavior of the different elements during this step is explained by the fact that heavy REE have a lower precipitation rate (less than 10% efficiency) compared to light REE (90% efficiency) (Vintec, 2016). Deshmane et al. (2020) obtained REO with a purity greater than 99.5% by weight from magnetic scrap.

The concentration of Σ REE was maintained throughout the recovery process, from the PCB assembly powder (input) to the output in the form of REO. Consequently, the yield for one kilogram of PCB powder was evaluated as presented in Table 3.4. Once the purity of the oxides was estimated, a mass balance of the main REE was performed, resulting in a yield of 93%.

Table 3.3 Composition of the REO concentrate obtained after 4 h of calcination at 800°C

Oxides	Content (%)
Dy ₂ O ₃	2.6 ± 0.2
Gd ₂ O ₃	0.4 ± 0.2
Nd ₂ O ₃	67.2 ± 0.2
Pr ₂ O ₃	17.8 ± 0.2
Sm ₂ O ₃	2.3 ± 0.2
Tb ₂ O ₃	0.6 ± 0.2
Ho ₂ O ₃	0.12 ± 0.09
Y ₂ O ₃	0.03 ± 0.01
Al ₂ O ₃	1.34 ± 0.04
CaO	2.5 ± 0.1
Na ₂ O	0.27 ± 0.01
In ₂ O ₃	3.5 ± 0.1
Fe ₂ O ₃	0.24 ± 0.02

Table 3.4 Mass balance of REE recovery for the treatment of one kg of PCBs powder from end-of-life smartphones (g)

REE	Input	REE leachate	REE leachate residue	Filtrate obtained after REE precipitation	REE oxide	REE recovery (%)	Output/ Input
Dy	0.59	0.38	0.11	0.05	0.36	86	0.88
Nd	11.15	8.68	0.83	0.56	8.72	93	0.94
Pr	3.04	2.42	0.21	0.25	2.41	90	0.94
Sm	0.39	0.30	0.05	0.02	0.31	92	1.00

3.6.4 Cu recovery

Copper recovery was done by solvent extraction followed by electrodeposition.

3.6.4.1 Solvent extraction

The mixture of leachates 1 and 2 was employed in the solvent extraction experiments of copper. The results of the solvent extraction, with the different LIX 84I percentages under the various operating conditions, are presented in Table 3.5. The results demonstrated that the optimal yields were obtained with 43.5% LIX 84I, with an O/A ratio of 2/1, at pH 3 and room temperature.

Table 3.5 Solvent extraction of copper at different conditions

Extraction conditions			% Extraction		
O/A ratio	pH	%LIX-84I	1 st stage	2 nd stage	Total
1	2	25	50.3	25.7	59.1
1	3	25	52.0	40.1	61.3
1	4	25	49.3	21.9	65.1
1	3	43.5	91.5	10.6	92.4
2	3	30	48.7	96.9	98.4
2	3	43.5	66.5	97.4	99.7
2	3	50	72.3	86.0	96.1

In these conditions, 99.7% of the copper is selectively extracted, resulting in a solution with a purity of 98.5%. This is illustrated in Table 3.6. Other authors have also reported similar yields and purities using LIX 84I. In a study conducted by Panigrahi et al. (2009), 99.8% copper was extracted in four stages with 25% LIX 84I (O/A: 4/3). In contrast, Reddy and Priya (2005) achieved 99.4% copper extraction with 0.05 M LIX 84I (two-step counter-current test). The organic phases were stripped using an O/A ratio of 1/1 and a 2 M H₂SO₄ solution. As the tests were conducted in a triplicate manner, the resulting solutions were combined and fed into the electrolytic cell for electrodeposition.

Table 3.6 **Composition of the Cu leachate before and after solvent extraction using LIX-84I**

Elements	Initial Cu leachate (mg/L)	Leachate after Cu extraction (mg/L)	Extraction yield (%)	Stripping solution (mg/L)
Al	1,182 ± 58	1,110 ± 23	6.1 ± 2.0	63 ± 50
Ba	1.88 ± 0.05	1.11 ± 0.30	41 ± 16	<DL
Ca	725 ± 34	683 ± 17	5.8 ± 2.3	41 ± 34
Co	17.5 ± 1.0	16.1 ± 0.2	8.2 ± 1.1	<DL
Cr	10.9 ± 1.0	10.1 ± 0.1	7.7 ± 1.2	<DL
Cu	24,323 ± 1,241	7.25 ± 2.08	99.97 ± 0.01	14,645 ± 5,660
Fe	940 ± 47	728 ± 124	23 ± 13	88 ± 104
Mg	41.5 ± 0.2	41.5 ± 0.6	<DL	<DL
Mn	16.4 ± 0.8	15.1 ± 0.2	7.9 ± 1.3	<DL
Nd	43.8 ± 4.7	40.4 ± 1.1	7.8 ± 2.4	<DL
Ni	1,454 ± 76	1,520 ± 25	<DL	<DL
Si	73.5 ± 5.1	62.9 ± 1.7	14.4 ± 2.3	<DL
Ti	72.4 ± 3.4	54.5 ± 6.9	24.7 ± 9.6	<DL
Y	1.18 ± 0.05	1.00 ± 0.04	15.4 ± 3.0	<DL
Zn	256 ± 12	212 ± 5	17.4 ± 1.8	33.1 ± 4.6

<DL: (below detection limit).

3.6.4.2 Electrodeposition

The optimal anode and cathode combination, RuO_2/Ti and stainless steel, was employed. At this combination, Cu (from a synthetic solution) was electrodeposited with a yield of 40% and 42% with one and two cathodes, respectively (120 min, pH approximately 1 and 273 A/m^2). The preliminary results obtained with the synthetic solution indicate that the amount of copper deposited increases with current intensity, as reported in the literature ([Hao et al., 2023](#); [Kuleyin and Uysal, 2020](#)). Copper was electrodeposited at yields of 34%, 65%, and 81% under identical operating conditions (120 min, pH approximately 1) when the current intensity was increased to 182 A/m^2 , 273 A/m^2 , and 364 A/m^2 , respectively. At 364 A/m^2 , the cathode blackened, indicating that although a higher deposition yield was obtained with 364 A/m^2 , 273 A/m^2 were deemed sufficient. A longer deposition time (intensity of 273 A/m^2 and $\text{pH} = 3$) demonstrated that approximately 99% of copper was deposited in 300 min (Figure 3-3). Following the initial 120 min of electrolysis, the copper concentration decreased from 22.6 g/L to 8.65 g/L . Over the subsequent 180 min, the copper concentration declined from 8.65 g/L to 0.2 g/L . Consequently, a 120-min electrodeposition period was selected, during which the copper solution is returned after electrolysis to enhance the copper concentration.

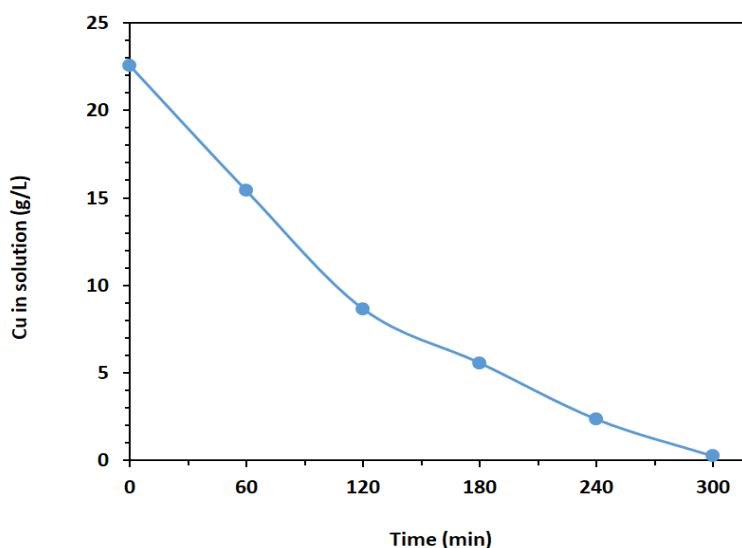


Figure 3-3 Copper electrodeposition kinetics in synthetic solution (Current density: 273 A/m^2 , $\text{pH} = 3$, ambient temperature)

By applying a current of 9,200 A/m², [Masavetas et al. \(2009\)](#) were able to deposit over 98% of the copper contained in PCB assemblies. Further tests with different pH values demonstrated that the highest deposition yields were obtained with pH = 3. This pH value was also demonstrated by [Vicenzo and Cavallotti \(2002\)](#) as the optimal condition for copper electrodeposition from sulfated electrolyte. Furthermore, a temperature increase of up to 30°C was observed during electrodeposition (2 h). When applying these conditions to PCB leachates, the formation of an oily film was observed around the cathode and the anode. Additionally, copper was not deposited in copper sheet form on the cathode but as a powder at the bottom of the electrolytic cell. In accordance with the conditions (273 A/m², pH = 3, and room temperature), 64% of copper was deposited within 120 min for the PCB leachate (Figure 3-4). While some copper remains in the form of ions in the electrolytic solution, the 120-min duration was deemed sufficient. It is important to note that deposition efficiency is not solely dependent on reaction time but also on the energy consumption of electroplating. Furthermore, the solution is recirculated (Figure 3-1).

The digestion of the copper powder obtained after electrodeposition with aqua regia yielded a purity of 99.97%. This value is identical to that reported by [Wang et al. \(2021\)](#), who also recovered copper with a purity of 99.7% at the cathode from used cell phone PCB assemblies.

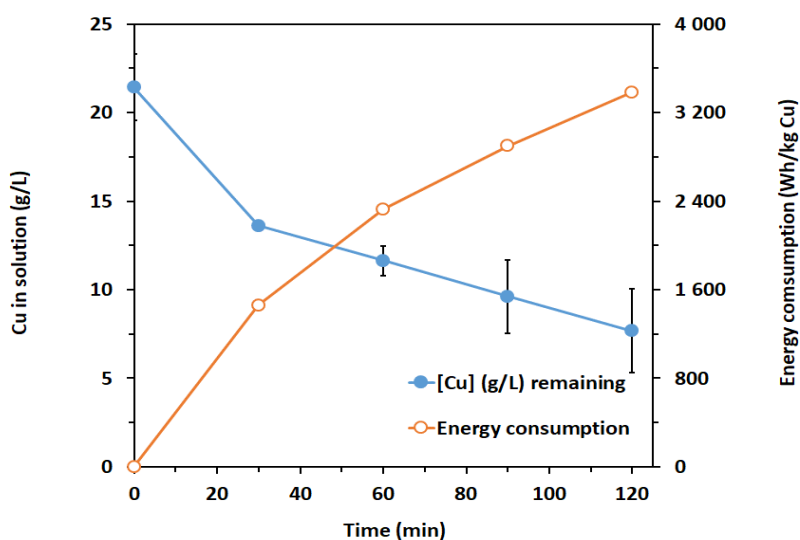


Figure 3-4 Energy consumption correspond with kinetic of copper electrodeposition (current intensity = 270 A/m²) in PCB solution

3.6.5 Ni recovery

3.6.5.1 Solvent extraction

In the nickel leachate, calcium constitutes one of the main impurities found. Tests of selective precipitation with oxalic acid and/or sodium hydroxide were unsuccessful in purifying the nickel solution. In fact, under the optimal conditions obtained (pH 1.5, T = 60°C) in the presence of oxalic acid and sodium hydroxide, all metals were precipitated, except for calcium and nickel, which behaved in the same way.

The optimal extraction yields with Cyanex 272 were obtained at 60°C, at a pH ranging from 2.5 to 3.2, enabling the migration of numerous metals into the organic phase. Nevertheless, most calcium remains in the aqueous phase in the presence of nickel. Similarly, calcium and nickel exhibit analogous behavior, rendering the purification of the nickel solution a challenging endeavor. The difficulty of separating nickel from calcium with Cyanex 272 has been highlighted by other studies ([de Souza and Mansur, 2019](#)). Separation tests were conducted to determine the efficacy of separating nickel and calcium using LIX 84I. The extraction pH values ranged from 4.94 to 6.74. For each pH tested, a maximum of 6-7% of calcium was extracted, while a minimum of 15-57% of nickel was extracted. Extraction with D2EHPA was conducted at pH values spanning from 2 to 4. The optimal purification pH is observed between 3.0 and 3.5. In the pH range below or above this value, calcium is found in the aqueous phase. Similar results were found in the literature. [De Souza and Mansur \(2019\)](#) reported that 72% of the calcium was extracted in a single step ($3.0 < \text{pH} < 3.5$) with 10% D2EHPA (O/A ratio = 1, T = 50°C). The results presented in Table 3.6 demonstrate the efficacy of the separation of nickel from other metals using 10.2% of D2EHPA (O/A: 1/1) at 60°C and a pH range of 3.0 to 3.5.

The optimal stripping results were achieved at 60°C using 1 M H₂SO₄ and O/A: 1/1.

3.6.5.2 Precipitation

A pH of 4.37 was found to be optimal for the precipitation of nickel oxalates, with 93% of the material precipitated at this pH (Table 3.7). The precipitate was then calcined at 600°C for 4 h, resulting in nickel oxides with a purity of 93%. [Fernandes et al. \(2013\)](#) precipitated 99% nickel as nickel oxalates at pH 2 from used Ni-MH batteries, while [Zhang et al. \(1999\)](#) recovered 96.0% nickel oxalates with 99.8% purity from used rechargeable nickel-metal hydride batteries. [Chen et al. \(2015\)](#) demonstrated the selective precipitation of approximately 98% of nickel from waste

lithium nickel cobalt manganese oxide-based cathodes using a dimethylglyoxime reagent (at a pH of 6 and a molar ratio of Ni(II) to dimethylglyoxime of 0.5).

Table 3.7 **Composition of the Ni leachate before and after solvent extraction using D2EHPA and oxalate precipitation**

Elements	Initial Ni leachate (mg/L)	Leachate after SX (mg/L)	Extraction yield (%)	Leachate after Ni-oxalate prec. (mg/L)	Precipitation yield (%)
Al	1,071 ± 23	11.6 ± 6.4	98.9 ± 0.6	8.65 ± 0.9	25.6 ± 7.4
Ba	0.44 ± 0.30	0.19 ± 0.02	56.0 ± 4.1	0.05 ± 0.01	69.1 ± 6.8
Ca	597 ± 17	55.6 ± 8.4	90.7 ± 1.4	12.0 ± 2.0	78.5 ± 3.6
Co	11.7 ± 0.2	9.89 ± 0.35	15.5 ± 3.0	<DL	100 ± 0
Cr	9.70 ± 0.13	4.05 ± 0.25	58.3 ± 2.5	3.79 ± 0.04	6.5 ± 1.0
Cu	7.25 ± 2.08	3.06 ± 1.04	57.8 ± 0.5	<DL	100 ± 0
Fe	636 ± 124	3.69 ± 5.22	99.4 ± 0.8	1.13 ± 0.00	69.5 ± 0.0
Mg	48.7 ± 0.6	41.2 ± 0.9	15.3 ± 1.8	25.8 ± 1.2	37.3 ± 3.0
Mn	14.6 ± 0.2	3.69 ± 5.22	74.7 ± 35.8	<DL	100 ± 0
Ni	1,186 ± 25	1,083 ± 29	8.7 ± 2.4	81.8 ± 12.0	92.5 ± 1.1
Si	123 ± 2	93.6 ± 6	23.6 ± 4.9	48.5 ± 0.5	48.2 ± 0.5
Ti	15.0 ± 6.9	0.41 ± 0.58	97.2 ± 3.9	<DL	100 ± 0
Zn	175 ± 5	4.01 ± 0.08	97.7 ± 0.1	1.20 ± 0.85	70.0 ± 21.2
REE	55.1 ± 1.8	<DL	100 ± 0	<DL	100 ± 0

Precipitation conditions : Ni/H₂C₂O₄ ratio of 1/2, T = 60°C, pH = 4.37, time = 60 min.

<DL: (below detection limit).

3.6.6 Ag recovery

A series of cementation experiments were conducted with varying Cu/Ag mass ratios: room temperature, 120 min, and 200 rpm stirring (Figure 3-5). Only Ag leachate 1 was utilized for case-hardening tests, while the remaining leachates were employed for recirculation (Table 3.1). The results demonstrate that 99.4% Ag was precipitated with a Cu/Ag mass ratio of 2. Beyond this ratio, the percentage of cementation did not increase. Other studies have yielded similar results: Keleş (2009) obtained theoretical and then experimental percentages of 99.1% and 99.2% respectively from cementation of silver with copper. This study also showed that lowering the temperature increased the carburizing efficiency. Timur et al. (2005) reported that experimental results have shown that more than 98% cementation efficiency can be achieved within 2 h by applying effective stirring. This highlights the effectiveness of agitation on silver cementation. Under suitable conditions, high silver recoveries (>90%) were achieved using metallic copper and zinc (Deveci et al., 2016). The literature has also reported on trials of carburizing silver with zinc powder. However, the cementation of silver with zinc requires a greater quantity than that with copper. Abdel-Aal and Farghaly (2007) indicated that 100% of the silver was cemented using 12.5 stoichiometries of zinc powder. With a 2000-fold stoichiometric excess of zinc, 94% of the silver was cemented (Deveci et al., 2016).

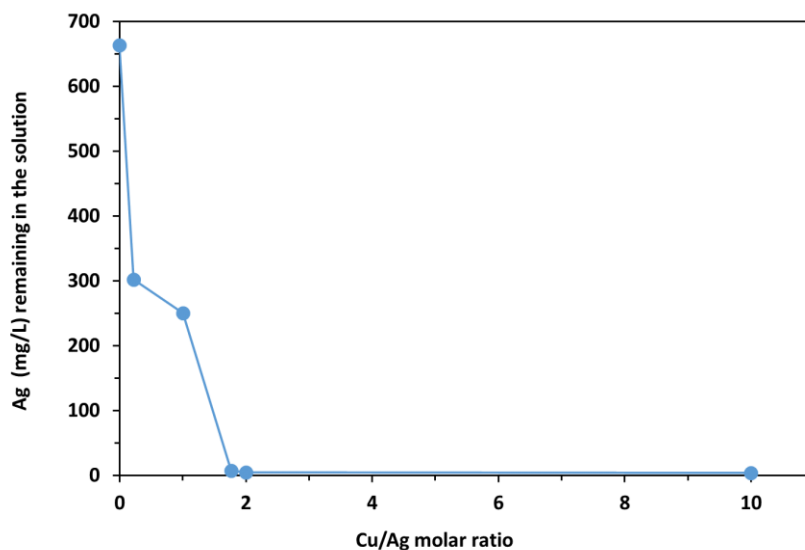


Figure 3-5 Silver cementation using copper powder

3.6.7 Au recovery

The results, as depicted in [Figure 3-6](#), demonstrate a cementation percentage of 98.6% and 99.1% Au with Zn/Au mass ratios of 20 and 30, respectively. Above this mass ratio (Zn/Au=30), there is no discernible increase in the case-hardening percentage. With the Merrill–Crowe cementation method, [Mpinga et al. \(2014\)](#) achieved a 91% Au cementation yield. [Lee et al. \(1997\)](#) have reported that zinc carburizing has the highest rate of precious metal deposition from thioureic acid solutions. Studies have shown metal/gold ratios more than 20. [Arima et al. \(2002\)](#) recovered 100% of gold (Au = 8 mg/L) with zinc and aluminum powders at a metal/gold mass ratio of 30.

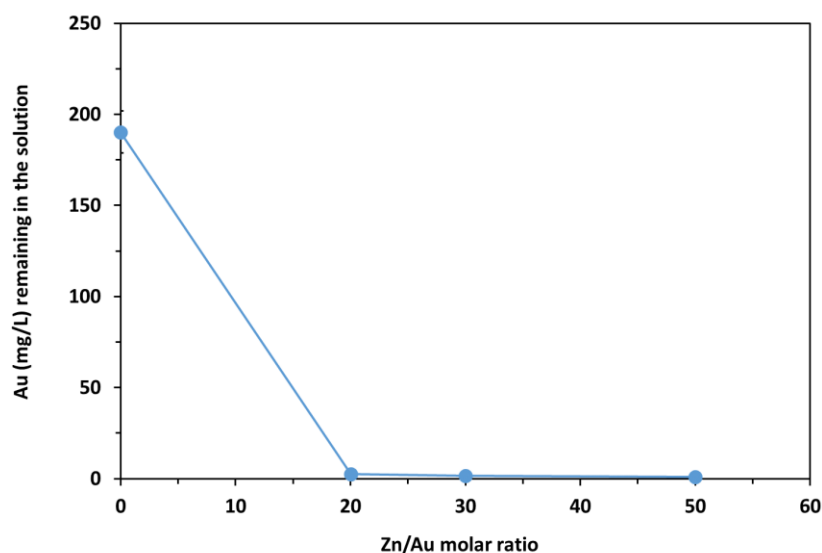


Figure 3-6 Gold cementation using zinc powder

3.7 Conclusion

The present study demonstrated the efficacy of a selective leaching process, which enabled the sequential dissolution of rare earth elements (REE), base metals (Cu and Ni), silver, and gold present in smartphone printed circuit boards. The treatment process studied then makes it possible to obtain a concentrate of rare earth oxides (91% purity) by the technique of precipitation of rare earth oxalates followed by their calcination. For its part, the copper is selectively extracted by solvent extraction with LIX 84I, followed by electrodeposition to obtain metallic copper of 99.97% purity. The base metal solution is then purified by solvent extraction and the raffinate is treated by oxalic acid precipitation to produce, after calcination, a nickel oxide concentrate with a purity of 93%. Finally, the carburization process is used to produce concentrates of 99.4% Ag and 99.1% Au using copper and zinc powders, respectively.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Funding

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada under Grant No. RGPIN-2019-05767 and FRQNT (Grant 2021-PR-284426).

Acknowledgments

We thank Geneviève Rioux and Justine Dionne for technical support during the experiments at the INRS laboratory.

4 TROISIÈME ARTICLE

Mass balance and economic study of a treatment chain for rare earths, base metals and precious metals recovery from used smartphones

Bilan massique et étude économique d'une chaîne de traitement pour la récupération des terres rares, des métaux de base et des métaux précieux dans les téléphones cellulaires et intelligents usagés

Auteurs : Salmata Diallo, Lan-Huong Tran, Dominic Larivière, Jean-François Blais

Titre de la revue : *Minerals Engineering*

Date d'acceptation : Juillet 2024

DOI : <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108824>

Contribution des auteurs :

L'étudiante a effectué la revue bibliographique, mis au point la procédure expérimentale, réalisé les expériences, interprété les résultats et rédigé l'article. L'associée de recherche Lan Huong Tran et le professeur (directeur du projet de thèse) Jean-François Blais ont assisté l'étudiante dans la mise au point du protocole expérimental, ainsi que dans l'interprétation des résultats, l'écriture et les étapes de correction et de révision de l'article. Le directeur de thèse a également soumis l'article au journal. Les professeurs Dominic Larivière et Jean-François Blais ont aidé l'étudiante dans le choix du protocole expérimental et lors de la correction du manuscrit.

Lien entre l'article et l'article suivant

À la suite du premier et du deuxième article, il a été effectué une compilation de toutes les données obtenues et un calcul des différents bilans de masse. À ceux-ci ont été ajoutés des tests à plus grande échelle ayant permis de définir un procédé global de récupération des métaux des ACI de téléphones cellulaires et intelligents usagés dans le présent article.

En outre l'évaluation avec le logiciel *design Pro* a montré la viabilité économique du procédé. Il ressort que l'or est le métal le plus économiquement rentable. Par ailleurs il a été confirmé un

retour sur investissement de 91,6% de la filière complète avec une période de récupération de 1,1 an.

Résumé

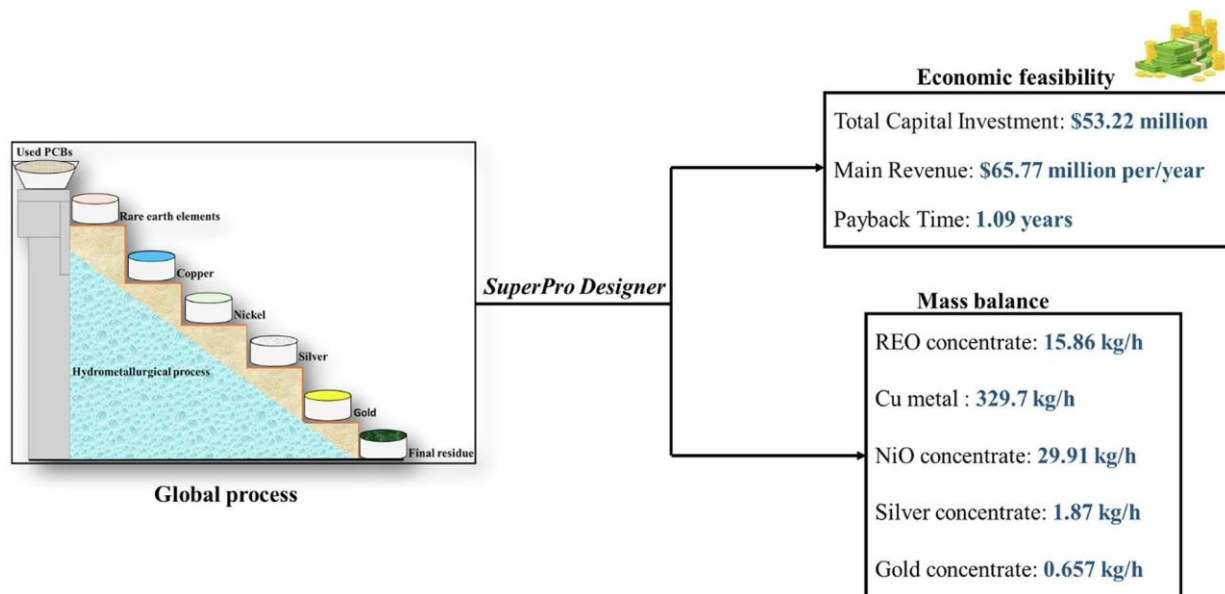
Dans la présente étude, un processus hydrométallurgique complet a été mis au point pour la récupération de plusieurs types de métaux à partir d'assemblages de circuits imprimés de téléphones portables usagés. Le procédé global est divisé en quatre étapes de lixiviation sélective des terres rares, du cuivre, du nickel, de l'argent et enfin de l'or. Après solubilisation, les métaux ont été purifiés par précipitation, extraction par solvant, électrodéposition et techniques de cémentation. Des essais pilotes en laboratoire de la ligne complète de traitement des circuits imprimés de téléphones intelligents ont montré des efficacités de récupération des ETR, du cuivre, du nickel, de l'argent et de l'or de 78,0 %, 98,8 %, 81,8 %, 100 % et 96,1 %, respectivement. La pureté des produits obtenus est évaluée à 94,8 % pour les oxydes de terres rares (70,0 % de Nd_2O_3 , 18,5 % de Pr_2O_3 , 2,8 % de Dy_2O_3 et 2,4 % de Sm_2O_3), 99,8 % pour le cuivre élémentaire, 94,3 % pour l'oxyde de nickel, 93,8 % pour l'argent et 89,3 % pour l'or. Un scénario impliquant l'installation d'une usine traitante 1 t/h de déchets a été évalué à l'aide du logiciel *SuperPro Designer*. Pour un investissement total de 53,22 millions de dollars et un coût d'exploitation de 18,23 millions de dollars par an, le revenu principal est de 65,77 millions de dollars par an, avec un retour sur investissement de 91,6 % et une période de récupération de 1,1 an.

Mots-clés : Récupération des métaux, hydrométallurgie, assemblages de circuits imprimés, téléphones portables usagés, étude économique

4.1 Highlights

- A hydrometallurgical process was developed to recover metals from smartphone waste.
- A selective four-stage leaching process has been developed.
- This process enables the solubilization of REEs, base metals, silver, and gold.
- This process generates rare-earth oxide, Cu, NiO, Ag and Au concentrates.

4.2 Graphic abstract



4.3 Abstract

In the present study, a comprehensive hydrometallurgical process was developed for the recovery of several types of metals from used cell phone printed circuit board assemblies. The overall process is divided into four stages of selective leaching of rare earth elements (REE), copper, nickel, silver and finally gold. After solubilization, the metals were purified using precipitation, solvent extraction, electrodeposition, and cementation techniques. Laboratory pilot-scale tests of the complete smart phone printed circuit board processing line showed REE, copper, nickel, silver, and gold recovery efficiencies of 78.0%, 98.8%, 81.8%, 100% and 96.1%, respectively. The purity of the products obtained is evaluated at 94.8% for rare earth oxides (70.0% Nd_2O_3 , 18.5% Pr_2O_3 , 2.8% Dy_2O_3 and 2.4% Sm_2O_3), 99.8% for elemental copper, 94.3% for nickel oxide, 93.8% for silver and 89.3% for gold. A scenario involving the installation of a plant processing 1 t/h of waste was evaluated using SuperPro Designer software. For a total investment of \$53.22 million and an operating cost of \$18.23 million per year, the main revenue is \$65.77 million per year, with a return on investment of 91.6% and a payback period of 1.1 years.

Keywords: Metal recovery, hydrometallurgy, printed circuit boards, used cell phones, economic study

4.4 Introduction

The global e-waste reached 53.6 Tg (10^{12} g) in 2019 (Tutton *et al.*, 2022). Among these electronic wastes, 10 million kilograms of smartphones wastes are produced every year (Yamane *et al.*, 2011). Indeed, the rapid development of the network infrastructure and the growing popularity of the smartphone have enabled the cell phone to move beyond its role as a communications base and gradually enter all aspects of life. The number of cell phones is expected to exceed 1.64 billion units by 2025 (Guo and Yan, 2017). Despite attempts to regulate the flow of electronic waste, only 17.4% of e-waste processed through formal system (Forti *et al.*, 2020) the rest been incinerated, buried, or transported to developing countries (Chen *et al.*, 2011; Sepúlveda *et al.*, 2010). While mismanagement of e-waste can be dangerous due to the presence of toxic metals, it also represents a cost-effective and environmentally friendly source of metals through urban mining (Pietrelli *et al.*, 2019). It is estimated that recycling all the cell phones scrapped in China in 2008 would have recovered metals with a market value of around \$105 million (Yu *et al.*, 2010). Moreover, the concentration of metals in electronic scrap is around ten times higher than in raw ores: 13-26 times more copper and 35-50 times more gold than the minerals from which it is extracted (de Souza *et al.*, 2018; Zhang and Forssberg, 1998). Of the various components of cell phones, printed circuit board assemblies are the part containing high concentrations of precious metals and other metals representing the most valuable materials for e-waste recycling. Potential metal recovery value of US\$78 million was recovered from used PCB assemblies in 2014 in Australia (Golev *et al.*, 2019). Although everyone is aware of the need to recycle them, e-waste management is confronted with the economic feasibility of treatment operations. According to the literature, the cost of building infrastructures to treat this type of waste is high, limiting the expansion of facilities, which often depend on public funding or regulatory incentives (Tutton *et al.*, 2022).

Three types of process can be used to recover metals from electronic scrap: pyrometallurgy, biometallurgy and hydrometallurgy. A new approach, solvometallurgy, is currently being developed. Pyrometallurgical processes are those already applied on an industrial scale. However, they are costly, energy-intensive and can release dust containing dioxins, furans, and other substances. Biometallurgical processes are certainly more environmentally friendly and have low operating costs, but they have slow kinetics and are controlled by several parameters (reaction time, pH, temperature, mass transfer rate, nutrient requirements, pulp density, particle size). Hydrometallurgical processes, on the other hand, require the use of chemicals and generate wastewater and sludge (Baniasadi *et al.*, 2019; Bosecker, 1997). They are, however, more

accurate, predictable, and controllable (Tesfaye *et al.*, 2017). Several studies have shown that the development of small-scale, low-cost hydrometallurgical processes for the treatment of printed circuit board assemblies is the optimum means of recovering metals of interest from e-waste (Golev and Corder, 2017; Shokri *et al.*, 2017). Additionally, these processes lead to recovered metals with high purity (Pietrelli *et al.*, 2019). So, while pre-treatment facilities for e-waste do exist, no full-scale hydrometallurgical process for the treatment of used cell phone scrap has been identified in the literature. This is due to technological and economic limitations. The aim of this study is to assess the technical and economic viability of a global process for recovering rare earth elements, copper, nickel, gold, and silver from used cell phone printed circuit board assemblies.

4.5 Materials and methods

4.5.1 Experimental study

18 kg of cell phones and smartphones of various brands were collected at Laval University (Québec, QC, Canada) and at Centre Eau Terre Environnement of Institut National de la Recherche Scientifique (Québec, QC, Canada). The cell phones were then dismantled into their various components: batteries, plastics, screens, and printed circuit board assemblies. The PCB assemblies were shredded using a disc shredder (Fellowes, Powershred® 73Ci Cross-Cut Shredder). The result was a particle size of around 1 cm, which was then ground twice in succession using an oscillating disc mill (RETSCH, model RS200). After the first sieving, a powder size of less than 425 µm was obtained. The reject was reground, sieved, and mixed with the first powder fraction.

Rare earth elements were double leached with a low concentration of H₂SO₄, while base metals and silver were solubilized under more aggressive conditions. All leaching was carried out in a rotary shaker (LAB-LINE, USA), with concentrated ACS grade H₂SO₄ (Fisher, Waltham, MA, USA), ACS Plus grade H₂O₂(30%) (Fisher, Ottawa, ON, Canada), certified ACS thiourea (Fisher Scientific, Fair Lawn, NJ, USA) and ferric sulfate (Laboratoire Mat, Québec, QC, Canada). Rare earth elements and nickel were precipitated with oxalic acid (Sigma-Aldrich, Riedstrasse, Steinheim, Germany). LIX-84 I (BASF Corporation, Tucson, AZ, USA) was used for copper solvent extraction, while D2EHPA (Fisher Scientific, Ottawa, ON, Canada) was used to purify the nickel solution. The pH of the various solutions was stabilized with sodium hydroxide (Honeywell, Muskegon, MI, USA). Silver and gold were cemented respectively with powder laboratory grade copper (Fisher Chemical, Ottawa, ON, Canada) and zinc certified powder (Fisher Chemical, Vernon Hills, IL, USA).

Metal characterization was carried out by hot-plate acid digestion: 0.2 g of sample was digested with 6 mL of concentrated Certified ACS Plus HCl (Fisher, Ottawa, ON, Canada) and 2 mL of concentrated trace-metal-grade nitric acid (Fisher, Ottawa, ON, Canada) in 50 mL tubes on heating blocks (90°C). The resulting solution was made up to 50 mL with distilled water.

Silver digestion was carried out on the heating blocks using concentrated nitric acid only (10 mL acid for 0.2 g sample). The resulting solution was topped up to 50 mL with distilled water. All digestion solutions were diluted at least three times before analysis, and all analyses were performed on an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES) (Varian

brand, model 725-ES) with Rhenium (Christiansburg, Virginia, USA) added as an internal standard (ISTD).

Optimum leaching conditions were first determined by experimental design (Design-Expert 13.0.7.10). Subsequently, the conditions for metal recovery by solvent extraction, precipitation and calcination were determined by preliminary tests, followed by selection of the best parameters and, finally, by validation of the chosen parameters by tests carried out in triplicate. All the experiments used to develop the general process for extracting REE, Cu, Ni, Ag and Au from used smartphone were carried out in triplicate and in series on the same sample from the first to the last stage of the process, to guarantee process reliability.

Figure 4-1 shows the overall process flowchart used for simulation. S1 to S12 represent the solid flows; L1 to L7 the liquid flows; O1 and O2 the organic flows; F1 to F10 the different effluents; RW1 to RW7 the recirculated waters and RO1 and RO2 represent the recirculated organic fractions. The inputs of the process include the quantity of used smartphone powder, the chemical reagents for leaching (H_2SO_4 , H_2O_2 , thiourea, ferric sulfate, HCl , HNO_3), precipitation (NaOH , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), solvent extraction (D2EHPA, LIX84, Tributylphosphate (TBP), Kerosene), cementation (copper powder and zinc powder) and process water (PW1 to PW6). The outputs include REO concentrate (P1), copper metal (P2), nickel oxide concentrate (P3), silver concentrate (P4), gold concentrate (P5), final residue (P6), gypsum sludge (P7) and final effluent (P8). The processing steps encompass leaching, precipitation, washing, solubilization, solvent extraction with D2EHPA and LIX84, stripping, calcination, and cementation. The flowsheet of the process also includes effluent treatment steps using $\text{Ca}(\text{OH})_2$ for gypsum sludge precipitation.

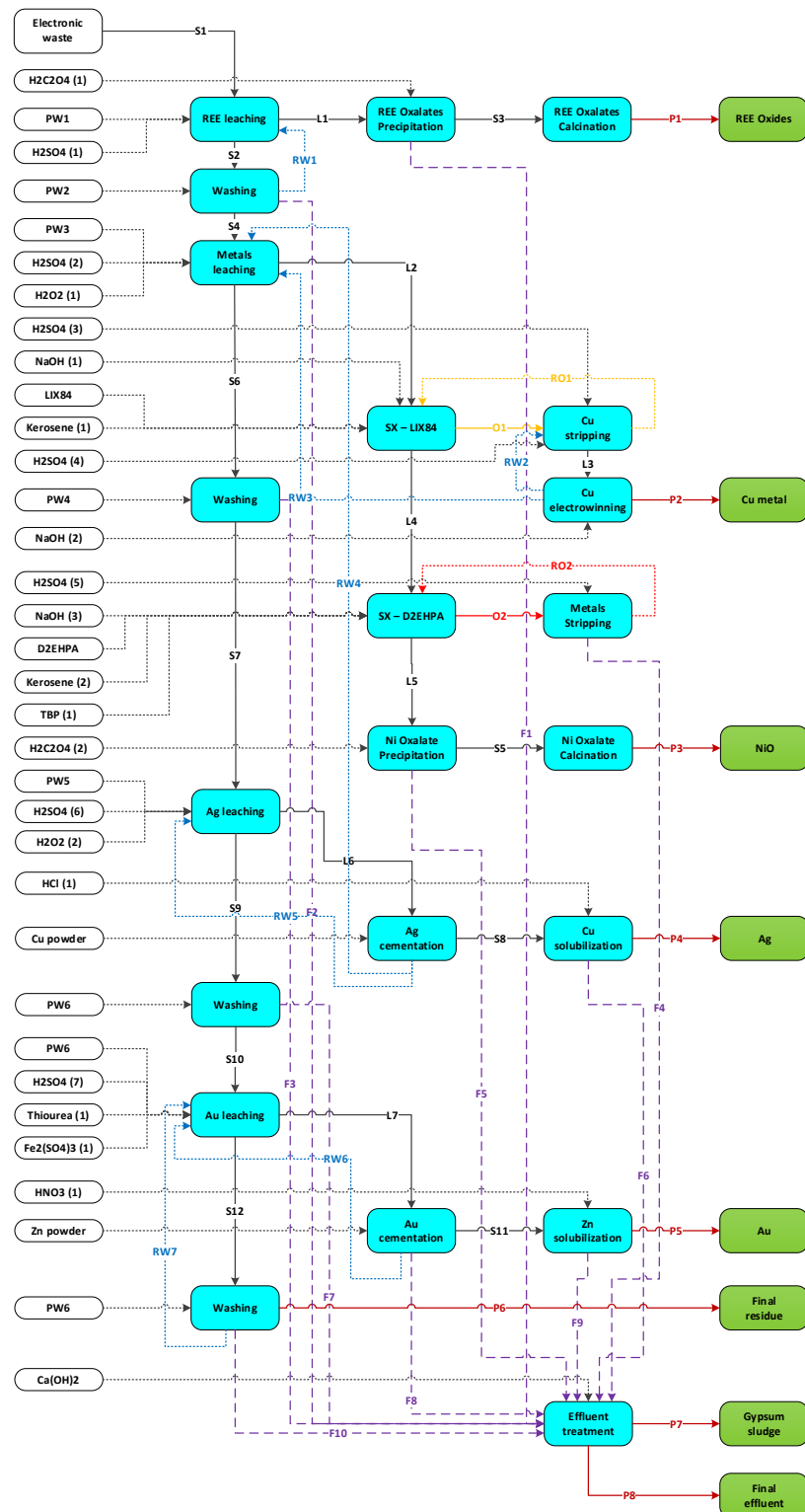


Figure 4-1 Flowsheet of the electronic waste treatment scenario

4.5.2 Optimization of leaching and purification of various metals

4.5.2.1 Selective leaching

The various metal leaching stages had been optimized in previous works ([Diallo et al., 2024](#)). Four successive leaching stages enabled the selective solubilization of rare earths, base metals (copper and nickel), silver and then gold (Figure 4-1). The first step is the double leaching of rare earth elements: 0.2 M H_2SO_4 , 30 min and 20°C.

Residues obtained from rare earth leaching (S4) were leached twice under more aggressive conditions to solubilize base metals, including copper and nickel: 1 M H_2SO_4 with 67 g H_2O_2 /L for 180 min at 80°C.

The same leaching conditions were applied (1 M H_2SO_4 with 67 g H_2O_2 /L for 180 min at 80°C) to base metal leaching residues (S7), in three stages, to bring silver into solution.

Finally, with Ag leaching residues (S10), gold was solubilized in acid medium, in the presence of thiourea: 42 g thiourea/L in 0.1 M H_2SO_4 and 9 g ferric sulfate/L for 120 min at 20°C.

A final residue of tin and palladium remains from the various leaching processes.

4.5.2.2 Stepwise purification

REEs were recovered by selective precipitation as rare earth element oxalates using two molar equivalents of $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$: REE, T = 20°C, time = 10 min at pH 0.76. After calcination, rare earth oxides (P1) were obtained at 800°C for 4 hours.

Copper recovery was carried out in two successive stages, including solvent extraction (O/A ratio of 2:1, room temperature, reaction time of 15 min) with 43.5% LIX-84I (O1) followed by electrodeposition at room temperature, pH equal to 3 for 120 min at room temperature with a current intensity of 270 A/m² (P2).

The aqueous phase from the copper solvent extraction underwent a second solvent extraction step with 10.2% D2EHPA to purify the nickel solution (O2): O/A ratio of 1, 60°C, with a reaction time of 15 min and pH between 3 and 3.5. Oxalic acid precipitation followed: nickel/oxalate ratio of 1/2, stirring for 1 hour at 60°C, pH of 4.37. The nickel oxalates obtained were calcined for 4 hours at 600°C to form nickel oxides (P3).

Silver cementation was carried out at room temperature, at 200 rpm and with a Cu/Ag mass ratio of 2 (P5), while gold was carried out at room temperature with a Zn/Au mass ratio of 30 (P6).

Optimum conditions for element purification have been discussed in previous articles. The organic solvents were regenerated (RO1 and RO2) and the various waters recirculated (RW1, RW2, RW3, RW4, RW5, RW6 and RW7).

4.5.3 Process modeling and economic study

The economic modeling of the process considers a set of financial and operational parameters. The parameters considered in this study are as follows:

- Basic financial parameters: inflation, interest rate, income tax;
- Basic operating parameters: plant capacity, operating days per year, operating hours per day;
- Capitalization parameters: amortization period, working capital (interest rate), working capital period, construction period;
- Direct plant costs: chemicals, raw materials, consumables, electricity, labor, equipment maintenance costs;
- Indirect plant costs: insurance, local taxes, R&D costs, profit factor, administration factor, etc;
- Technical parameters of the operating process: temperature, treatment time, energy consumption, solids concentration, specific sludge loading rate, etc.

The economic feasibility study was carried out using *SuperPro Designer v.12.0* software. The initial capital cost model is based on the building, equipment and land expenditure required to satisfy the items listed in the process flow diagram (Figure 4-1). Total capital investment (TCI) assumptions are listed in [Table 4.1](#). The value of total capital investment is divided into three parts: direct fixed capital costs (DFC), working capital (W) and start-up costs (S), as shown in Equation 4.1.

Equation 4.1 $TCI = DFC + W + S$

Working capital is the amount of money invested to get the plant up and running, and start-up costs are those required to move from the construction phase to full-scale operation. In this study, a construction period of 30 months was set, and the start-up period was estimated at four months.

DFC were estimated from total plant costs (TPC) and Contractor fees and contingencies (CFC) using Equation 4.2.

Equation 4.2 $DFC = TPC + CFC$

The TPC is the sum of the total plant direct cost (TPDC) and the total plant indirect cost (TPIC) as presented in Equation 4.3.

Equation 4.3 $TPC = TPDC + TPIC$

Table 4.1 Capital investment estimate summary of the electronic waste treatment scenario

Items	Description	Cost (M\$) ¹
Total plant direct cost (TPDC)		
Equipment purchase cost (EPC)		7.969
Installation		2.941
Piping	0.35 x EPC	2.789
Instrumentation	0.40 x EPC	3.188
Insulation	0.03 x EPC	0.239
Electrical facilities	0.10 x EPC	0.797
Buildings	0.45 x EPC	3.586
Yard improvement	0.15 x EPC	1.195
Auxiliary facilities	0.40 x EPC	3.188
<i>TPDC</i>		25.891
Total plant indirect cost (TPIC)		
Engineering	0.250 x TPDC	6.473
Construction	0.350 x TPDC	9.062
<i>TPIC</i>		15.535
Total plant cost (TPC = TPDC + TPIC)		
<i>TPC</i>		41.426
Contractor's fee et contingency (CFC)		
Contractor's fee	0.050 x TPC	2.071
Contingency	0.100 x TPC	4.143
<i>CFC</i>		6.214
Direct fixed capital cost (DFC = TPC + CFC)		
<i>DFC</i>		47.640
Total capital investment (TCI = DFC + working capital + start-up)		
Working capital	Cover 30 days expense	3.202
Start-up cost	0.050 x DFC	2.382
<i>TCI</i>		53.224

¹ M\$: Millions dollars.

The TPDC includes equipment purchase cost (EPC) and other costs including, installation, electrical instrumentation, building, piping, yard improvement and auxiliary facilities. The TPIC is associated with the engineering and construction cost, calculated based on TPDC.

A scenario was drawn up based on a plant operating period of 15 years, with processing for 2,000 h/y (8 h/day, 250 days/year) and a processing capacity of 1 t of used smartphone waste per hour (S1). An interest rate of 9% was considered with a loan term of 10 years. The duration of the working capital was set at 6 years with an interest rate of 12%. The straight-line method was used to calculate depreciation, the duration of which was set at 10 years. The salvage value at the end of the amortization period was estimated at 5% of the direct cost of fixed capital. The details of the plant properties and financing parameters are presented in Table 4.2, whereas some important operating parameters are described in Table 4.3.

Operating costs include: (1) raw materials, (2) utility costs such as labor and electricity, and (3) other costs such as the waste disposal unit, equipment maintenance (calculated at 10% of EPC), insurance, plant expenses (calculated on a DFC basis), laboratory costs and local taxes.

Table 4.2 Plant properties and financing parameters of the electronic waste treatment scenario

Items	Values	Units
Operating days per year	250	days/yr
Operating hours per day	8	h/d
Plant capacity (electronic waste)	1,000	kg/h
Construction period	30	months
Start-up period	4	months
Loan - interest rate	9	%
Loan - period	10	years
Working capital - interest rate	12	%
Working capital - period	6	years
Inflation (to update equipment cost)	4	%
Income tax	25	%
Depreciation period	10	years
Salvage value	5	% DFC
Equipment maintenance cost	10	% EPC
Insurance	0.5	% DFC
Local taxes	1	% DFC
Factory expense	2	% DFC
Laboratory/QC/QA cost	15	% total labor

Table 4.3 Operating process parameters used for the techno-economic evaluation of the electronic waste treatment scenario

Items	Values	Units
Leaching		
General conditions		
Working volume	80	%
Energy consumption	0.5	kW/m ³
Pulp density	10	% (w/v)
REE (2 steps)		
Temperature	20	°C
Retention time	30	min
H ₂ SO ₄ concentration	20	g/L
Base metals (2 steps)		
Temperature	80	°C
Retention time	180	min
H ₂ SO ₄ concentration	100	g/L
H ₂ O ₂ concentration	67	g/L
Ag leaching (3 steps)		
Temperature	80	°C
Retention time	180	min
H ₂ SO ₄ concentration	100	g/L
H ₂ O ₂ concentration	67	g/L
Au leaching (1 step)		
Temperature	20	°C
Retention time	120	min
H ₂ SO ₄ concentration	10	g/L
CS(NH ₂) ₂	42	g/L
Fe ₂ (SO ₄) ₃	9	g/L
Water washing		
Temperature	Ambient	°C
Retention time	5	min
Solvent extraction		
General conditions		
Extraction steps	2	Nb
Mixing time	2	min
Settling time	10	min
Solvent loss per cycle	0.5	%
LIX84 extraction		
Temperature	20	°C
O/A ratio - extraction	2	
pH	3,0	
O/A ratio - stripping	1	
Stripping solution	100	g H ₂ SO ₄ /L
D2EHPA extraction		
Temperature	60	°C
O/A ratio	1	
pH	3.2	
O/A ratio - stripping	2	
Stripping solution	100	g H ₂ SO ₄ /L
Cu electrodeposition		
Current efficiency	90	%
Current density	300	A/m ²
Cell voltage	2,1	V

Specific energy consumption	1.97	kWh/kg Cu
Electrode surface	10 x 114	m ²
Distance inter-electrode	0.1	m
Temperature	50	°C
pH	3	
Cementation		
Ag cementation		
Cu/Ag molar ratio	2	
Retention time	120	min
Temperature	20	°C
Au cementation		
Zn/Au molar ratio	30	
Retention time	60	min
Temperature	20	°C
Precipitation steps		
General conditions		
Working volume	80	%
Energy consumption	0.5	kW/m ³
REE oxalates precipitation		
Oxalate/REE molar ratio	1.2	
Temperature	20	°C
Retention time	10	min
pH	Non-adjusted	
Ni oxalate precipitation		
Oxalate/Ni molar ratio	1.2	
Temperature	60	°C
Retention time	60	min
pH	6	
Effluent treatment		
Lime concentration	13.8	g Ca(OH) ₂ /L
Temperature	20	°C
Retention time	15	min
Others		
Calcination		
Temperature	750	°C
Energy source	Natural gas	
Thickening		
Loading rate	300	L/(m ² .h)
Particulate concentration in sludge	300	g/L
Rotary vacuum filtration		
Filtrate flux	250	L/(m ² .h)
Water volume per cake volume	3	
Cake porosity	40	%

4.6 Results and discussion

4.6.1 Experimental study

A mass balance was calculated for the entire metal recovery process. Table 4.4 shows that 332 g of copper were recovered in the form of elemental copper, from an initial mass of 336 g of copper contained in the used PCB assemblies. This corresponds to a copper recovery yield of 98.8%, and the final product has a copper purity of 99.8%. Similarly, a mass of 18.3 g of nickel was recovered in the form of nickel oxide from an initial mass of 22.4 g of nickel. The nickel recovery yield is therefore 81.9%, and the nickel oxide product has a purity of 94.3%.

As far as rare earth elements are concerned, a mass of 12.37 g was recovered in the form of rare earth oxides from an initial mass of 15.87 g. The recovery yield was therefore 78.0%, while the purity of the rare earth oxide concentrate was 94.8%, consisting mainly of Nd_2O_3 (70.0%), Pr_2O_3 (18.5%), Dy_2O_3 (2.8%) and Sm_2O_3 (2.4%).

As for precious metals, 0.59 of the 0.61 g of gold were recovered, for a recovery yield of 96.1%. Almost all the silver was recovered, *i.e.* 1.75 g in the silver concentrate and 0.046 g in the gold concentrate. The silver concentrate has a silver purity of 93.8%, with low copper contamination. The gold concentrate has a purity of 89.3% Au and 7.0% Ag with trace zinc contamination. The presence of impurities in the gold concentrate could be eliminated by solubilization with nitric acid or by other usual precious metal purification techniques.

The overall process shows efficient and selective leaching of the various metals of interest. [Table 4.5](#) shows the composition of the four leachates generated following application of the process. Leachate L1 contains rare earth elements with a total concentration of 711 mg REE/L, and iron (1,560 mg/L) and zinc (125 mg/L) are the main contaminants. However, the separation of REE and these two metals is well controlled by precipitating REE in the form of rare earth oxalates.

Leachate L2 contains high concentrations of copper (19,376 mg/L) and nickel (1,264 mg/L), while aluminium (870 mg/L) and iron (836 mg/L) are the main contaminants.

Silver is the main metal found in leachate L3, with an average concentration of 243 mg/L. Other metals measured in significant concentrations were nickel (107 mg/L), silicon (103 mg/L), calcium (94.5 mg/L) and aluminium (84.7 mg/L).

Finally, leachate L7 from the thiourea leaching stage contains a high concentration of gold (107 mg Au/L), with some silver (15.3 mg Ag/L). Iron is the main contaminant found in this last leachate, with an average concentration of 1,889 mg Fe/L.

Table 4.4 Mass balance (mg) of the initial electronic waste and final treatment products

Elements	Initial electronic waste	REO (P1)	Cu metal (P2)	NiO (P3)	Ag (P4)	Au (P5)
Al	20,199	112.9	<DL	12.12	<DL	<DL
Ba	17,813	4.05	<DL	3.23	<DL	<DL
Ca	19,580	285.2	<DL	27.15	<DL	<DL
Co	673.8	<DL	<DL	228.4	<DL	<DL
Cr	658.5	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Cu	335,907	<DL	331,840	1,261	0.100	<DL
Dy	624.3	362.9	<DL	<DL	<DL	<DL
Fe	45,565	29.54	<DL	15.40	<DL	<DL
Gd	70.61	54.64	<DL	<DL	<DL	<DL
Ho	36.39	16.20	<DL	<DL	<DL	<DL
In	182.2	231.2	<DL	<DL	<DL	<DL
Mg	1,259	<DL	<DL	318.9	<DL	<DL
Mn	343.8	<DL	<DL	43.03	<DL	<DL
Na	728.1	15.77	<DL	351.8	<DL	<DL
Nd	11,230	9,133	<DL	<DL	<DL	<DL
Ni	22,389	<DL	<DL	18,327	<DL	<DL
Pr	3,298	2,409	<DL	<DL	<DL	<DL
Si	1,248	<DL	<DL	11.66	<DL	<DL
Sm	467.3	314.7	<DL	<DL	<DL	<DL
Sn	17,429	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Tb	107.0	77.71	<DL	<DL	<DL	<DL
Ti	4,743	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
Y	32.47	3.21	<DL	<DL	<DL	<DL
Zn	4,497	<DL	415.2	84.56	<DL	0.710
Au	610.2	<DL	<DL	<DL	<DL	586.6
Ag	1,780	<DL	<DL	<DL	1,750	46.02
Pd	393.8	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
REE	15,865	12,372	<DL	<DL	<DL	<DL
Solids (g)	1,000	15.86	329.7	29.91	1.865	0.657

<DL: under the detection limit.

Table 4.5 **Mass balance (mg) of different aqueous fractions during the treatment of electronic waste**

Elements	REE leachate (L1)	Metals leachate (L2)	Ag leachate (L6)	Au leachate (L7)
Al	637.4	16,094	1,064	4.13
Ba	13.55	8,062	2.19	<DL
Ca	1,327	8,578	1,188	9.62
Co	339.9	350.7	7.55	0.55
Cr	72.13	366.5	7.23	0.69
Cu	183.9	358,459	681.8	3.68
Dy	494.3	125.5	1.53	0.29
Fe	31,211	15,468	112.3	7,217
Gd	59.59	<DL	<DL	1.99
Ho	20.00	9.47	0.24	0.06
In	177.5	<DL	1.95	<DL
Mg	262.1	780.9	284.3	2.42
Mn	136.2	235.1	4.49	1.66
Na	706.0	<DL	112.6	6.36
Nd	10,191	1,097	226.5	8.63
Ni	417.8	23,389	1,344	5.17
Pr	2,957	283.2	3.37	1.56
Si	282.3	<DL	1,292	44.01
Sm	399.8	90.48	5.12	<DL
Sn	933.5	1,137	37.58	<DL
Tb	94.51	8.09	<DL	<DL
Ti	73.80	432.3	1,017	1.87
Y	5.45	3.61	0.40	<DL
Zn	2,502	3,140	69.37	7.02
Au	<DL	<DL	<DL	408.1
Ag	<DL	<DL	3,060	58.41
Pd	<DL	<DL	11.01	11.54
REE	14,221	1,617	237.1	12.54
Volume (L)	20.00	18.50	12.57	3.82

<DL: under the detection limit.

4.6.2 Process modeling and economic study

4.6.2.1 Mass balance of the process

Table 4.3 summarize all the operating process parameters used for the techno-economic evaluation of the used smartphone treatment scenario show in Figure 4-1. A mass balance has been calculated for all the process steps described in this scenario. The calculation is based on a treatment of 1,000 kg of smartphone powder per hour and the results are presented in Table 4.6.

The treatment scenario produces (dry basis) 15.86 kg/h of REO concentrate (P1), 329.7 kg/h of Cu metal (P2), 29.91 kg/h of NiO concentrate (P3), 1.87 kg/h of silver concentrate (P4), and 0.657 kg/h of gold concentrate (P5). The non-leached solid residue (P6) represents 501.3 kg/h with a solids content of 78.8%. The production (humid basis) of gypsum sludge (P7) is estimated to 4,668 kg/h at 78% total solids, whereas the final effluent (P8) production is equal to 43,520 kg/h. It should be noted that this treated effluent (P8) could potentially be reused in the process to reduce process water consumption and the production of effluent to be discharged into the environment.

Table 4.6 **Mass balance of the solids of the electronic waste treatment scenario**

Solids/Products				Liquids/Effluents			
Code	Weight (kg/h)	Volume (L/h)	Dry weight (%)	Code	Weight (kg/h)	Volume (L/h)	Dry weight (%)
Solids				Liquids			
S1	1,000	283.4	100	L1	10,435	10,333	2,35
S2	1,103	448.1	83.8	L2	11,403	9,605	26,3
S3	46.71	28.35	72.8	L3	22,655	12,637	74,2
S4	1,102	447.6	83.8	L4	10,827	9,415	21,9
S5	124.6	81.40	48.0	L5	10,582	9,346	20,0
S6	416.1	281.8	78.8	L6	5,621	5,266	12,7
S7	414.2	278.6	78.9	L7	5,404	5,402	5,33
S8	2.97	0.48	93.5	Effluents			
S9	507.4	272.3	78.7	F1	10,498	10,616	2.32
S10	501.9	267.5	78.8	F2	758,4	762,4	0.01
S11	8.43	1.77	91.7	F3	5,514	5,544	0.02
S12	520.0	286.7	78.1	F4	4,089	3,780	17.2
Products				F5	10,823	9,669	20.1
P1	15.86	2.58	100	F6	30,32	29,47	14.0
P2	329.7	36.96	100	F7	4,074	4,095	0.09
P3	29.91	8.26	100	F8	1,082	1,082	5.32
P4	1.87	0.29	93.8	F9	93,97	83,79	23.7
P5	0.657	0.059	96.5	F10	5,297	5,326	0.21
P6	501.3	267.4	78.8	Recycled effluents			
P7	4,668	2,786	70.4	RW1	8,721	8,767	0.01
P8	43,520	43,292	3.50	RW2	20,909	11,737	73.3
Recycled organic fraction				RW3	2,323	1,304	73.3
RO1	11,167	15,892	100	RW4	1,686	1,581	12.7
RO2	5,020	7,519	100	RW5	3,935	3,688	12.7
				RW6	4,326	4,326	5.32
				RW7	0.1	0.1	0.2

4.6.2.2 Economic analysis

The evaluation of the capital investment for the entire treatment chain is detailed in Table 4.1. This evaluation includes: the total plant direct cost (TPDC), the total plant indirect cost (TPIC), the total plant cost (TPC), the contractor's fee et contingency (CFC), the direct fixed capital cost (DFC) and the total capital investment (TCI). The TPDC and the equipment purchase cost (EPC) represent the cost of equipment for the treatment necessary to implement the process. This cost depends on the industrial application and the location of the plant. In the present scenario, the EPC is estimated at \$7.969 M. This equipment cost could change over time depending on the market conditions and inflation. The type of construction materials used can also affect the cost of equipment ([Petrides, 2000](#)).

Knowing the EPC, it is now possible to estimate all the costs that contribute to the TPDC, TPIC, TPC, DFC, and TCI. All variables used in the estimation of capital investment are affected by several multipliers. These multipliers are called "Lang factors" and vary considerably with the type of processing plant ([Towler and Sinnott, 2021](#)). The contribution of each of these items to the capital cost is estimated by multiplying the total cost of equipment purchased (EPC) by an appropriate factor as shown in Table 4.1. The variation in Lang factors is significant for the equipment purchase cost estimate. The TPDC is considered as one of the major variables used in the estimation of capital investment, resulting in an estimate of the TPDC of \$25.891 M.

The engineering cost, the plant capacity, and the construction cost are part of the total plant indirect cost (TPIC) which is estimated at \$15.535 M. The total plant cost (TPC) is calculated as the sum of direct and indirect plant costs where its value is estimated at \$41.426 M. The contractor's fee et contingency (CFC) is estimated at \$6.214 M. Its value is obtained by multiplying the TPC by the corresponding Lang factors ([Towler and Sinnott, 2021](#)). Once the costs of TPC and CFC are known, it is possible to calculate the direct fixed capital cost (DFC) by adding these two costs. Thus, the value of the DFC is estimated at \$47.640 M. Generally, the costs associated with TPDC and TPC are the major components related to the DFC costs.

Finally, the total capital investment (TCI) is estimated by adding the cost of working capital and the cost of start-up with the cost of DFC. Working capital is additional money needed for a short period of time (1 to 2 months) to cover current operating expenses such as raw material costs, utilities, and other miscellaneous expenses ([Petrides, 2000](#)). The preliminary estimate of working capital is \$3.202 M, which is approximately 6.7% of fixed capital. Working capital cannot be depreciated because it does not lose value due to wear and tear. For the start-up, a significant

capital investment estimated at \$2.382 M is required for the proper operation of the plant, which represents about 5% of the DFC. Knowing the cost of the working capital and the cost of the start-up, the total capital investment (TCI) can be calculated, which is estimated to cost \$53.224 M for the scenario.

Table 4.2 shows some basic plant operating parameters. The plant operates 250 days per year and processes 1.0 t of used smartphone powder per hour. The construction period of the plant is assumed to be 30 months. Generally, the cash flow for the fixed capital investment has been spread over this period and does not take into the account the interest to be earned. The start-up period of the plant is planned to be 4 months. The duration of the loan was spread over 10 years with an interest rate of 9% for full amortization of the loan. Since the working capital cannot be amortized, an interest charge of 12% has been included for this 6-year fund. It could also be assumed that the working capital will be financed entirely by debt, where the costs of the working capital are reduced to an interest payment, which appears to be part of the fixed costs of production, where at the end of the project's life, the working capital will be released and can be used to pay down the principal of the debt as mentioned by [Towler and Sinnott \(2021\)](#). The inflation rate for equipment costs is forecast at 4%. The income tax currently ranges from 15 to 39 percent of taxable income, as reported by [Peters et al. \(2003\)](#). The income tax is 25% in this project with an amortization period of 10 years.

Table 4.7 provides an estimated summary of the annual operating costs for the scenario. The total cost for raw materials is thus estimated at \$6.685 M/year, which represents 36.67% of the total annual operating cost. In this study, labor costs were estimated based on the number of operators in the plant. Each operator is assigned to different tasks on a time basis. With an average wage of 69 \$/h and an annual working hour of 20,600 h/yr, the labor cost is estimated to be 1.421 M\$/yr, which represents 7.80% of the total annual operating cost. This cost is considered as a fixed value that does not decrease, even if there is a reduction or increase in production.

Table 4.7 also presents the fixed production costs which are the costs associated with the DFC and EPC and are independent of the operating rate and production of the treatment plant. They include fixed costs for insurance, local taxes, factory expense, salvage value, which represent respectively 0.5%, 1%, 2% and 5% of the DFC, as well as fixed costs for equipment maintenance and laboratory costs, which represent 10% of the EPC and 15% of the total labor. These costs remain constant because even if the treatment plant reduces its output, the fixed costs of production do not decrease. These results are partially consistent with the results obtained by [Towler and Sinnott \(2021\)](#).

Table 4.7 Estimated summary of the annual operating costs of the electronic waste treatment scenario

Items	Unitary cost (\$/kg)	Quantity/year (t/yr)	Cost (M\$/yr)	Proportion (%)
Raw materials				
Ca(OH) ₂	0.23	2,632	0.605	3.32
Cu metal	9.73	3.093	0.030	0.17
Zn metal	3.09	14.67	0.045	0.25
Fe ₂ (SO ₄) ₃	0.20	18.47	0.004	0.02
H ₂ O ₂	1.36	1,253	1.710	9.38
H ₂ SO ₄	0.26	4,440	1.172	6.43
HCl	0.39	6.498	0.003	0.02
HNO ₃	0.40	30.86	0.009	0.05
H ₂ C ₂ O ₄	1.65	297.4	0.491	2.69
NaOH	0.44	2,318	1.018	5.58
Thiourea	1.80	97.44	0.175	0.96
Kerosene	1.08	93.79	0.101	1.84
TBP	4.30	1.900	0.008	0.04
D2EHPA	3.80	16.67	0.063	0.35
LIX84	26.16	47.85	1.252	6.87
Water ¹	0.00	86,097	0.000	0.00
Total (raw materials)			6.685	36.67
Labor ²	69.0 \$/h	20,600 h/yr	1.421	7.80
Facilities ³	-		9.102	49.92
Laboratory/QC/QA	-		0.213	1.17
Consumables	-		0.023	0.13
Waste disposal				
Gypsum sludge	60 \$/t	9,335 t/yr	0.560	3.07
Final residue	60 \$/t	1,003 t/yr	0.060	0.33
Utilities				
Std Power	0.10 \$/kWh	901.7 MWh/yr	0.090	0.49
Chilled water	0.40 \$/t	86.40 Kt/yr	0.035	0.19
Natural gas	100 \$/t	420 t/yr	0.042	0.23
Total annual oper. cost			18.232	100.00

¹ The current scenario includes the recycling of the 42.2% of the effluents produce in the different process steps, which corresponds to the reuse of 31,403 L/h of effluent and the consumption of 43,048 L/h of new process water.

² Direct time utilization: 70%; basic rate : 30 \$/h; benefit factor: 0.40; operating supply factor: 0.10; supervision factor: 0.20; administration factor: 0.60.

³ Includes equipment maintenance, depreciation of the fixed capital cost, and miscellaneous costs such as insurance, local (property) taxes and other overhead-type of factory expenses.

For the facilities, the associated cost represents a significant amount, estimated with 9.102 M\$ or 49.92% of total annual operating costs. These costs include the cost of equipment maintenance, the amortization cost of fixed capital as well as various expenses such as insurance, local taxes (property) and other general factory expenses such as research and development. Indeed, before starting up a plant, a significant amount of money is needed for machine installations, purchases

of various materials, and expenses related to the operation of the plant before sales revenues are available ([Peters et al., 2003](#)). For laboratory/QC/QA costs, these were estimated to be 1.17% of total annual operating cost. These costs represent 15% of the labor cost. This is high because ideally, the cost assigned to the laboratory/QC/QA should be less than 5% in a hydrometallurgical plant [Towler and Sinnott \(2021\)](#).

The utilities cost includes the costs of cooling water, natural gas, and electricity. In this project, the energy required to start up the plant is estimated at 901.7 MWh/yr with a budget cost of 0.090 M\$/yr. For the natural gas, the cost is estimated at only 0.042 M\$/yr. In sum, with a total capital investment (TCI) of 52.224 M\$, a total annual operating cost of 18.232 M\$/yr is required to operate the plant.

Plant operating revenues include the sale of five products: copper metal (99.9% purity), silver concentrate (99.99% purity), gold concentrate (92.6% Au + 7.3% Ag), rare earth oxide concentrate (91.0% purity), and nickel oxide concentrate (85.0% purity). Production rates, unit revenues and total revenues are shown in Table 4.8.

The calculated production rates are 659.4 t/yr of copper metal, 59.82 t/yr of nickel oxide concentrate, 31.71 t/yr of REO concentrate, 3.73 t/yr of silver concentrate and 1.31 t/yr of gold concentrate. These rates correspond to overall recoveries of 98.8%, 81.9%, 78.0%, 100% and 96.1% respectively for the copper, nickel, rare earth, silver, and gold initially present in the used smartphone powder. The sale of gold concentrate accounts for 85.2% of revenues, while the sale of copper metal represents 8.3% of the plant's operating revenues. The sale of other recovered metals would represent only 6.5% of total revenues.

Table 4.8 Revenues from the exploitation of the electronic waste treatment scenario

Products	Production (t/yr)	Recovery yield (%)	Purity (%)	Unit revenue ¹ (\$/kg)	Revenues (M\$/yr)
Copper metal	659.4	98.8	99.96 - Cu	9.73	6.416
Nickel oxide concentrate	59.82	81.9	85.0 - NiO	17.41	1.042
Silver concentrate	3.731	98.3	99.99 - Ag	770.2	2.873
Gold concentrate	1.313	96.1 (Au) 2.6 (Ag)	92.62 – Au 7.27 - Ag	50,089	65.772
REO concentrate	31.71	78.0	91.0 - REO	34.92	1.107
Total					77.211

¹ Unit revenues are based on the values of the following pure products: 9.73 \$/kg Cu, 821 \$/kg Ag, 56,000 \$/kg Au, 20.20 \$/kg NiO, and 38.00 \$/kg REO.

Table 4.9 provides a summary of economic analysis of the scenario included in the total capital investment (Table 4.1) and the operating costs (Table 4.7). According to the estimated costs presented in Table 4.9 the overall process to produce REO, elemental copper, nickel oxide, silver, and gold from used smartphone can be run profitably with a net present value of 296.3 M\$ at 7% interest per year.

Table 4.9 Executive summary of techno-economic analysis of the electronic waste treatment scenario

Items	Values	Units
Total capital investment (TCI)	53.224	M\$
Operating costs	18.232	M\$/yr
Total revenues	77.211	M\$/yr
Gross margin	76.39	%
Return on investment (ROI)	91.61	%
Payback time	1.09	years
Internal rate of return (IRR)	60.91	%
Net present value (NPV) (at 7% Interest)	296.29	M\$

The most appropriate index to consider at the plant design and development stage are the gross margin, the return on investment (ROI) and the payback time ([Granata et al., 2022](#)). The return on investment (ROI) is used to measure the profitability of the required investment. This index is defined as the ratio between the net profit per year and the total investment. The value obtained for the gross margin in this simulation is 76.4%. This percentage indicates that a portion of the

revenue turns into gross profit, which indicates the efficiency of the economic activity according to [Buchner et al. \(2018\)](#). The result obtained showed a gain of 91.6%, suggesting that the project is profitable.

For the payback time, it represents the necessary time that the investor must wait to recover his investment. In this case, the estimated time is 1.09 years. Compared to the duration of the project, 1.09 years represent less than 10% of the life of the project, which is 15 years with an amortization period of 10 years.

The net present value (NPV) and the internal rate of return (IRR) can be used to measure and evaluate the profitability of a project. For a long-term project, discounted cash flows are mandatory. The NPV is determined by analyzing the cash flows year by year over the life of the project. For a project life of 15 years, the net present value (NPV) of this project is estimated at 296.3 M\$, with an interest rate of 7%. The internal rate of return (IRR) indicates the discount rate that makes the NPV of all cash flows equal to zero on a discounted cash flow basis ([Mokmeli, 2020](#)). The IRR is therefore the value of the discount rate when the NPV is equal to zero. This rate is estimated at 60.9%, which is considered acceptable and economically viable.

4.6.3 Sensitivity analysis

A sensitivity study has been done by varying the values of some important market and operating parameters ([Sep'ulvedaa et al., 2014](#); [Thompson et al., 2017](#)). Figure 4-2 shows the sensitivity analysis of the metal production scenario process based on NPV (a) and IRR (b) as a function of relative cost of seven major process parameters, i.e. electricity price, nickel oxide price, cobalt oxide price, sodium oxalate price, and labor unitary price. The sensitivity analysis showed that the profitability of the process is less sensitive to the variation in the price of electricity, the unit price of labor, silver price, gold price, copper price, hydrogen peroxide price, and sulfuric acid price. The profitability of the process is very sensitive to the gold price. A $\pm 20\%$ variance in the gold price leads to an NPV ranging from 226.2 M\$ (-20% price) to 366.1 M\$ (+20% price) (Figure 4-2a). The IRR also varies from 51.2% to 69.6% with the variance of $\pm 20\%$ of the gold price (Figure 4-2b). The other parameters tested have a marginal influence on the profitability of the process.

As with the price of gold, the profitability of the process is strongly linked to the initial content of this precious metal in the printed circuit boards of smartphones. In the present study, the initial content was 600 mg Au/kg, which is slightly higher than the average of 494 mg Au/kg in printed circuit boards calculated from data compiled by [Gu et al. \(2019\)](#) of 18 studies carried out around

the world. In fact, according to the studies listed, the gold content can vary significantly with average values between 100 and 1,500 mg Au/kg (Cucchiella *et al.*, 2015; Gu *et al.*, 2019; Ogushi *et al.*, 2011).

It should also be taken into consideration that smartphones contain very high levels of precious and strategic metals compared to other types of electronic waste. Thus, in the context where a factory would process printed circuit boards coming from different electronic components, it is likely that the gold and other metal contents of interest would be lower than for printed circuit boards coming only from smartphones. For example, Ogushi *et al.* (2011) presented the metal contents of printed circuit boards of 21 types of end-of-life electronic waste. Levels of 304 mg Au/kg and 1,260 mg Ag/kg are obtained by averaging these data. Under these conditions, the treatment sector proposed in this study would remain profitable. However, the recovery of other metals, including copper and rare earth elements, would be greater to ensure the profitability of this operation.

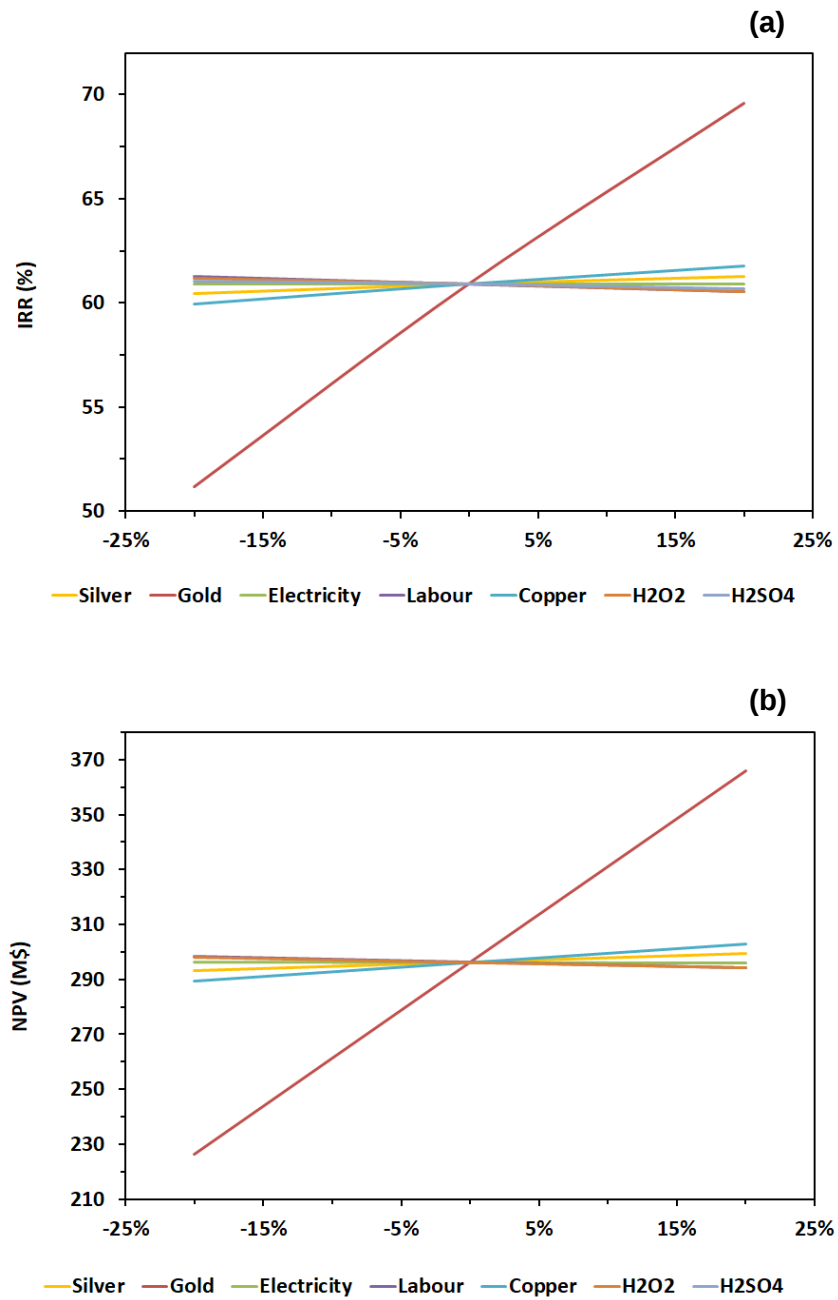


Figure 4-2 Sensitivity analysis of the electronic waste treatment scenario based on (a) NPV and (b) IRR

4.7 Conclusions

A complete hydrometallurgical process has been developed to recover metals of interest from used cell phone printed circuit board assemblies. Four stages of selective leaching followed by purification (precipitation, solvent extraction, electrodeposition, cementation) have made it possible to efficiently recover rare earth elements (REE), copper, nickel, silver, and gold. A technical-economical analysis carried out with the SuperPro Designer software showed that a scenario involving the processing of 1 t/h of waste printed circuit boards from smartphones proved to be highly profitable. However, the plant's profitability is highly dependent on the market price of gold.

Funding

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada under Grant No. RGPIN-2019-05767 and FRQNT (Grant 2021-PR-284426).

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgements

We thank Geneviève Rioux and Justine Dionne for technical support during the experiments at the INRS laboratory.

5 DISCUSSION GÉNÉRALE ET CONCLUSION

5.1 Développement d'un procédé global de récupération des différents métaux des ACI de téléphones cellulaires et intelligents usagés

Cette première partie présente le procédé global de récupération des métaux des assemblages de circuits imprimés (ACI). Les résultats sont présentés dans les deux premiers articles ([sections 2 et 3](#)). Le développement du procédé a été concentré sur les ACI de téléphones cellulaires, mais il est applicable aux tablettes électroniques et à d'autres types de déchets électroniques. L'application du procédé aux tablettes électroniques est résumée dans l'[annexe 7.2](#).

5.1.1 Prétraitement

L'une des premières étapes du prétraitement est le démontage des appareils. Il a permis de faire la répartition massique des différentes composantes selon le [Tableau 5.1](#). Les données présentées sont calculées en se basant sur 18 kg de téléphones (environ 143 unités de téléphones) et 17,4 kg de tablettes (environ 31 unités de tablettes).

Tableau 5.1 Répartition massique (%) des différentes composantes des appareils

Téléphones usagés	Batteries : 24,22%		
	Restant : 75,78%	ACI	20,91%
		Écrans	27,69%
		Plastiques	50,33%
Tablettes usagées	Batteries : 23,44%		
	Restant : 76,56%	ACI	8,72%
		Écrans	29,72%
		Plastiques	60,92%

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus dans la littérature. [Tesfaye et al. \(2017\)](#) ont évalué à 56% les plastiques contenus dans les téléphones mobiles et les ACI 20% à 30% du poids des téléphones ([Cui & Forssberg, 2003](#); [Wansi et al., 2018](#)).

5.1.2 Caractérisation

Deux étapes consécutives de broyage suivies de tamisage ont permis d'obtenir une poudre de taille inférieure à 425 μm . La réduction de la taille des particules des ACI est impérative à l'augmentation de l'interface de réaction entre le métal et la solution de lixiviation. Elle est de ce fait bénéfique pour l'amélioration de l'efficacité de lixiviation.

Par la suite, cette poudre a été caractérisée par analyse granulométrique, par flottation et par analyse élémentaire après digestion acide sur plaque chauffante. L'analyse à la granulométrie par diffusion laser atteste une forte hétérogénéité des échantillons (Figure 5-1).

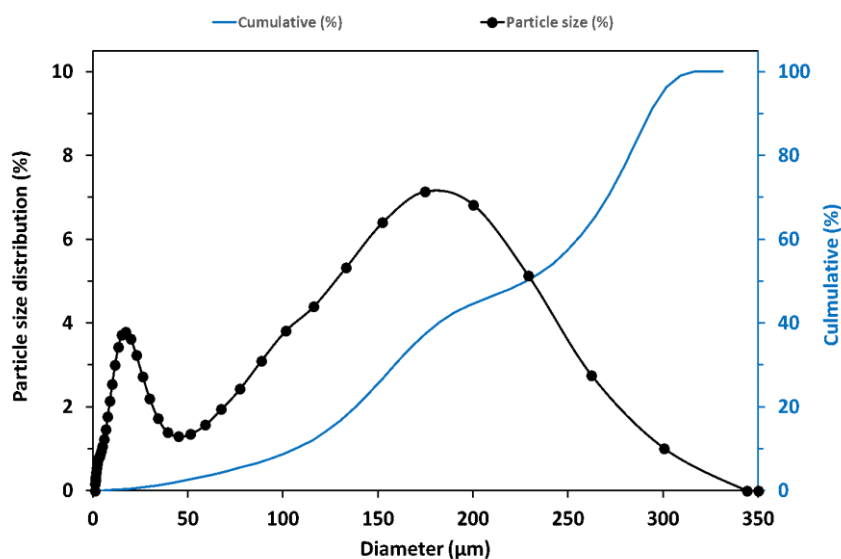


Figure 5-1 Analyse granulométrique de la poudre d'ACI

L'hétérogénéité des échantillons est due, d'une part à la présence des plastiques sur lesquels reposent les composantes des ACI et, d'autre part, à la diversité des composantes. De façon plus détaillée les ACI se composent essentiellement d'un substrat thermoplastique non conducteur (résine époxy cyano ou phénolique, souvent renforcée par des fibres de verre, de l'alumine, de la silice ou d'autres matériaux inorganiques), d'une couche conductrice (principalement du cuivre ; cette fraction représente 10 à 20% du poids total) et de différents composants électroniques. Ces derniers contiennent différents métaux (As, In, Ga, Ge...) et sont fixés au substrat conducteur par des joints généralement constitués d'un alliage plomb/étain ou parfois d'or ou de palladium.

La perte au feu (1050°C pendant 4 h), permettant d'éliminer la matière organique et des métaux volatils (métaux pouvant être facilement convertis en vapeur sous chauffage modéré : mercure, zinc), a donné les résultats consignés au [Tableau 5.2](#).

Tableau 5.2 Perte au feu des échantillons

Échantillons	Perte au feu (%)
ACI-Téléphones	8,6 ± 0,5
ACI-Tablettes	6,9 ± 0,3
Ecrans-Téléphones	14,6 ± 0,6
Ecrans-Tablettes	38,1 ± 0,5

Les essais de flottation des ACI n'ont pas donné de résultats efficaces. Cela s'explique par le fait que les métaux sont enchâssés dans les plastiques rendant ainsi difficile la séparation entre métaux et plastiques. En effet, 23% des échantillons ont flotté contre 76% qui se sont retrouvés dans la partie inférieure des tubes. La digestion acide des deux parties (flottée et non flottée) et l'analyse à l'ICP-OES ont montré que cette technique ne permettait pas une séparation sélective tel que présenté au [Tableau 5.3](#).

Tableau 5.3 Teneurs en métaux dans les ACI après séparation par flottation

Éléments	Fraction non flottée	Fraction flottée
	Concentration (mg/kg)	Concentration (mg/kg)
Ag	149	139
Au	336	327
Co	336	327
Cr	328	569
Cu	239 600	390 200
Nd	7 052	6 175
Ni	14 960	16 860
Pr	1 465	1 202
Sn	10 770	7 845

Cela confirme que les métaux sont enchâssés dans les plastiques qui ont été flottés. D'autres auteurs ont fait état de la libération insuffisante des métaux due au fait que les métaux sont

intimement liés aux plastiques (Tuncuk *et al.*, 2012). En d'autres termes il y a une forte adhésion des particules métalliques à la surface des fibres de verre et de la résine époxy. Une autre résultante de la problématique des plastiques est la séparation magnétique qui n'a pas non plus permis une séparation efficace des éléments ferromagnétiques de ceux non magnétiques, tel que présenté au [Tableau 5.4](#).

Tableau 5.4 Teneurs en métaux des ACI après séparation magnétique

Éléments	Fraction magnétique	Fraction non magnétique
	Concentration (mg/kg)	Concentration (mg/kg)
Ag	182	120
Au	95	172
Co	95	172
Cr	143	2523
Cu	66 910	411 600
Nd	2 116	5 314
Ni	3 840	10 960
Pr	352	832
Sn	8 235	8 963

Les teneurs moyennes des différents éléments métalliques dans les ACI et les écrans des téléphones et des tablettes sont présentées (en triplicate : $n = 3$) au [Tableau 5.5](#).

Le cuivre est l'élément le plus abondant dans les assemblages de circuits de téléphones/tablettes. S'en suit le fer, l'aluminium et l'étain. Ces résultats sont semblables à ceux obtenus dans la littérature (Guo *et al.*, 2009; Yamane *et al.*, 2011). Les écrans sont constitués en grande majorité de cuivre, d'aluminium, d'étain, de fer et d'indium. Dhiman and Gupta (2020) ont aussi trouvé des résultats similaires. Les quantités d'indium et d'étain dans les écrans de téléphones cellulaires sont très proches de celles des tablettes électroniques ([Tableau 5.5](#)). En effet les écrans sont constitués en majorité d'oxyde d'indium-étain (ITO).

Tableau 5.5 Composition (mg/kg) des téléphones et tablettes (n = 3)

DE	Al	Cu	Fe	Sn	Au	Co	In	Nd	Pr	Dy	Y
ACI-Téléphones	17 898 ± 1 553	320 305 ± 17 930	47 609 ± 10 608	9 840 ± 719	621 ± 39	474 ± 83	305 ± 28	4 557 ± 119	1 465 ± 98	271 ± 16	22,5 ± 1,7
ACI-Tablettes	17 645 ± 627	448 272 ± 18 374	28 686 ± 2 937	13 615 ± 849	349 ± 68	78 ± 33	89 ± 47	463 ± 45	114 ± 5	64,8 ± 2,9	16,5 ± 1,7
Écrans-Téléphones	21 957 ± 1 769	19 935 ± 6 093	816 ± 139	1 708 ± 895	35 ± 3	4,0 ± 0,6	139 ± 21	0,61 ± 0,03	0,12 ± 0,02	0,11 ± 0,03	0,07 ± 0,04
Écrans-Tablettes	36 441 ± 2 817	16 788 ± 2 273	2 316 ± 258	1 520 ± 497	42 ± 10	7,0 ± 0,6	130 ± 24	1,59 ± 0,06	0,46 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,04 ± 0,01

5.1.3 Mise en solution des métaux

Les métaux constituant les ACI existent sous forme de monomères, d'oxydes et d'alliages. Aussi leurs concentrations et la forme sous laquelle ils sont présents dépendent de la fonction qu'ils remplissent.

La mise en solution des différents ETR, des métaux de base et des métaux précieux a été faite de façon sélective. L'acide sulfurique du fait de son faible coût, de sa corrosivité moindre et de son haut point d'ébullition, est le réactif le plus utilisé comme solution de lixiviation ([Porvali et al., 2020](#)).

5.1.3.1 Solubilisation des ETR

Les éléments de terres rares sont solubilisables en milieu doux. Le modèle quadratique a prédit un rendement de solubilisation des ETR de 79%. Toutefois 80% de ces éléments ont été lixiviés dans les conditions expérimentales (H_2SO_4 : 0,2 M ; T : 20°C ; t : 30 min ; 10% S/L). Des tentatives d'amélioration du taux de lixiviation ont été testées. Ainsi une deuxième étape dans les mêmes conditions expérimentales a amené le pourcentage de lixiviation de 80% à 90% avec $7,5 \pm 0,3\%$ de perte de masse. Cela a été discuté dans le premier article ([section 2.6](#)). Les ETR restants seront solubilisés au cours des lixiviations à venir avec d'autres métaux.

5.1.3.2 Solubilisation des métaux de base

De la solubilisation des ETR, il soit resté des résidus ($\mathbf{R}_1$). Ces résidus ont été soumis à des conditions de lixiviation plus agressives et en présence d'un oxydant (H_2SO_4 : 1 M ; T : 80°C ; t : 3 h ; 10% S/L et H_2O_2 : 67 g/L). À ces conditions et en deux étapes 100% du cuivre et 95% du nickel ont été solubilisés. Cette partie a été également discutée dans le premier article ([section 2.6](#)). Par ailleurs $54,7 \pm 3,8\%$ de la masse a été perdue et il reste un résidu ($\mathbf{R}_2$) concentré en métaux précieux.

5.1.3.3 Solubilisation des métaux précieux

Les métaux précieux sont essentiellement constitués d'or et d'argent. Dans le cadre de la présente étude, il a été développé deux voies de solubilisation de l'argent. La première voie a consisté à solubiliser les deux métaux (Au et Ag), à la fois, grâce à une lixiviation à la thiourée en milieu acide. La quantité d'or lixivié prédit par le modèle quadratique (108 mg/L) est très proche

de celle obtenue à l'issue des expériences (106 mg/L). On observe que le taux de lixiviation de l'or est influencé par la quantité de fer ferrique et de thiourée. Des études appuient qu'avec l'ajout de Fe^{3+} , l'efficacité de l'extraction de l'or peut être augmentée jusqu'à quatre fois par rapport à celle sans ajout de Fe^{3+} . Cependant, la présence de Fe^{3+} n'a aucun effet bénéfique sur la lixiviation de l'Ag, qui se produit plus rapidement que celle de l'Au (Li *et al.*, 2018). Ce qui pourrait expliquer que le modèle ne soit pas significatif pour la lixiviation de l'argent. En outre, Alguacil (2006) ont fait cas de la dissolution incomplète de l'argent par l'acide en raison de son encapsulation physique dans l'or. Ainsi dans les conditions optimales (0,1 M de H_2SO_4 , 25 g/L de thiourée, 6 g/L de sulfate ferrique, 20°C, 2 h et 10% S/L), 98% et 87% de l'or et de l'argent ont été respectivement solubilisés.

La deuxième option a consisté à solubiliser en amont de l'or, l'argent contenu dans les résidus de lixiviation du cuivre (R_2). Pour ce faire la même lixiviation oxydative des métaux de base a été appliquée au R_2 : H_2SO_4 : 1 M ; T : 80°C ; t : 3 h ; 10% S/L et H_2O_2 : 67 g/L. À l'issue de la troisième lixiviation, 97% de l'argent est solubilisé. L'or et l'argent forment des alliages dans toutes les proportions. Les alliages contenant plus de 66% d'argent peuvent être séparés par séparation acide. Aussi le procédé de séparation de l'argent et/ou d'autres impuretés de l'or avec l'acide sulfurique avait été largement utilisé dans les raffineries au XIX^{ème} siècle avant d'être supplanté par le procédé de chloration et de raffinage électrolytique (Alguacil, 2006). Il repose sur le fait que l'or ne se dissout pas dans l'acide sulfurique, contrairement à l'argent, au cuivre et à de nombreuses autres impuretés. Liu *et al.* (2016) ont montré que ce type de lixiviation oxydative n'affecte ni l'or ni les éléments du groupe de platine. Quinet *et al.* (2005), en présence d' H_2SO_4 et de H_2O_2 (368 kg/t), ont lixivié 30,6% de Ag. Cette lixiviation est explicitée dans le deuxième article (section 3). L'argent aurait pu également être extrait, sélectivement, grâce à une combinaison des techniques d'oxydation à l'eau supercritique et d'extraction au dioxyde de carbone supercritique : 96,4% d'extraction a été obtenue.

Le résidu obtenu (R_3) a été soumis à la lixiviation à la thiourée pour mettre en solution l'or tel que décrit précédemment. Une perte de masse de $1,2 \pm 0,1\%$ a été notifiée. Dans le résidu final, il reste principalement du palladium (Pd), de l'étain et des plastiques/résines. En effet Li *et al.* (2018) ont rapporté que la lixiviation à la thiourée n'affecte pas le Pd. La mise en solution du Pd et de l'or restant peut être réalisée grâce à un système de lixiviation $\text{NaClO-HCl-H}_2\text{O}_2$ (Behnamfard *et al.*, 2013).

Des essais de lixiviation des métaux précieux avant celle des métaux de base ont été effectués, mais il a été obtenu une faible solubilisation (inférieure à 20% pour l'or). Cela s'explique par

l'oxydation de la thiourée en disulfure de formamidine par ces métaux de base. [Hiskey \(1984\)](#) ont proposé l'ajout de SO₂ pour pallier la décomposition de la thiourée et permettre l'élimination des problèmes de couches de surface passives qui limitent l'efficacité de cette lixiviation.

5.1.4 Purification des métaux

Plusieurs procédés ont été utilisés pour récupérer les métaux après lixiviation. Les différentes étapes et méthodes de purifications ont été détaillées dans le deuxième article ([section 3](#)).

5.1.4.1 Oxydes de terres rares

Le fer demeure une des principales impuretés dans la plupart des lixiviats d'où les tentatives de l'oxyder ou de faire des précipitations à des pH inférieurs à 2. À cet effet, plusieurs types de réactifs ont été testés sous différentes conditions et les résultats décrits au [Tableau 5.6](#).

Tableau 5.6 Essais de précipitation des ETR

Essais de précipitation	Dy (mg/L)	Fe (mg/L)	Nd (mg/L)	Pr (mg/L)	Y (mg/L)
Solution lixivante initiale	33,8 ± 2,9	3 290 ± 269	847 ± 75	189 ± 18	0,54 ± 0,07
NaOH (1M-5M ; 20°C ; 30 min)	33,4	3 244	861	186	0,52
Na ₂ HPO ₄ (2X ; 20°C ; 1 h)	34,9	3 372	869	192	0,50
Na ₂ HPO ₄ (1,5X ; 50°C ; 1 h)	33,4	3 221	837	185	0,51
Na ₂ HPO ₄ (8,5X ; 20°C ; 1 h)	33,9	3 245	852	186	0,52
Na ₂ HPO ₄ (10X, 20°C ; 1 h)	33,5	3 220	835	184	0,58
Na ₂ HPO ₄ (10X ; 50°C ; 1 h)	32,1	3 177	779	172	<LD
Na ₂ SO ₄ (1,25X ; 20°C ; 1 h)	34,6	3 311	863	190	0,58
Na ₂ SO ₄ (1,25X ; 60°C ; 5 min)	36,1	3 477	917	205	0,35
Na ₂ SO ₄ (2X ; 20°C ; 1 h)	34,3	3 328	860	190	<LD
Na ₂ SO ₄ (8.5X ; 20°C ; 1 h)	33,2	3 213	828	183	<LD
Na ₂ SO ₄ (8,5X ; 60°C ; 5 min)	33,4	3 259	840	186	<LD
H ₂ C ₂ O ₄ (1,25X ; 20°C ; 15 min)	4,98	3 311	66,8	23,1	<LD
H ₂ C ₂ O ₄ (2X ; 20°C ; 15 min)	1,19	3 286	17,5	5,68	<LD
H ₂ C ₂ O ₄ (8,5X ; 20°C ; 15 min)	<LD	487	9,63	2,27	<LD
H ₂ C ₂ O ₄ (14X ; 20°C ; 15 min)	<LD	446	8,67	<LD	<LD
H ₂ C ₂ O ₄ (1,25X + H ₂ O ₂ ; 20°C ; 15 min)	31,2	3 037	781	173	<LD

LD = Limite de détection.

De tous les réactifs utilisés, seul l'acide oxalique avec deux fois la quantité stœchiométrique des ETR a permis de les précipiter les éléments de terres rares (ETR) sous forme d'oxalates. Des études mentionnent que la précipitation à l'acide oxalique est la meilleure méthode de récupération des ETR, car elle permet d'éviter les sulfates pouvant interférer dans les processus de séparation. [Ahmed et al. \(2015\)](#) ont ajouté que les ETR peuvent être récupérés dans une gamme préférable de pH comprise entre 1,1 et 1,5.

Avec deux fois la quantité stœchiométrique d'acide oxalique, 92% des ETR ont été précipités à un pH égal à 0,76. La calcination des oxalates de terres rares, pendant 4 heures à 800°C, a produit des oxydes de terres rares d'une pureté de 91 ± 1 % et des impuretés de $8,0 \pm 0,2$ %.

5.1.4.2 Cuivre métal

Le cuivre est le métal le plus abondant des assemblages de circuits imprimés. Il a été récupéré en deux étapes. La première étape a consisté en une extraction par solvant.

- **Extraction par solvant**

Le LIX-84I est particulièrement indiqué pour l'extraction sélective du cuivre. Généralement, l'extraction complète d'un soluté en une seule étape ne peut être faite qu'en utilisant un volume de solvant infiniment grand. C'est pourquoi cette extraction se fait en plusieurs étapes pour une récupération complète en utilisant un volume limité. A l'échelle industrielle, dans ce procédé à contre-courant, la phase aqueuse et la phase organique s'écoulent dans des directions opposées. Avec un rapport O/A de 1/1, pendant 15 min et à un pH de 2, et en deux étapes [Choubey et al. \(2015\)](#) ont extrait 99,9% de cuivre avec du LIX-84IC. Dans la présente étude, il a été obtenu un pourcentage d'extraction de 99,7% du cuivre, d'une pureté de 98,5%, avec 43,5% de LIX-84I, un ratio O/A de 2/1 et à un pH = 3. L'élution a été effective avec 2M H₂SO₄ à un ratio O/A :1/1.

- **Électrodéposition**

Des tests préliminaires d'électrodéposition du cuivre ont été effectués avec une solution synthétique avant l'application aux solutions réelles. Ainsi différentes cathodes (cuivre ou acier inoxydable) avec des intensités de courants (2A, 3A et 4A) et des pH (2, 2.5 et 3) variés ont été testés. La cathode en acier a donné un meilleur aspect que la cathode en cuivre. En 120 min et à un pH d'environ 1, des rendements respectifs de 34%, 65% et 81% ont été obtenus avec 182 A/m², 273 A/m² et 364 A/m². Ainsi les résultats montrent que la quantité de cuivre déposée croît avec une augmentation de l'intensité de courant mais 3A (273 A/m²) est suffisant. En outre les meilleurs résultats ont été obtenus avec un pH=3 (2.8 volts et 60 tours/min). Dans les conditions opératoires à température ambiante, 3V, pH= 3, 60 min et 3A, il a été déposé 23% de cuivre. Des expériences avec deux cathodes en acier inoxydables ou anodes ont été également réalisées. Il revient qu'environ 47% de cuivre a été déposé en 120 min avec deux cathodes/deux anodes, ces résultats ne sont toutefois pas meilleurs à ceux obtenus avec une cathode ([Figure 5-2](#)).

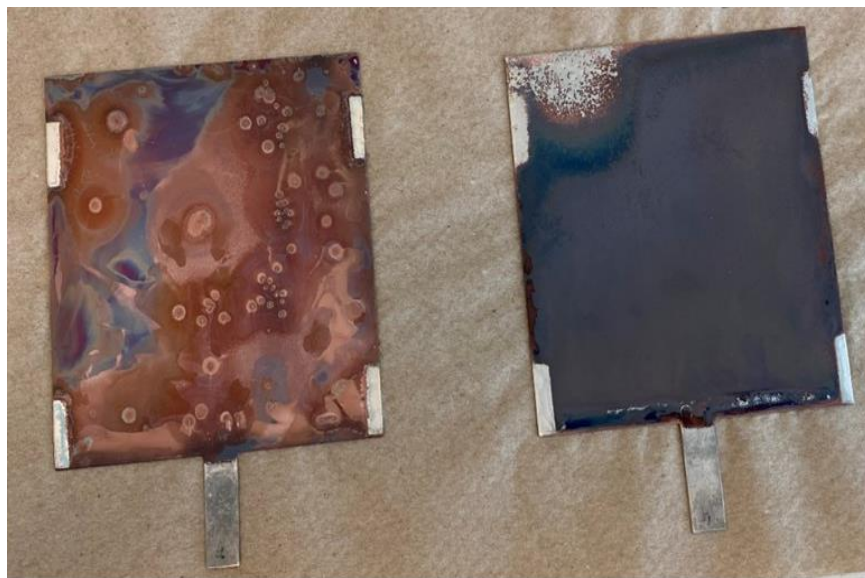


Figure 5-2 Électrodéposition avec 2 cathodes: 3 A; 2 h ; pH (final): 0,91 ; 27°C

En définitive, dans les meilleures conditions, 64% de Cu a été déposé en 120 min, avec 273 A/m^2 et à un $\text{pH}=3$. La solution, après électrodéposition, contenant 36% de Cu est recirculée à l'étape d'élution. En fin d'expérience, la digestion de la poudre de cuivre obtenue, après électrodéposition, avec de l'eau régale sur une plaque chauffante a permis d'obtenir une pureté de 99,97 %. Durant l'électrodéposition la température augmente jusqu'à 30°C . Il se forme également un film huileux, résidu de l'extraction par solvant, autour des deux électrodes. En perspective, il serait judicieux de procéder à l'élimination préalable de cette fraction organique résiduelle.

5.1.4.3 Oxyde de nickel

Le raffinat, après l'extraction du cuivre par le LIX-84I, a été utilisé pour des tests de précipitation sélective du nickel avec différents réactifs (acide oxalique et/ou hydroxyde de sodium). Dans ce cas-ci, le calcium constitue l'une des principales impuretés. La [Figure 5-3](#) montre qu'il n'a toutefois pas été obtenu de résultats probants. Par ailleurs, il coexiste dans la solution du nickel du fer ferreux et du fer ferrique.

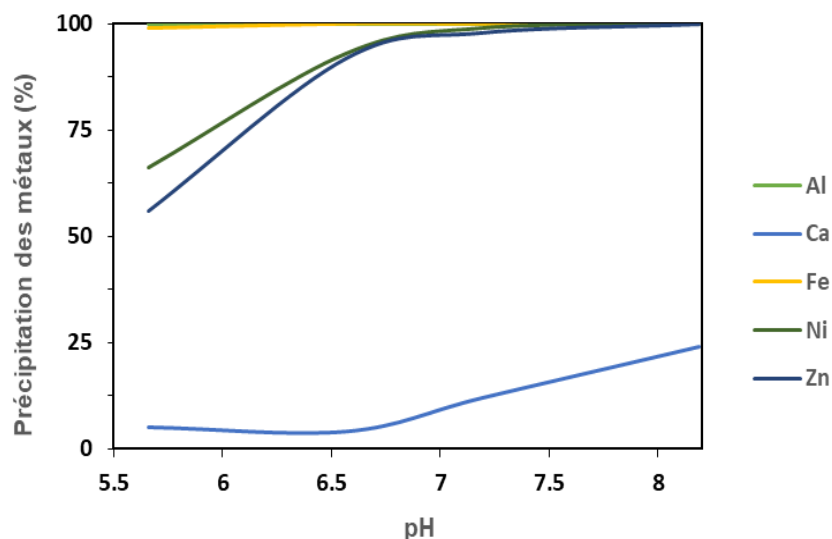


Figure 5-3 Précipitation du nickel au NaOH : T ambiante, 200 RPM, 60 min

À ce jour, il n'est pas commercialisé de réactif d'extraction par solvant conçu spécifiquement pour la récupération du nickel (Preston & du Preez, 2000). En effet, la chimie du nickel ne se prête pas au développement d'un extractant sélectif du nickel en particulier en milieu acide. Aussi, la vitesse d'échange de la plupart des ligands avec le nickel par déplacement de la gaine d'hydratation interne des molécules d'eau est beaucoup plus lente que la complexation avec d'autres cations de métaux communs. De plus, en milieu acide, la séparation du nickel des autres métaux par les acides organophosphorés (D2EHPA et Cyanex) et carboxyliques se fait de la façon suivante selon Alguacil (2006) :

D2EHPA : Fe (III)>Zn>Ca>Mn>Cu>Mg>Co>>>Ni

Cyanex 272 : Fe(III)>Zn>Cu>Mn>Co>Mg>Ca>Ni

Cyanex 302 : Cu>Fe(III)>Zn>Co>Mn>Ni>>>Mg~Ca

Cyanex 301 : Cu>Zn>Fe (III)>Co>Ni>>>Mn>>>Mg~Ca

Dans les résultats de ce projet, il est observé une compétition entre les éléments dans l'extraction par solvant du calcium et/ou du nickel que ce soit avec le Cyanex 272 ou le D2EHPA. La Figure 5-4 compare les extractions avec ces deux types de solvant. Il n'en demeure pas moins que le

DE2HPA donne la meilleure séparation entre le calcium et le nickel à un pH compris entre 3,0 et 3,5.

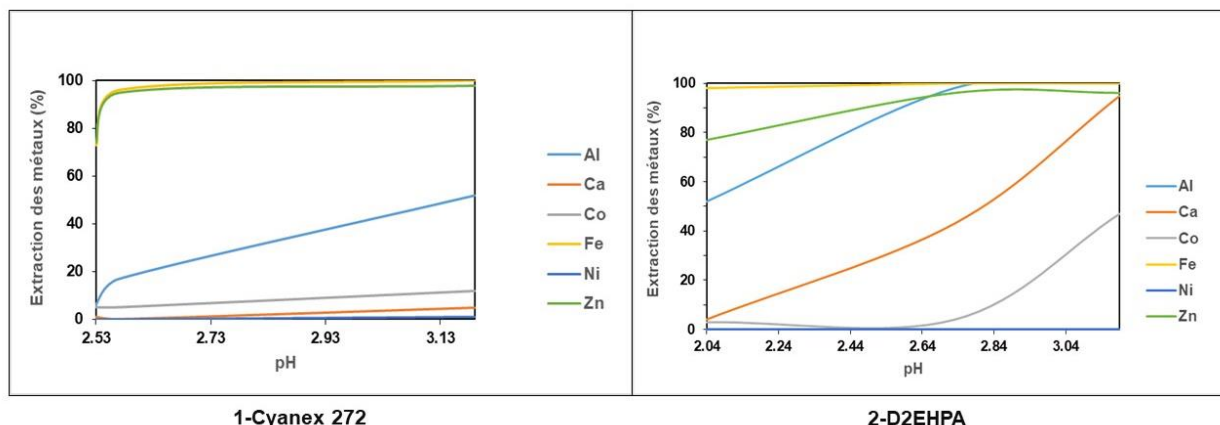


Figure 5-4 Purification avec 12% Cyanex 272 et 10,2% D2EHPA : O/A : 1/1, 60°C, 15 min

Les résultats montrent une séparation efficace du nickel des autres métaux avec 10,2% de D2EHPA, (O/A : 1/1), à 60°C et à un pH compris entre 3,0 et 3,5. Le décapage a été fait, à 60°C, en utilisant de l'acide sulfurique 1M, O/A : 1/1.

A partir de la solution purifiée, 93% du nickel a été précipité sous forme d'oxalates de nickel ($\text{Ni}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4=1/2$, 60°C, pH = 4,37, 60 min). La calcination des oxalates de nickel (600°C pendant 4 heures) a produit des oxydes de nickel d'une pureté de 93%.

5.1.4.4 Or métal

Le procédé de cémentation de l'or avec du zinc est déjà connu à l'échelle industrielle sous forme du procédé de Merrill-Crowe. Il permet d'obtenir des taux de récupération de l'or de la solution supérieurs à 98% et parfois allant jusqu'à 99,5% (Alguacil, 2006). Arima *et al.* (2002) ont récupéré 100% de l'or avec de la poudre de zinc à un rapport de masse métal/or de 30. Plusieurs travaux ont fait cas d'une bonne cémentation de l'or avec de la poudre de cuivre également. La poudre de cuivre a récupéré 93% de l'or à un rapport de masse métal/or de 50 (Arima *et al.*, 2002). Cependant, les meilleurs résultats de cette étude ont été obtenus avec de la poudre de zinc (Tableau 5.7).

Tableau 5.7 Cémentation de l'or

Quantité de ciment	Cémentation de l'Au (%)	
	Poudre de cuivre	Poudre de zinc
20X	39,8	98,6
30X	35,1	99,1
50X	92,1	99,5

La cémentation de l'or, dans cette étude, a été effectué sans correction de pH, ni agitation et à température ambiante. [Aktas et al. \(2010\)](#) ont mentionné que les impuretés ont une influence sur la précipitation de l'or par le zinc. Il s'agit des composés tels que les sulfates, les sulfures, les thiosulfates et les ferrocyanures présents en concentration de l'ordre de 10^{-2} M à 10^{-3} M. [Wang et al. \(2011\)](#) ont montré également que la récupération de l'or diminue remarquablement avec l'augmentation de la concentration d'ions ferriques. [Deschênes \(1987\)](#) ont obtenu une extraction de 99% de l'or avec du charbon actif, mais pour cela des charges élevées de thiourée sont nécessaires. Cette extraction est comparable à la cémentation avec de l'aluminium. La purification définitive de l'or métal peut se faire par lixiviation acide supplémentaire du zinc.

5.1.4.5 Argent métal

[Sulka and Jaskula \(2002\)](#) ont étudié en détail la cémentation de l'argent par le cuivre à partir de solutions de sulfate acide. Ils ont identifié la surface effective comme le paramètre le plus important pour la cinétique de ce processus. [Abdel-Aal and Farghaly \(2007\)](#) ont obtenu 100% de cémentation de l'argent avec 12,5 fois la quantité stœchiométrique la poudre de zinc à un pH de $3,5 \pm 0,5$ pendant 15 min. Ils ont de ce fait obtenu des sphères de particules d'argent de 1-3 microns. En outre, ils ont montré que l'extraction de l'argent augmente avec la croissance de la température (30-90°C) dans un milieu acide. [Deveci et al. \(2016\)](#) ont signifié que le cuivre n'est pas effectif pour la récupération de l'argent par cémentation dans une solution de sulfate. Toutefois, les données au [Tableau 5.8](#) ont montré que les meilleurs résultats ont été obtenus avec de la poudre de cuivre.

Tableau 5.8 Cémentation de l'argent

Quantité de ciment	Cémentation de l'Ag (%)	
	Poudre de cuivre	Poudre de zinc
0,22X	54,50	95,1
1X	62,30	97,9
1,77X	98,90	98,7
2X	99,30	98,5
10X	99,40	94,0
12X	-	92,2
20X	99,10	-

Les expériences ont été faites à température ambiante, en 120 min avec 200 rpm d'agitation.

En conclusion 99,4% de l'argent et 99,1% de l'or ont été précipités avec des rapports de masse respectifs Cu/Ag de 2 et Zn/Au de 30.

5.2 Etude technico-économique

Cette partie porte sur l'évaluation technico-économique de l'ensemble de la filière développée, elle constitue le corps du troisième article ([section 4](#)).

[Wang and Gaustad \(2012\)](#) ont mené une enquête afin d'explorer plusieurs paramètres environnementaux et économiques permettant de hiérarchiser la récupération de matériaux à partir de déchets d'assemblages de circuits imprimés. Ils ont indiqué que l'or avait l'intérêt économique le plus élevé (15 200 \$ par tonne d'ACI), suivi du palladium (1 850 \$ par tonne d'ACI) et du cuivre (1 400 \$ par tonne d'ACI). Cela confirme les résultats obtenus dans cette étude, l'or est le métal le plus économiquement important dans la récupération des ACI usagés. Cet or est utilisé principalement sur les connecteurs et les points de contact, en raison de sa conductivité électrique élevée et de ses propriétés de résistance à la corrosion ([Ray et al., 2022](#)).

[Coursier et al. \(1986\)](#) ont explicité que dans l'industrie des métaux, il n'est pas possible à une entreprise de s'autofinancer totalement. En effet, pour la majorité des métaux, l'expérience montre que la somme des investissements nécessaires à l'exploitation minière, à la production de concentré, à l'élaboration du métal et au raffinage du métal (ou du concentré) représente une somme d'un ordre de grandeur égal à trois (3) années de chiffre d'affaires, ce qui est typique des industries lourdes. Ils ajoutent que, sauf exception, aucune entreprise ne dispose de la masse d'argent liquide nécessaire à la création d'une nouvelle unité de production. Or dans la présente

étude il est obtenu un retour sur investissement de 91,6 % avec une période de récupération de 1,1 an démontrant ainsi la viabilité économique du procédé. De plus pour un investissement total de 53,22 millions de dollars et un coût d'exploitation de 18,23 millions de dollars par an, on obtient un revenu principal annuel de 65,77 millions de dollars. Une étude menée par [Pietrelli et al. \(2019\)](#) a permis d'évaluer à 4 540 euros/tonne le coût de récupération du cuivre, d'une pureté de 99%, par une filière hydrométallurgique. Tous les métaux présents dans les ACI n'ont pas été récupérés, dans le cadre de ce projet, il faut comprendre qu' en raison de l'utilisation dissipative de nombreux métaux et des limites thermodynamiques, il n'est pas possible de tout récupérer y compris dans un environnement optimisé ([Graedel et al., 2011](#)). Les détails de l'évaluation économique de cette étude sont consignés dans l'[annexe 7.3](#). Néanmoins il serait judicieux d'envisager la récupération d'autres métaux tels que l'étain et le palladium ayant une grande valeur économique. En plus des métaux contenus dans les assemblages de circuits imprimés, il pourrait être envisagé la récupération des métaux contenus dans les autres fractions du téléphone cellulaire/tablette électronique (écrans et batteries).

Le prétraitement nécessitant un démontage manuel préalable des différentes composantes avant déchiquetage puis broyage constitue un des défis de ce projet de recherche. Au vu du temps et de la main-d'œuvre que cela requière, il faut envisager une semi-automatisation ou une automatisation entière de cette étape. À l'heure actuelle, des bras robotisés sont mis au point pour certains processus dont les étapes d'opération simples dans certaines usines. Aussi des cellules semi-automatisées de démantèlement existent sous forme de quelques projets pilotes ou de démonstration dans des instituts de recherche. Il faut donc améliorer et porter à l'échelle industrielle ces cellules de désassemblages automatisées. Des gains considérables pourraient ainsi être obtenus. L'autre défi, à l'échelle industrielle, est l'approvisionnement continu en déchets électroniques pouvant affecter de façon significative l'économie et la durabilité du procédé. En effet plusieurs facteurs internes (normes personnelles, attachement émotionnel, habitudes, connaissances) et facteurs externes (incitations économiques, infrastructures, éducation/communication) peuvent entraver le recyclage. Il est donc important de promouvoir activement l'éducation à l'environnement et la diffusion d'informations afin de sensibiliser les consommateurs et de réguler leur comportement en matière de recyclage. Par exemple la mise en place des réglementations et des normes de traitement appropriées pour éliminer les informations privées ainsi que le remboursement pourrait être un rappel et une incitation à renvoyer les anciens téléphones cellulaires et intelligents au recyclage.

5.3 Conclusion

Le développement des outils de communication et la digitalisation des sociétés ont entraîné une production sans précédent des DE. En effet, leur taux de croissance est trois fois supérieur à celui des déchets municipaux. Si leur gestion demeure un grand défi du point de vue environnemental et sanitaire, ces déchets constituent une source potentielle de métaux précieux, de métaux stratégiques, de métaux de base et d'éléments de terres rares, objet de rivalités et de tensions sur le plan géostratégique. En d'autres termes, les DE constituent la matière première pour les décennies à venir dans un contexte de demande croissante en métaux et de baisse de qualité des minerais primaires. Ce projet de thèse se voulait mettre au point un procédé hydrométallurgique efficace et économiquement viable visant à extraire les métaux d'intérêt et ETR présents dans les assemblages de circuits imprimés de téléphones cellulaires et tablettes usagés. Ce grâce à la combinaison de plusieurs procédés. Il a été mis au point un procédé innovant, efficace et économiquement viable pour le recyclage des métaux critiques et stratégiques des ACI usagés. En plusieurs étapes, il a été sélectivement solubilisé les ETR, les métaux de base puis les métaux précieux. Ainsi, une double lixiviation avec une faible concentration d'acide sulfurique a conduit à la dissolution de 90% des ETR. En augmentant la concentration d'acide sulfurique et en présence d'un oxydant dont le peroxyde d'hydrogène 100% du cuivre et 95% du nickel ont été lixiviés des résidus de la lixiviation des ETR. En appliquant les mêmes conditions de lixiviation oxydative aux résidus obtenus, 97% de l'argent a été mis en solution. Enfin, une quatrième étape de lixiviation à la thiourée avec du fer ferrique, dans un milieu acide, a permis de solubiliser 98% de l'or. Ainsi, il reste dans le résidu final du palladium et des plastiques/résines. En termes de purification, il a été obtenu des oxydes de terres rares d'une pureté de 91% après précipitation à l'acide oxalique, puis calcination. Ensuite de la poudre de cuivre d'une pureté de 99,7% a été recueillie après une extraction par solvant avec le LIX-84I, suivie d'électrodéposition. S'en est suivie la récupération d'oxyde de nickel après successivement la purification de la solution avec du D2EHPA, la précipitation à l'acide oxalique et la calcination. Enfin 99,4% d'argent et 99,1% de l'or ont été cémentés respectivement avec de la poudre de cuivre et de zinc. Après le développement du procédé global, les différents bilans de masse ainsi que des tests à l'échelle semi-pilote ont permis de valider la faisabilité technico-économique de l'ensemble de la filière. En perspective, il faudra mener des recherches pour réduire le temps ou mécaniser le désassemblage/démontage des appareils. Il pourra également être développé à la suite des présents travaux un procédé global de récupération des métaux des batteries jusqu'aux assemblages de circuits imprimés et écrans. Ainsi, les téléphones et les tablettes usagés, dans leur ensemble, pourraient être considérés comme des minerais primaires à traiter.

6 RÉFÉRENCES

6.1 Références de section 1 et section 5 (introduction et discussion)

- Abdel-Aal EA & Farghaly FE (2007) Preparation of silver powders in micron size from used photographic films via leaching–cementation technique. *Powder Technology* 178:51–55.
- Abreu RD & Morais CA (2010) Purification of rare earth elements from monazite sulphuric acid leach liquor and the production of high-purity ceric oxide. *Minerals Engineering* 23:536–540.
- Adetunji AI, Oberholster PJ & Erasmus M (2023) Bioleaching of Metals from E-Waste Using Microorganisms: A Review. *Minerals* 13(828):1-25.
- Afroz R, Masud MM, Akhtar R & Duasa JB (2013) Survey and analysis of public knowledge, awareness and willingness to pay in Kuala Lumpur, Malaysia e a case study on household WEEE management. *Journal of Cleaner Production* 52:185-193.
- Ahmed SH, Helaly OS & Abd El-Ghany MS (2015) Evaluation of Rare Earth Double Sulphate Precipitation From Monazite Leach Solutions. *International Journal of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* 5:1-8.
- Akcil A, Erust C, Gahan CS, Ozgun M, Sahin M & Tuncuk A (2015) Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. *Waste Management* 45:258–271.
- Aktas S, Morcali MH & Yucel O (2010) Silver Recovery from Waste Radiographic Films by Cementation and Reduction. *Canadian Metallurgical Quarterly* 49(2):147-154.
- Alguacil F (2006) The Chemistry of Gold Extraction (2nd edition) John O Marsden and C Iain House SME. *Gold Bulletin - GOLD BULL* 39:138-138.
- Altansukh B, Haga K, Ariunbolor N, Kawamura S & Shibayama A (2016) Leaching and Adsorption of Gold from Waste Printed Circuit Boards Using Iodine-Iodide Solution and Activated Carbon. *Engineering Journal* 20(4):30-40.
- Arima H, Fujita T & Yen W-T (2002) Gold Cementation from Ammonium Thiosulfate Solution by Zinc, Copper and Aluminium Powders. *Materials Transactions* 43(3):485 to 493.
- ARPE (2018) Rapport annuel ARPE 2018. (ARPE, <https://arpe.ca/qui-nous-sommes/rapports-annuels>), p 32.
- Arshadi M, Yaghmaei S & Mousavi SM (2019) Study of plastics elimination in bioleaching of electronic waste using *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *International Journal of Environmental Science and Technology* 16:7113–7126.
- Awasthi AK, Zlamparet GI, Zeng X & Li J (2017) Evaluating waste printed circuit boards recycling: Opportunities and challenges, a mini review. *Waste Management & Research* 35(4):346–356.
- Baldé CP, Forti V, Gray V, Kuehr R & Stegmann P (2017) Suivi des déchets d'équipements électriques et électroniques à l'échelle mondiale 2017-Quantités, flux et ressources. (Université des Nations Unies (UNU), Union internationale des télécommunications (UIT) & Association internationale des déchets solides (ISWA). Genève, Bonn, Vienne), p 109.
- Baldé CP, Kuehr R, Yamamoto T, McDonald R, D'Angelo E, Althaf S, Bel G, Deubzer O, Fernandez-Cubillo E, Forti V, Gray V, Herath S, Honda S, Iattoni G, Khatriwal DS, di

- Cortemiglia VL, Lobuntsova Y, Nnorom I, Pralat N & Wagner M (2024) The Global E-waste Monitor 2024. (United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) International Telecommunication Union (ITU), Geneva/Bonn).
- Bâle SdICd (2012) Document d'orientation sur la gestion écologiquement rationnelle des téléphones portables usagés et en fin de vie.), p 61.
- Baniasadi M, Vakilchah F, Bahaloo-Horeh N, Mousav 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* <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.047>(76):75-90.
- Bari MF, Begum MN, Jamaludin SB & Hussin K (2013) Solvent extraction separation and recovery of copper, nickel and zinc from printed circuit board by Cyanex 272. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 118(4):227-234.
- Behnamfard A, Salarirad MM & Veglio F (2013) Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management* 33:2354–2363.
- Bertuol DA, Bernardes AM & Tenório JAS (2009) Spent NiMH batteries—The role of selective precipitation in the recovery of valuable metals. *Journal of Power Sources* 193:914–923.
- Birloaga I, Coman V, Kopacek B & Vegliò F (2014) An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management* 34:2581–2586.
- Blais J-F, Dufresne S & Mercier G (1999) « État du développement technologique en matière d'enlèvement des métaux des effluents industriels ». *Journal of Water Science* 12(4):687-711.
- Bosecker K (1997) Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews* 20:591-604.
- Brandl H, Bosshard R & Wegmann M (2001) Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy* 59:319–326.
- Buchert M, Manhart A, Bleher D & Pingel D (2012) Recycling critical raw materials from waste electronic equipment (Institute for Applied Ecology, Darmstadt, Germany), p 88.
- Bui TH, Jeon S & Lee Y (2021) Facile recovery of gold from e-waste by integrating chlorate leaching and selective adsorption using chitosan-based bioadsorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9(104661):1-9.
- Calgaro CO, Schlemmer DF, da Silva MDCR, Maziero, E.V., Tanabe EH & Bertuol DA (2015) Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. *Waste Management* 45:289-297.
- Camelino S, Rao J, Padilla RL & Lucci R (2015) Initial Studies about Gold Leaching from Printed Circuit Boards (PCB's) of Waste Cell Phones. in *International Congress of Science and Technology of Metallurgy and Materials SAM –CONAMET* (Procedia Materials Science, Rosario, Argentina), p 105-112.
- Cayumil R, Khanna R, Rajarao R, Mukherjee PS & Sahajwalla V (2016) Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management* 57 :121–130.
- Chauhan G, Jadhao PR, Pant KK & Nigam KDP (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.
- Choubey PK, Panda R, Jha MK, Lee J-c & Pathak DD (2015) Recovery of copper and recycling of acid from the leach liquor of discarded Printed Circuit Boards (PCBs). *Separation and Purification Technology* 156:269–275.
- Clarke C, Williams ID & Turner DA (2019) Evaluating the carbon footprint of WEEE management in the UK. *Resources, Conservation & Recycling* 141:465–473.
- Coalition ET (2014) Facts and Figures on E-Waste and Recycling. (Electronics TakeBack Coalition, www.electronicstakeback.com), p 08.
- Correa MMJ, Silvas FPC, Aliprandini P, de Moraes VT & Espinosa CR (2018) Separation of copper from a leaching solution of printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA. *Brazilian Journal of Chemical Engineering Journal* 35:919-930.
- Coursier J, Rosset R & Bauer D (1986) Métallurgie extractive: essai de définition de procédés industriels à partir des données physicochimiques et économiques. (No Title).
- Cucchiella F, D'Adamo I, Koh SCL & 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 H & Anderson C (2020) Hydrometallurgical Treatment of Waste Printed Circuit Boards: Bromine Leaching. *Metals* 10:1-18.
- Cui H & Anderson CG (2016) Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs). *Journal of Advanced Chemical Engineering* 6(1):1-11.
- Cui J & Forssberg E (2003) Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials* (3):243–263.
- Cui J & Zhang S (2008) Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158:228–256.
- Dalrymple I, Wright N, Kellner K, Bains N, Geraghty K, Goosey M & Lightfoot L (2007) An integrated approach to electronic waste (WEEE) recycling. *Circuit World* 33(2):52 –58.
- Degrémont (1989) *Mémento technique de l'eau*. Paris, Degrémont
- Deng WJ, Louie PKK, Liu WK, Bi XH, Fu JM & Wong MH (2006) Atmospheric levels and cytotoxicity of PAHs and heavy metals in TSP and PM2.5 at an electronic waste recycling site in southeast China. *Atmospheric Environment* 40:6945–6955.
- Deschênes G (1987) Investigation on the potential techniques to recover gold from thiourea solution. *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, Salter RS, Wyslouzil DM & McDonald GW (Édit.) Pergamon, Oxford <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-035882-6.50040-6>. p 359-377.
- Deveci H, Yazıcı EY & Bas AD (2016) Cementation of Silver from Synthetic Leach Solutions of Waste of Printed Circuit Boards (WPCB). in *XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings*, Édit 2016 I (Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Québec City), p 1-9.
- Dhiman S & Gupta B (2020) Cyphos IL 104 assisted extraction of indium and recycling of indium, tin and zinc from discarded LCD screen. *Separation and Purification Technology* 237:1-12.

- Diaz LA, Lister TE, Parkman JA & Clark GG (2016) Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste. *Journal of Cleaner Production* 125:236-244.
- Ding Y, Zhang S, Liu B, Zheng H, Chang C-c & Ekberg C (2019) Recovery of precious metals from electronic waste and spent catalysts: A review. *Resources, Conservation & Recycling* 141:284-298.
- Diniz CV, Ciminelli VST & Doyle FM (2005) The use of the chelating resin Dowex M-4195 in the adsorption of selected heavy metal ions from manganese solutions. *Hydrometallurgy* 78:147 – 155.
- Dodbiba G, Nagai H, Wang LP, Okaya K & Fujita T (2012) Leaching of indium from obsolete liquid crystal displays: Comparing grinding with electrical disintegration in context of LCA. *Waste Management* 32(10):1937-1944.
- Dutta D, Rautela R, Gujjala LKS, Kundu D, Sharma P, Tembhare M & Kumar S (2023) A review on recovery processes of metals from E-waste: A green perspective. *Science of the Total Environment* 859 :1-16.
- Faraji F, Golmohammadzadeh R & Pickles CA (2022) Potential and current practices of recycling waste printed circuit boards: A review of the recent progress in pyrometallurgy. *Journal of Environmental Management* 316:1-19.
- Forti V, Baldé CP, Kuehr R & Bel G (2020) *The Global E-waste Monitor 2020 : Quantities, flows, and the circular economy potential*. United Nations. 1-120 p
- Gámez S, Garcés K, de la Torre E & Guevara A (2019) Precious metals recovery from waste printed circuit boards using thiosulfate leaching and ion exchange resin. *Hydrometallurgy* 186:1–11.
- Garg H, Nagar N, Ellamparuthy G, Angadi SI & Gahan CS (2019) Bench scale microbial catalysed leaching of mobile phone PCBs with an increasing pulp density. *Heliyon* 5:1-11.
- Golev A, Corder GD & Rhamdhani MA (2019) Estimating flows and metal recovery values of waste printed circuit boards in Australian e-waste. *Minerals Engineering* 137 :171-176.
- Golmohammadzadeh R, Rashchi F & Vahidi E (2017) Recovery of lithium and cobalt from spent lithium-ion batteries using organic acids: Process optimization and kinetic aspects. *Waste Management* 64:244-254.
- Goosey M & Kellner R (2002) A Scoping Study End-of-Life Printed Circuit Boards. (PCIF Environmental Working Group, UK), p 44.
- Graedel TE, Allwood J, Birat J-P, Buchert M, Hagelüken C, Reck BK, Sibley SF & Sonnemann G (2011) What DoWe Know About Metal Recycling Rates? *Journal of Industrial Ecology* 15:355-366.
- Grosse AC, Dicinoski GW, Shaw MJ & Haddad PR (2003) Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). *Hydrometallurgy* 69(1 – 21).
- Gu F, Summers PA & Hall P (2019) Recovering materials fromwaste mobile phones: Recent technological developments. *Journal of Cleaner Production* 273(117657):1-19.
- Gu W, Bai J, Dong B, Zhuang X, Zhao F, Zhang C, Wang J & Shih K (2017a) Enhanced bioleaching efficiency of copper from waste printed circuit board driven by nitrogen-doped carbon nanotubes modified electrode. *Chemical Engineering Journal* 324:122-129.

- Gu W, Bai J, Dong B, Zhuang X, Zhao J, Zhang C, Wang J & Shih K (2017b) Catalytic effect of graphene in bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 171:172-178.
- Guo J, Guo J & Xu Z (2009) Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials* 168:567–590.
- Guo X & Yan K (2017) Estimation of obsolete cellular phones generation: A case study of China. *Science of The Total Environment* 575:321-329.
- Gurung M, Adhikari BB, Kawakita H, Ohto K, Inoue K & Alam S (2013) Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy* 133:84-93.
- Ha VH, Lee J-c, Huynh TH, Jeong J & Pandey BD (2014) Optimizing the thiosulfate leaching of gold from printed circuit boards of discarded mobile phone. *Hydrometallurgy* 149:118-126.
- Ha VH, Lee J-C, Jeong J, Hai HT & Jha MK (2010) Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials* 178:1115–1119.
- Habib K, Mohammadi E & Withanage SV (2023) A first comprehensive estimate of electronic waste in Canada. *Journal of Hazardous Materials* 448:1-11.
- Hanafi J, Jobiliong E, Christiani A, Soenarta DC, Kurniawan J & Irawan J (2012) Material Recovery and Characterization of PCB from Electronic Waste *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 57:331 – 338.
- Hao J, Wang X, Wang Y, Guo F & Wu Y (2023) Copper recovery from leach solution of waste printed circuit boards by pulse current electrodeposition. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 25:1108–1119.
- Hiskey JB (1984) Thiourea Leaching of Gold and Silver — Technology Update and Additional Applications. *Minerals & Metallurgical Processing* 1(3):173-179.
- Hossain MS, Yahaya ANA, Yacob LS, Rahim MZA, Yusof NNM & Bachmann RTB (2018) Selective recovery of Copper from waste mobile phone printed circuit boards using Sulphuric acid leaching. in *The 3rd International Conference on Green Chemical Engineering Technology (3rd GCET_2017): Materials Science* Melaka, Malaysia), p 21698–21702.
- Huang K, Guo J & Xu Z (2009) Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials* 164:399–408.
- Huang T, Lin K, Tan X & Ruan J (2023) Recovery of pure lead and preparation of nano-copper from waste glass diodes via a clean and efficient technology of step-by-step vacuum evaporation-condensation. *Resources, Conservation & Recycling* 190
- Ilyas S, Lee J-c & Chi R-a (2013) Bioleaching of metals from electronic scrap and its potential for commercial exploitation. *Hydrometallurgy* 131-132:138–143.
- Innocenzi V & Vegliò F (2012) Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations. *Journal of Power Sources* 211:184-191.
- Ippolito NM, Medici F, Pietrelli L & Piga L (2021) Effect of Acid Leaching Pre-Treatment on Gold Extraction from Printed Circuit Boards of Spent Mobile Phones. *Materials* 14:1-25.

- ITU & UNITAR (2024) National E-waste Monitor Namibia. (International Telecommunication Union (ITU), Switzerland, Geneva), p 1-28.
- Ivisic D (2011) *Méthode d'application de la responsabilité élargie des producteurs aux produits tic hors d'usage au Québec*. Maître en environnement (M. Env.) (Université De Sherbrooke, Sherbrooke, Québec, Canada). 112 p(Consulté le 2011)
- Jeon S, Tabelin CB, Park I, Nagata Y, Ito M & Hiroyoshi N (2020) Ammonium thiosulfate extraction of gold from printed circuit boards (PCBs) of end-of-life mobile phones and its recovery from pregnant leach solution by cementation. *Hydrometallurgy* 191:1-8.
- Jeong S, Ito M, Tabelin CB, Pongsumrankul R, Tanaka S, Kitajima N, Saito A, Park I & Hiroyoshi N (2019) A physical separation scheme to improve ammonium thiosulfate leaching of gold by separation of base metals in crushed mobile phones. *Minerals Engineering* 138:168-177.
- Jing-Ying L, Xiu-li X & Wen-quan L (2012) Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management* 32:1209-1212.
- Jinglei Y, Williams E & Ju M (2010) Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China. *Energy Policy* 38(8):4135-4141.
- Jujun R, Xingjiong Z, Yiming Q & Jiang H (2014) A new strain for recovering precious metals from waste printed circuit boards. *Waste Management* 34:901–907.
- Karwowska E, Andrzejewska-Morzuch D, Łebkowska M, Tabernacka A, Wojtkowska M, Telepko A & Konarzewska A (2014) Bioleaching of metals from printed circuit boards supported with surfactant-producing bacteria. *Journal of Hazardous Materials* 264:203-210.
- Kasper AC, Berselli GBT, Freitas BD, Tenório JAS, Bernardes AM & Veit HM (2011) Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. *Waste Management* 31:2536-2545.
- Kasper AC & Veit HM (2018) Gold recovery from printed circuit boards of mobile phones scraps using a leaching solution alternative to cyanide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering Journal* 35:931-942.
- Kavousi M, Sattari A, Alamdari EK & Firozi S (2017) Selective separation of copper over solder alloy from waste printed circuit boards leach solution. *Waste Management* 60:636-642.
- Kaya M (2016) Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management* 57:64-90.
- Kim E-y, Kim M-s, Lee J-c & Pandey BD (2011) Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. *Journal of Hazardous Materials* 198:206-215.
- Kim M-J, Seo J-Y, Choi Y-S & Kim G-H (2016) Bioleaching of spent Zn–Mn or Ni–Cd batteries by *Aspergillus* species. *Waste Management* 52:168-173.
- Kuleyin A & Uysal HE (2020) Recovery of Copper Ions from Industrial Wastewater by Electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science* 15:1474 – 1485.
- Kumar A, Holuszko M & Espinosa DCR (2017) E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling* 122:32-42.
- Kumari A, Jha MK, Lee J-c & Singh RP (2016) Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs. *Journal of Cleaner Production* 112: 4826-4834.

- l'Environnement CdMd (1991) Convention de Bamako sur l'interdiction d'importer en Afrique des déchets dangereux et sur le contrôle des mouvements transfrontières et la gestion des déchets dangereux produits en Afrique.), p 275-310.
- Lapachelle S (2014) *Récupération et traitement des piles grand public au Québec pour permettre en oeuvre la responsabilité élargie des producteurs*. Maîtrise (Université de Sherbrooke). 120 p
- Li B, Yang J, Song X & Lu B (2012) Survey on disposal behaviour and awareness of mobile phones in Chinese university students in *The 7th International Conference on Waste Management and Technology (2012)*. (Procedia Environmental Sciences, Beijing, China.), p 469 – 476.
- Li H, Eksteen J & Elsayed O (2018) Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards(WPCBs): Current status and perspectives-A review. *Resources, Conservation & Recycling* 139:122-139.
- Li L, Dunn JB, Zhang XX, Gaines L, Chen RJ, Wu F & Amine K (2013) Recovery of metals from spent lithium-ion batteries with organic acids as leaching reagents and environmental assessment. *Journal of Power Sources* 233:180-189.
- Li X-g, Gao Q, Jiang S-q, Nie C-c, Zhu X-n & Jiao T-t (2023) Review on the gentle hydrometallurgical treatment of WPCBs: Sustainable and selective gradient process for multiple valuable metals recovery. *Journal of Environmental Management* 348:1-26.
- Li X, Mo Y, Qing W, Shao S, Tang CY & Li J (2019) Membrane-based technologies for lithium recovery from water lithium resources: A review. *Journal of Membrane Science* 1(591):1-13.
- Lisinska M, Saternu M & Willner J (2018) Research of leaching of the printed circuit boards coming from waste mobile phones. *Arch. Metall. Mater* 63(1): 143-147.
- Liu K, Zhang Z & Zhang F-S (2016) Direct extraction of palladium and silver from waste printed circuit boards powder by supercritical fluids oxidation-extraction process. *Journal of Hazardous Materials* 318:216–223.
- Long le H, Jinki J, Lee J-C, Pandey BD, Yoo J-M & Huyunh TH (2011) Hydrometallurgical Process for Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards (PCBs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* 32(2):90-104
- Lupi C, Pasquali M & Dell'Era A (2006) Studies concerning nickel electrowinning from acidic and alkaline electrolytes. *Minerals Engineering* 19:1246–1250.
- Marques AC, Cabrera J-M & Malfatti CdF (2013) Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management* 131:298-306.
- Masud MH, Akram W, Ahmed A, Ananno AA, Mourshed M, Hasan M & Joardder MUH (2019) Towards the effective E-waste management in Bangladesh: a review. *Environmental Science and Pollution Research* 26:1250–1276.
- Montero R, Guevara A & Torre EDL (2012) Recovery of Gold, Silver, Copper and Niobium from Printed Circuit Boards Using Leaching Column Technique. *International Journal of Earth Sciences and Engineering* 2:590–595.
- Namias J (2013) *The future of electronic waste recycling in the UNITED STATES: Obstacles and Domestic Solutions* M.S. degree in Earth Resources Engineering (Columbia University, New-York City, New-York). 51 p

- Natarajan S, Boricha AB & Bajaj HC (2018) Recovery of value-added products from cathode and anode material of spent lithium-ion batteries. *Waste Management* 77:455-465.
- Niu Z, Huang Q, Wang H, Jia W, Yang Y, Xin B & Chen S (2015) Metallic ions catalysis for improving bioleaching yield of Zn and Mn from spent Zn-Mn batteries at high pulp density of 10%. *Journal of Hazardous Materials* 298:170-177.
- Ogunseitan OA, Schoenung JM, Saphores J-D & Shapiro AA (2009) The Electronics Revolution: From E-Wonderland to E-Wasteland. *Science* 326:670-671.
- Oh CJ, Lee SO, Yang HS, Ha TJ & Kim MJ (2012) Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Journal of the Air & Waste Management Association* 53:897-902.
- Oishi T, Koyama K, Alam S, Tanaka M & Lee J-C (2007) Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* 89:82-88.
- Oke EA & Potgieter H (2024) Discarded e-waste/printed circuit boards: a review of their recent methods of disassembly, sorting and environmental implications. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 26:1277-1293.
- Oliveira PC, Taborda FC, Nogueira CA & Margarido F (2013) The Effect of Shredding and Particle Size in Physical and Chemical Processing of Printed Circuit Boards Waste *Materials Science Forum* 730-732:653-658.
- Paiano A, Lagioia G & Cataldo A (2013) A critical analysis of the sustainability of mobile phone use. *Resources, Conservation and Recycling* 73:162-171.
- Panayotova M & Panayotov V (2021) Application of membrane processes in mining and mineral processing. in *E3S Web of Conferences* Kryvyi Rih, Ukraine), p 1-10.
- Park HS & Kim YJ (2019) A novel process of extracting precious metals from waste printed circuit boards: Utilization of gold concentrate as a fluxing material. *Journal of Hazardous Materials* 365:659-664.
- Park J, Sarkis J & Wu Z (2010) Creating integrated business and environmental value within the context of China's circular economy and ecological modernization. *Journal of Cleaner Production* 18:1494-1501.
- Park YJ & Fray DJ (2009) Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 164:1152-1158.
- 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 & Recycling* 142:177-188.
- Petter PMH, Veit HM & Bernardes AM (2014) Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management* 34(2):475-482.
- PHA AC (2006) Rapport d' étude sur la valorisation des déchets électroniques pour Resource Recovery Fund Board (Nouvelle-Écosse). Truro, Nouvelle-Écosse, Canada), p 188.
- Pietrelli L, Ferro S & Vocciante M (2019) Eco-friendly and cost-effective strategies for metals recovery from printed circuit boards. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112 :317-323.
- Pinegar H & Smith YR (2019) Recycling of End-of-Life Lithium Ion Batteries, Part I: Commercial Processes. *Journal of Sustainable Metallurgy* 5:402-416.

- Porvali A, Agarwal V & Lundström M (2020) REE(III) recovery from spent NiMH batteries as REE double sulfates and their simultaneous hydrolysis and wet-oxidation. *Waste Management* 107:66–73.
- Preston JS & du Preez AC (2000) Separation of nickel and calcium by solvent extraction using mixtures of carboxylic acids and alkylpyridines. *Hydrometallurgy* 58:239–250.
- Quinet P, Proost J & Van Lierde A (2005) Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals & Metallurgical Processing* 22(1):17–22.
- Rabatho JP, Tongamp W, Takasaki Y, Haga K & Shibayama A (2013) Recovery of Nd and Dy from rare earth magnetic waste sludge by hydrometallurgical process. *J Mater Cycles Waste Manag* 15:171–178.
- Rahmani M, Nabizadeh R & Yaghmaeian K (2014) Estimation of waste from computers and mobile phones in Iran. *Resources, Conservation and Recycling* :21–29.
- Rautela R, Arya S, Vishwakarma S, Lee J, Kim K-H & Kumar S (2021) E-waste management and its effects on the environment and human health. *Science of the Total Environment* 773:1–16.
- Ray DA, Baniasadi M, Graves JE, Greenwood A & Farnaud S (2022) Thiourea Leaching: An Update on a Sustainable Approach for Gold Recovery from E-waste. *Journal of Sustainable Metallurgy* [https://doi.org/10.1007/s40831-022-00499-8\(8\):597](https://doi.org/10.1007/s40831-022-00499-8(8):597)–612.
- Rizos V, Behrens A, Kafyeke T, Hirschnitz-Garbers M & Ioannou A (2015) The circular economy : barriers and opportunities for SMES. (CEPS, www.ceps.eu).
- Rodrigues MLM, Leão VA, Gomes O, Lambert F, Bastin D & Gaydardzhiev S (2015) Copper extraction from coarsely ground printed circuit boards using moderate thermophilic bacteria in a rotating-drum reactor. *Waste Management* 41:148–158.
- Roy H, Rahman TU, Suhan MBK, Al-Mamun MR, Haque S & Islam MS (2022) A comprehensive review on hazardous aspects and management strategies of electronic waste: Bangladesh perspectives. *Heliyon* 8 :1–13.
- Statista (2021) Nombre de smartphones vendus aux utilisateurs finaux dans le monde de 2007 à 2021. Site web: <https://www.statista.com/statistics/263437/global-smartphone-sales-to-end-users-since-2007/> (consulté le 03/06/2021).
- Suckling J & Lee J (2015) Redefining scope: the true environmental impact of smartphones? *Int J Life Cycle Assess* 20:1181–1196.
- Sulka GD & Jaskula M (2002) Study of the kinetics of the cementation of silver ions onto copper in a rotating cylinder system from acidic sulphate solutions. *Hydrometallurgy* 64:13–33.
- Sum EYL (1991) The recovery of metals from electronic scrap. *JOM* 43(4):53–61.
- Sun Z, Cao H, Xiao Y, Sietsma J, Jin W, Agterhuis H & Yang Y (2016) Toward Sustainability for Recovery of Critical Metals from Electronic Waste: The Hydrochemistry Processes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 10.1021/acssuschemeng.6b00841(5):21–40.
- Sundar D, Mathiyazhagan K, Agarwal V, Janardhanan M & Appolloni A (2023) From linear to a circular economy in the e-waste management sector: Experience from the transition barriers in the United Kingdom. *Business Strategy and the Environnement* 32:4282–4298.
- Szałatkiewicz J (2014) Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *Pol. J. Environ. Stud.* 23(6):2365–2369.

- Tang J, Zhuang J, Aljerf L, Xia H, Wang T & Gao B (2023) Numerical simulation modelling on whole municipal solid waste incineration process by coupling multiple software for the analysis of grate speed and air volume ratio. *Process Safety and Environmental Protection* 176:506–527.
- Tesfaye F, Lindberg D, Hamuyuni J, Taskinen P & Hupa L (2017) Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from ewaste. *Minerals Engineering* 111:209-221.
- Tripathi A, Kumar M, Sau DC, Agrawal A, Chakravarty S & Mankhand TR (2012) Leaching of Gold from the Waste Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs) with Ammonium Thiosulphate. *International Journal of Metallurgical Engineering* 1:17-21.
- Tuncuk A, Stazi V, Akcil A, Yazic EY & Devec H (2012) Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering* 25(1):28-37.
- UIT-D (2017) Stratégies et Politiques pour l' élimination ou le recyclage adéquats des déchets résultant de l' utilisation des télécommunications/TIC., Édit Etudes EPD (UIT, <https://www.itu.int/pub/D-STG-SG01.24/fr>), p 62.
- Van Yken J, Boxall NJ, Cheng KY, Nikoloski AN, Moheimani NR & Kaksonen AH (2021) E-Waste Recycling and Resource Recovery: A Review on Technologies, Barriers and Enablers with a Focus on Oceania. *metals* 11:1-40.
- Vats MC & Singh SK (2015) Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article. *Waste Management* 45:280–288.
- Velgosová O, Kaduková J, Marcincáková R, Palfy P & Trpcevska J (2013) Influence of H₂SO₄ and ferric iron on Cd bioleaching from spent Ni–Cd batteries. *Waste Management* 33:456-461.
- Wang J, Chen S, Huang J, Liang Q, Shu J, Xiao Z, Zhao H & Sum Z (2021) Recovery of high purity copper from waste printed circuit boards of mobile phones by slurry electrolysis with ammonia-ammonium system *Separation and Purification Technology* 275:1-12.
- Wang Q, Zhang B, Yu S, Xiong J, Yao Z, Hu B & Yan J (2020) Waste-Printed Circuit Board Recycling: Focusing on Preparing Polymer Composites and Geopolymers. *ACS Omega* 5:17850–17856.
- Wang S, Zheng Y, Yan W, Chen L, Mahadevan GD & Zhao F (2016) Enhanced bioleaching efficiency of metals from E-wastes driven by biochar. *Journal of Hazardous Materials* 320: 393-400.
- Wang X & Gaustad G (2012) Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards. *Waste Management* 32:1903–1913.
- Wang Z, Li Y & Ye C (2011) The effect of tri-sodium citrate on the cementation of gold from ferric/thiourea solutions. *2011* 110:128–132.
- Wansi E, D' Ans P, Gonda L, Segato T & Degrez M (2018) Waste management of discarded cell phones and proposal of material recovery techniques. in *25th CIRP Life Cycle Engineering (LCE) Conference 2018*, Édit Cirp PCopenhagen, Denmark), p 974-979.
- Wong CSC, Duzgoren-Aydin NS, Aydin A & Wong MH (2007) Evidence of excessive releases of metals from primitive e-waste processing in Guiyu, China. *Environmental Pollution* 148:62-72.

- Wu C, Awasthi AK, Qin W, Liu W & Yang C (2022) Recycling value materials from waste PCBs focus on electronic components: Technologies, obstruction and prospects. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 10(108516):1-21.
- Xia Q, Song Q & Xu Z (2023) Electrorefining and electrodeposition for metal separation and purification from polymetallic concentrates after waste printed circuit board smelting. *Waste Management* 158:146–152.
- Xiu F-R, Qi Y & Zhang F-S (2015) Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. *Waste Management* 41:134-141.
- Xiu F-R, Qi Y & Zhang F-S (2013) Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process. *Waste Management* 33(5):1251-1257.
- Xu Q, Chen D, Chen L & Huang M (2009) Iodine leaching process for recovery of gold from waste PCB. *Chinese Journal of Environmental Engineering* 3:911–914.
- Yamane LH, de Moraes VT, Espinosa DCR & Tenório JAS (2011) Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management* 31(12):2553-2558.
- Yang J, Qi M, Guan LG, Hou Y & Yang Y (2012) The time course of psychological stress as revealed by event-related potentials. *Neuroscience Letters* 530:1–6.
- Yang J, Retegan T, Steenari B-M & Ekberg C (2016) Recovery of indium and yttrium from Flat Panel Display waste using solvent extraction. *Separation and Purification Technology* 166:117-124.
- Yang T, Xu Z, Wen J & Yang L (2009) Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 97:29–32.
- Yazici EY & Deveci H (2015) Cupric chloride leaching ($\text{HCl-CuCl}_2\text{-NaCl}$) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs). *International Journal of Mineral Processing* 134:89-96.
- Yin JF, Zhan SH & Xu H (2014) Comparison of Leaching Processes of Gold and Copper from Printed Circuit Boards of Waste Mobile Phone. *Advanced Materials Research* 955-959:2743-2746.
- Yokoyama S & Iji M (1997) Recycling of Printed Wiring Boards with Mounted Electronic Parts. (Resources and Environment Protection Res. Labs., NEC Corporation, Kanagawa, Japan), p 109-114.
- Zeng G, Deng X, Luo S, Luo X & Zou J (2012) A copper-catalyzed bioleaching process for enhancement of cobalt dissolution from spent lithium-ion batteries. *Journal of Hazardous Materials* 199–200:164-169.
- Zeng G, Luo S, Deng X, Li B & Au C (2013) Influence of silver ions on bioleaching of cobalt from spent lithium batteries. *Minerals Engineering* 49:40-44.
- Zeng X, Mathews JA & Li J (2018) Urban Mining of E-Waste is Becoming More Cost-Effective Than Virgin Mining. *Environmental Sciences and Technology* 52:4835-4841.
- Zhang K, Schnoor JL & Zeng EY (2012) E-Waste Recycling: Where Does It Go from Here? *Environmental Science & Technology* 46:10861–10867.
- Zhang Z & Zhang F-S (2014) Selective recovery of palladium from waste printed circuit boards by a novel non-acid process. *Journal of Hazardous Materials* 2014(279):46-51.

6.2 Références de section 2 (Premier article)

- [1] Ogunseitan OA, Schoenung JM, Saphores JD, Shapiro AA. The electronics revolution: From E-wonderland to E-wasteland. *Science and Regulation* 2009;326:670-671. <https://doi.org/10.1126/science.1176929>.
- [2] Forti V, Baldé CP, Kuehr R, Bel G. The global E-waste monitor 2020 : Quantities, flows, and the circular economy potential, United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam, 2020.
- [3] Lisinska M, Saternu M, Willner J. Research of leaching of the printed circuit boards coming from waste mobile phones. *Archives of Metallurgy and Materials* 2018;61(1):143-147. <https://doi.org/10.24425/118921>.
- [4] Suckling J, Lee J. Redefining scope: The true environmental impact of smartphones?. *International Journal of Life Cycle Assessment* 2015;20:1181-1196. <https://doi.org/10.1007/s11367-015-0909-4>.
- [5] Cucchiella F, D'Adamo I, Koh SCL, Rosa P. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2015;51:263–272. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>.
- [6] Guo X, Yang K. Estimation of obsolete cellular phones generation: A case study of China. *Science of the Total Environment* 2017;575(1):321-329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.054>.
- [7] Jyothi RK, Thenepalli T, Ahn JW, Parhi PK, Chung KW, Lee JY. Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production* 2020;267:122048. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122048>.
- [8] Yang J, Retegan T, Steenari BM, Ekberg C. Recovery of indium and yttrium from flat panel display waste using solvent extraction. *Separation and Purification Technology* 2016;166:117-124. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.021>.
- [9] Zou D, Li H, Deng Y, Chen J, Bai Y. Recovery of lanthanum and cerium from rare earth polishing powder wastes utilizing acid baking-water leaching-precipitation process. *Separation and Purification Technology* 2020;261:1383-5866. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.118244>.
- [10] Hanafi J, Jobiliong E, Christiani A, Soenarta DC, Kurniawan J, Irawan J. Material recovery and characterization of PCB from electronic waste. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 2012;57:331 – 338. <https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.1194>.
- [11] Hossain MS, Yahaya ANA, Yacob LS, Rahim MZA, Yusof NNM, Bachmann RTB. Selective recovery of copper from waste mobile phone printed circuit boards using sulphuric acid leaching. 3rd International Conference on Green Chemical Engineering Technology (3rd GCET_2017), Materials Science Melaka, Malaysia, 2018.
- [12] Kasper AC, Berselli GBT, Freitas BD, Tenório JAS, Bernardes AM, Veit HM. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. *Waste Management* 2011;31(12):2536-2545. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.013>.

- [13] Kim EY, Kim MS, Lee JC, Pandey BD. Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. *Journal of Hazardous Materials* 2011;198:206-215. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.034>.
- [14] Yuksekdağ A, Kose-Mutlu B, Zeytuncu-Gokoglu B, Kumral M, Wiesner MR, Koyuncu I. Process optimization for acidic leaching of rare earth elements (REE) from waste electrical and electronic equipment (WEEE). *Environmental Science and Pollution Research* 2022;29:7772–7781. <https://doi.org/10.1007/s11356-021-16207-0>.
- [15] Diaz LA, Lister TE, Parkman JA, Clark GG. Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste. *Journal of Cleaner Production* 2016;125:236-244. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.061>.
- [16] Lee CH, Chen YJ, Liao CH, Popuri SR, Tsai SL, Hung CE. Selective leaching process for neodymium recovery from scrap Nd-Fe-B magnet. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 2013;44A:5825-5833. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1924-3>.
- [17] Behnamfard A, Salarirad MM, Veglio F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management* 2013;33:2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.
- [18] Yazici EY, Deveci H. Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards. *International Journal of Mineral Processing* 2014;133:39-45. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.09.015>.
- [19] Oh CJ, Lee SO, Yang HS, Ha TJ, Kim MJ. Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards. *Journal of the Air & Waste Management Association* 2012;53(7):897–902. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466230>.
- [20] Birloaga I, Coman V, Kopacek B, Vegliò F. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management* 2014;34:2581–2586. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>.
- [21] CO Calgaro, DF Schlemmer, MDCR da Silva, EV Maziero, EH Tanabe, DA Bertuol, Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide, *Waste Management* 45 (2015) 289-297. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.017>.
- [22] Jing-Ying L, Xiu-li X, Wen-quan L. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management* 2012;32:1209-1212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.026>.
- [23] Montero R, Guevara A, Torre EDL. Recovery of gold, silver, copper and niobium from printed circuit boards using leaching column technique. *International Journal of Earth Sciences and Engineering* 2012;2:590–595.
- [24] Xiu FR, Qi Y, Zhang FS. Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. *Waste Management* 2015;41:134-141. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.020>.
- [25] Xu Q, Chen D, Chen L, Huang M. Iodine leaching process for recovery of gold from waste PCB. *Chinese Journal of Environmental Engineering* 2009;3:911–914.
- [26] Ha VH, Lee JC, Jeong J, Hai HT, Jha MK. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials* 2010;178(1-3):1115–1119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.099>.

- [27] Quinet P, Proost J, Van Lierde A. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals & Metallurgical Processing* 2005;22(1):17-22. <https://doi.org/10.1007/BF03403191>.
- [28] Yin JF, Zhan SH, Xu H. Comparison of leaching processes of gold and copper from printed circuit boards of waste mobile phone. *Advanced Materials Research* 2014;955-959:2743-2746. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.955-959.2743>.
- [29] Gurung M, Adhikari BB, Kawakita H, Ohto K, Inoue K, Alam S. Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy* 2013;133:84-93. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.003>.
- [30] Gu F, Summers PA, Hall P. Recovering materials from waste mobile phones: Recent technological developments. *Journal of Cleaner Production* 2019;237:117657. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117657>.
- [31] Ferreira SLC, Bruns RE, Ferreira HS, Matos GD, David JM, Brandao GC, da Silva EGP, Portugal LA, dos Reis PS, Souza AS, dos Santos WNL. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica Chimica Acta* 2007;597:179–186. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2007.07.011>.
- [32] MELCC. Méthode d'analyse MA. 200 – Mét. 1.2 2020-05-21 (révision 7), Gouvernement du Québec, Québec, QC, Canada, 2020.
- [33] Awasthi AK, Zlamparet GI, Zeng X, Li J. Evaluating waste printed circuit boards recycling: Opportunities and challenges, a mini review. *Waste Management & Research* 2017;35(4):346–356. <https://doi.org/10.1177/0734242X16682607>.
- [34] Oguchi M, Murakami S, Sakanakura H, Kida A, Kameya T. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. *Waste Management* 2011;31:2150-2160. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.009>.
- [35] Priya A, Hait S. Comprehensive characterization of printed circuit boards of various end-of-life electrical and electronic equipment for beneficiation investigation. *Waste Management* 2018;75:103–123. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.02.014>.
- [36] Sahan M, Kucuker MA, Demirel B, Kuchta K, Hursthouse A. Determination of metal content of waste mobile phones and estimation of their recovery potential in Turkey. *International Journal of Environmental Research Public Health* 2019;16(5):887. <https://doi.org/10.3390/ijerph16050887>.
- [37] Guo J, Guo, J, Xu Z. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials* 2009;168:567–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.104>.
- [38] Wang Q, Zhang B, Yu S, Xiong J, Yao Z, Hu B, Yan J. Waste-printed circuit board recycling: Focusing on preparing polymer composites and geopolymers. *ACS Omega* 2020;5:17850–17856. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01884>.
- [39] Yamane LH, de Moraes VT, Espinosa DCR, Tenório JAS. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management* 2011;31(12):2553-2558. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>.
- [40] Stein RT, Kasper AC, Veit HM. Recovery of rare earth elements present in mobile phone magnets with the use of organic acids. *Minerals* 2022;12(6):668. <https://doi.org/10.3390/min12060668>.

- [41] Singh N, Duan H, Yin F, Song Q, Li J. Characterizing the materials composition and recovery potential from waste mobile phones: A comparative evaluation of cellular and smart phones. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 2018;6(10):13016-13024. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02516>.
- [42] Altansukh B, Haga K, Ariunbolor N, Kawamura S, Shibayama A. Leaching and adsorption of gold from waste printed circuit boards using iodine-iodide solution and activated carbon. *Engineering Journal* 2016;20(4):30-40. <https://doi.org/10.4186/ej.2016.20.4.29>.
- [43] Moldoveanu GA, Kolliopoulos G, Judge WD, Ng KL, Azimi G, Papangelakis VG. Solubilities of individual light rare earth sulfates (lanthanum to europium) in water and H₂SO₄ solutions (neodymium sulfate). *Hydrometallurgy* 2024;223:1-13. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106194>.
- [44] Battsengel A, Batnasan A, Narankhuu A, Haga K, Watanabe Y, Shibayama A. Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy* 2018;179:100-109. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.024>.
- [45] Jha MK, Lee JC, Kumari A, Choubey PK, Kumar V, Jeong J. Pressure leaching of metals from waste printed circuit boards using sulfuric acid. *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society* 2011;63(8):29-32. <https://doi.org/10.1007/s11837-011-0133-z>.
- [46] Kumar M, Lee JC, Kim MS, Jeong J, Yoo K. Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids. *Environmental Engineering and Management Journal* 2014;13(10):2601-2607. <https://doi.org/10.30638/eemj.2014.290>.
- [47] Yang H, Liu J, Yang J. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials* 2011;187:393–400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.051>.
- [48] Li H, Eksteen J, Oraby E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives - A review. *Resources, Conservation & Recycling* 2018;139:122-139. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007>.
- [49] Helaly OS, Abd El-Ghany MS, Borai EH, Aly HF, Abdel Fattah TM. Separation of cerium, light and heavy rare earth concentrates from Egyptian crude monazite. *Chemical Technology* 2015;10(5):184-192.
- [50] Habbache N, Alane N, Djerad S, Tifouti L. Leaching of copper oxide with different acid solutions. *Chemical Engineering Journal* 2009;152(2-3):503–508. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.05.020>.
- [51] Dinkar OS, Singh N, Parween P, Panda R, Choubey PK, Ambade B, Jha MK. Recovery of nickel from waste printed circuit boards of personal computers. *Journal of Metallurgy and Materials Science* 2022;64(1-2):56-62. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22761-5_12.
- [52] Guimarães YF, Santos ID, Dutra AJB. Direct recovery of copper from printed circuit boards (PCBs) powder concentrate by a simultaneous electroleaching–electrodeposition process. *Hydrometallurgy* 2014;149:63-70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.06.005>.
- [53] Birloaga I, Michelis ID, Ferella F, Buzatu M, Vegliò F. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management* 2013;33:935–941. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.003>.
- [54] Lee H, Molstad E, Mishra B. Recovery of gold and silver from secondary sources of electronic waste processing by thiourea leaching. *The Minerals, Metals & Materials Society and ASM International* 2018;70(8):1616-1621. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2965-2>.

- [55] Becker E, Knothe M, Löbel J. Gold recovery from non-metallic secondary raw materials by leaching with thiourea and adsorption on ion exchangers. *Hydrometallurgy* 1983;11(3):265-275. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(83\)90047-6](https://doi.org/10.1016/0304-386X(83)90047-6).
- [56] Aktas S, Morcali MH, Yucel O. Silver recovery from waste radiographic films by cementation and reduction. *Canadian Metallurgical Quarterly* 2010;49(2):147-154. <https://doi.org/10.1179/cmqr.2010.49.2.147>.
- [57] Deveci H, Yazıcı EY, Aydın U, Yazıcı E, Akcil A. Extraction of copper from scrap TV boards by sulphuric acid leaching under oxidising conditions. *Proceedings of Going Green-CARE INNOVATION*, Vienna, Austria, 2010.

6.3 Références de section 3 (Deuxième article)

- Abdel-Aal, E.A., Farghaly, F.E., 2007. Preparation of silver powders in micron size from used photographic films via leaching–cementation technique. *Powder Technology* 178, 51–55. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.03.041>.
- Ahmed, S.H., Helaly, O.S., Abd El-Ghany, M.S., 2015. Evaluation of rare earth double sulphate precipitation from monazite leach solutions. *International Journal of Inorganic and Bioinorganic Chemistry* 5, 1-8.
- Arima, H., Fujita, T., Yen, W.T., 2002. Gold cementation from ammonium thiosulfate solution by zinc, copper and aluminium powders. *Materials Transactions* 43(3), 485-493. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.485>.
- Baldé, C.P., Kuehr, R., Yamamoto, T., McDonald, R., D'Angelo, E., Althaf, S., Bel, G., Deubzer, O., Fernandez-Cubillo, E., Forti, V., Gray, V., Herath, S., Honda, S., Lattoni, G., Khatriwal, D.S., di Cortemiglia, V.L., Lobuntsova, Y., Nnorom, I., Pralat, N., Wagner, M. 2024. The Global E-waste Monitor 2024, United Nations Institute for Training and Research (UNITAR), International Telecommunication Union (ITU), Geneva/Bonn.
- Behnamfard, A., Salarirad, M.M., Veglio, F., 2013. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management* 33, 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>.
- Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., Vegliò, F., 2014. An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management* 34, 2581–2586. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>.
- Bonin, M., Fontaine, F.G., Larivière, D., 2021. Comparative studies of digestion techniques for the dissolution of neodymium-based magnets. *Metals* 11(8), 1149. <https://doi.org/10.3390/met11081149>.
- Chen, X., Zhou, T., Kong, J., Fang, H., Chen, Y., 2015. Separation and recovery of metal values from leach liquor of waste lithium nickel cobalt manganese oxide-based cathodes. *Separation and Purification Technology* 141, 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.11.039>.
- de Souza, M.F.A., Mansur, M.B., 2019. Competing solvent extraction of calcium and/or nickel with CYANEX 272 and/or D2EHPA. *Brazilian Journal of Chemical Engineering Journal* 36(01):541-547. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20190361s20170527>.
- Deschênes, G., 1989. Contribution à l'étude du traitement de l'or par la thiourée. Édité 0-660-92971-6 M—F, Laboratoires des sciences minérales, Ministère des Approvisionnements et Services Canada, Ottawa, ON, Canada, 197 pages.
- Deshmane, V.G., Islam, S.Z., Bhawe, R.R., 2020. Selective recovery of rare earth elements from a wide range of E-waste and process scalability of membrane solvent extraction. *Environmental Science and Technology* 54(1), 550-558. <https://doi.org/10.1021/acs.est.9b05695>.
- Deveci, H., Yazıcı, E.Y., Bas, A.D., 2016. Cementation of silver from synthetic leach solutions of waste of printed circuit boards (WPCB). In: XXVIII International Mineral Processing Congress (IMPC), Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Québec City, QC, Canada, September, pp. 1-9.

- Diallo, S., Tran, L.H., Larivière, D., Blais, J.F., 2024. Mass balance and economic study of a treatment chain for rare earths, base metals and precious metals recovery from used smartphones. *Minerals Engineering* 215, 108824. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.MINENG.2024.108824](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108824).
- Fernandes, A., Afonso, J.C., Dutra, A.J.B., 2013. Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy* 133, 37-43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.017>.
- Ha, V.H., Lee, J.C., Jeong, J., Hai, H.T., Jha, M.K., 2010. Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials* 178, 1115–1119. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JHAZMAT.2010.01.099](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.099).
- Hao, J., Wang, X., Wang, Y., Guo, F., Wu, Y., 2023. Copper recovery from leach solution of waste printed circuit boards by pulse current electrodeposition. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 25, 1108–1119. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01604-z>.
- He, K., Li, L., Ding, W., 2008. Research on recovery logistics network of waste electronic and electrical equipment in China. In: 3rd IEEE Conference on Industrial Electronics and Applications, Singapore, June, 3-5, 2008, pp. 1797-1802.
- Huang, K., Guo, J., Xu, Z., 2009. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials* 164(2-3), 399–408. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JHAZMAT.2008.08.051](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.051).
- Jaskuła, M., 2009. Cementation of silver ions on metallic copper. *Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences* 2(1), 84- 95.
- Jha, M.K., Gupta, D., Choubey, P.K., Kumar, V., Jeong, J., Lee, J.C., 2014. Solvent extraction of copper, zinc, cadmium and nickel from sulfate solution in mixer settler unit (MSU). *Separation and Purification Technology* 122, 119-127. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.SEPPUR.2013.10.045](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.10.045).
- Jing-Ying, L., Xiu-li, X., Wen-quan, L., 2012. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management* 32, 1209-1212. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.WASMAN.2012.01.026](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.026).
- Kasper, A.C., Berselli, G.B.T., Freitas, B.D., Tenório, J.A.S., Bernardes, A.M., Veit, H.M., 2011. Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. *Waste Management* 31, 2536-2545. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.WASMAN.2011.08.013](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.013).
- Keleş, O., 2009. An optimization study on the cementation of silver with copper in nitrate solutions by Taguchi design. *Hydrometallurgy* 95(3-4), 333–336. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.07.006>.
- Klemettinen, A., Zbigniew, A., Chojnacka, I., Leśniewicz, A., Rycerz, L., 2023. Recovery of rare earth elements from the leaching solutions of spent NdFeB permanent magnets by selective precipitation of rare earth oxalates. *Minerals* 13(846), 1-15. <https://doi.org/10.3390/min13070846>.
- Kuleyin, A., Uysal, H.E., 2020. Recovery of copper ions from industrial wastewater by electrodeposition. *International Journal of Electrochemical Science* 15(2), 1474-1485. <https://doi.org/10.20964/2020.02.39>.
- Lee, H.Y., Kim, S.G., Oh, J.K., 1997. Cementation behavior of gold and silver onto Zn, Al and Fe powders from acid thiourea solutions. *Canadian Metallurgical Quarterly* 36(3), 149-155. [https://doi.org/10.1016/S0008-4433\(97\)00004-9](https://doi.org/10.1016/S0008-4433(97)00004-9).

- Liu, K., Zhang, Z., Zhang, F.S., 2016. Direct extraction of palladium and silver from waste printed circuit boards powder by supercritical fluids oxidation-extraction process. *Journal of Hazardous Materials* 318, 216–223. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.JHAZMAT.2016.07.005](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.07.005).
- Liu, Q., Tu, T., Guo, H., Cheng, H., Wang, X., 2021. High-efficiency simultaneous extraction of rare earth elements and iron from NdFeB waste by oxalic acid leaching. *Journal of Rare Earths* 39, 323-330. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.020>.
- Masavetas, I., Moutsatsou, A., Nikolaou, E., Spanou, S., Zoikis-Karathanasis, A., Pavlatou, E.A., Spyrellis, N., 2009. Production of copper powder from printed circuit boards by electrodeposition. *Global Nest Journal* 11(2), 241-247.
- Mpinga ,C.N., Bradshaw, S.M., Akdogan, G., Snyders, C.A., Eksteen, J.J., 2014. Evaluation of the Merrill–Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions. *Hydrometallurgy* 142, 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.004>.
- Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M., Lee, J.C., 2007. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* 89(1-2), 82–88. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.HYDROMET.2007.05.010](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.010).
- Otron, A.M.A.A., Millogo, T.J.F., Tran, L.H., Blais, J.F., 2023. Optimization of metals and rare earth elements leaching from spent Ni-MH batteries by response surface methodology. *Environmental Technology*, 45(20), 4156-4168. [HTTPS://DOI.ORG/10.1080/09593330.2023.2243391](https://doi.org/10.1080/09593330.2023.2243391).
- Paiano, A., Lagioia, G., Cataldo, A., 2013. A critical analysis of the sustainability of mobile phone use. *Resources, Conservation and Recycling* 73, 162-171. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.RESCONREC.2013.02.008](https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.02.008).
- Panigrah, S.I., Parhi, P.K., Sarangi, K., Nathsarma, K.C., 2009. A study on extraction of copper using LIX 84-I and LIX 622N. *Separation and Purification Technology* 70(1), 58–62. [HTTPS://DOI.ORG/10.1016/J.SEPPUR.2009.08.013](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.08.013).
- Quinet, P., Proost, J., Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Minerals and Metallurgical Processing* 22(1), 17-22. [HTTPS://DOI.ORG/10.1007/BF03403191](https://doi.org/10.1007/BF03403191).
- Rebello, R.Z., Lima, M.T.W.D.C., Yamane, L.H., Siman, R.R., 2020. Characterization of end-of-life LED lamps for the recovery of precious metals and rare earth elements. *Resources, Conservation and Recycling*, 153, 104557. [HTTP://DX.DOI.ORG/10.1016/J.RESCONREC.2019.104557](http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104557).

6.4 Références de section 4 (Troisième article)

- Baniasadi, M., Vakilchap, F., Bahaloo-Horeh, N., Mousav, S. M., 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. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.03.047>.
- Bosecker, K., 1997. Bioleaching: metal solubilization by microorganisms. *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 591-604. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.1997.tb00340.x>.
- Buchner, G.A., Zimmermann, A.W., Hohgräve, A.E., Schomäcker, R., 2018. Techno-economic assessment framework for the chemical industry-based on technology readiness levels. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 25, 8502–8517. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01248>.
- Chen, A., Dietrich, K.N., Huo, X., Ho, S.M., 2011. Developmental neurotoxicants in E-Waste: An emerging health concern. *Environmental Health Perspectives* 119(4), 431-438. <https://doi.org/10.1289/ehp.1002452>.
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Koh, S.C.L., Rosa, P., 2015. Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable Sustainable Energy Reviews* 51, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>.
- de Souza, W.B., Abreu, C.S., Rodrigues, G.D., Mageste, A.B., de Lemos, L.R., 2018. Selective separation of Cu, Ni and Ag from printed circuit board waste using an environmentally safe technique. *Journal of Environmental Management* 226, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.08.049>.
- Diallo, S., Tran, L.H., Larivière, D., Blais, J.F., 2024. Selective leaching of rare earths, base metals and precious metals from used smartphones. *Minerals Engineering* (submitted paper).
- Forti, V., Baldé, C.P., Kuehr, R., Bel, G., 2020. The Global E-waste Monitor 2020 : Quantities, flows, and the circular economy potential. United Nations University (UNU)/United Nations Institute for Training and Research (UNITAR) – co-hosted SCYCLE Programme, International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Rotterdam.
- Golev, A., Corder, G.D., 2017. Quantifying metal values in e-waste in Australia: The value chain perspective. *Minerals Engineering* 107, 81–87. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.10.021>.
- Golev, A., Corder, G.D., Rhamdhani, M.A., 2019. Estimating flows and metal recovery values of waste printed circuit boards in Australian e-waste. *Minerals Engineering* 137 171-176. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.04.017>.
- Granata, G., Altimari, P., Pagnanelli, F., Greef, J.D., 2022. Recycling of solar photovoltaic panels: Techno-economic assessment in waste management perspective. *Journal of Cleaner Production* 363, 132384. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132384>.
- Gu, F., Summers, P.A., Hall, P., 2019. Recovering materials from waste mobile phones : Recent technological developments. *Journal of Cleaner Production* 237, 117657. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.117657>.

- Guo, X., Yan, K., 2017. Estimation of obsolete cellular phones generation: A case study of China. *Science of the Total Environment* 575, 321-329. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.10.054>.
- Mokmeli, M., 2020. Prefeasibility study in hydrometallurgical treatment of low-grade chalcopyrite ores from Sarcheshmeh copper mine. *Hydrometallurgy* 191, 105215. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105215>.
- Ogushi, M., Murakami, S., Sakanakura, H., Kida, A., Kameya, T., 2011. A preliminary categorization of end-of-life electrical and electronic equipment as secondary metal resources. *Waste Management* 31, 2150-2160. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.009>.
- Peters, M.S., Timmerhaus, K.D., West, R.E., 2003. Plant design and economics for chemical engineers (Vol. 4). McGraw-Hill International Ltd.
- Petrides, D., 2000. Bioprocess design and economics. Chap. 11. *Bioseparations Science and Engineering*, Oxford University Press, 82 p. <https://doi.org/10.1093/oso/9780195391817.003.0015>.
- Pietrelli, L., Ferro, S., Vocciante, M., 2019. Eco-friendly and cost-effective strategies for metals recovery from printed circuit boards. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 112, 317–323. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.05.055>.
- Sepúlveda, F.D., Cisternas, L.A., Gálvez, E.D., 2014. The use of global sensitivity analysis for improving processes: Applications to mineral processing. *Computers and Chemical Engineering* 66, 221–232. <https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2014.01.008>.
- Sepúlveda, A., Schluep, M., Renaud, F.G., Streicher, M., Kuehr, R., Hagelüken, C., Gerecke, A.C., 2010. A review of the environmental fate and effects of hazardous substances released from electrical and electronic equipments during recycling: Examples from China and India. *Environmental Impact Assessment Review* 30, 28-41. <https://doi.org/10.1016/j.eiar.2009.04.001>.
- Shokri, A., Pahlevani, F., Levick, K., Cole, I., Sahajwalla, V., 2017. Synthesis of copper-tin nanoparticles from old computer printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production* 142, 2586-2592. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.11.017>.
- Tesfaye, F., Lindberg, D., Hamuyuni, J., Taskinen, P., Hupa, L., 2017. Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from ewaste. *Minerals Engineering* 111, 209-221. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2017.06.018>.
- Thompson, V.S., Gupta, M., Jin, H., Vahidi, E., Yim, M., Jindra, M.A., Nguyen, V., Fujita, Y., Sutherland, J.W., Jiao, Y., Reed, D.W., 2017. Techno-economic and life cycle analysis for bioleaching rare earth elements from waste materials. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6(2), 1602-1609. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b02771>.
- Towler, G., Sinnott, R., 2021. Chemical engineering design: Principles, practice and economics of plant and process design. 3rd Edition. Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd.
- Tutton, C.G., Young, S.B., Habib, K., 2022. Pre-processing of e-waste in Canada: Case of a facility responding to changing material composition. *Resources, Environment and Sustainability* 9, 1-11. <https://doi.org/10.1016/j.resenv.2022.10006>.
- Yamane, L.H., de Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., 2011. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management* 31(12), 2553-2558. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>.

- Yu, J., Williams, E., Ju, M., 2010. Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China. *Energy Policy* 38, 4135–4141. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.03.041>.
- Zhang, S., Forssberg, E., 1998. Mechanical recycling of electronics scrap - the current status and prospects. *Waste Management & Research* 16(2), 119-128. <https://doi.org/10.1177/0734242X9801600204>.

7 ANNEXES

7.1 Communication tirée d'actes de la 62^e Conférence des métallurgistes, COM 2023

Global process for the recovery of metals of interest from used smartphones

Salmata Diallo ^{1*}, Lan-Huong Tran ¹, Dominic Larivière ², and Jean-François Blais¹

¹ Institut National de la Recherche Scientifique, Québec City (QC), Canada, G1K 9A9

² Université Laval, Québec City (QC), Canada, G1V 0A6

<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2024.108824>

7.1.1 Introduction

Technological innovations have led to two phenomena: the unprecedented consumption of mineral resources, including critical and strategic elements, and the generation of disproportionate amounts of electronic waste (e-waste). As a result, e-waste has become the fastest growing component of the municipal solid waste stream [1]. With a near doubling in just 16 years, the global amount of e-waste is expected to reach 74.7 million metric tonnes (Mt) by 2030 [2] (Forti *et al.*, 2020) (Forti *et al.*, 2020) (Forti *et al.*, 2020). Moreover, by the end of 2022, 13.1 million tonnes of e-waste will be generated in America, of which only 9.4% will be recycled. The value of metals lost in the 180 kt/yr of Canadian e-waste can be estimated at over \$CAD 550 million [2].

Smartphones, classified into different categories, represent the most concentrated fraction of strategic metals in e-waste [3, 4]. The demand for strategic metals will increase with limited resources, so, it is imperative to find ways to recycle metals of interest and reintroduce them into the manufacturing circuit of new devices.

There are industrial recovery processes, especially pyrometallurgy. However, these do not allow selective and stepwise recovery of all metals with high purity. They also involve high installation and maintenance costs, are energy intensive [5]. Biomining tend to be used on a laboratory scale, are kinetic and controlled by several parameters [6]. Hence the interest in developing

hydrometallurgy that are more accurate, predictable and controllable [7]. However, these processes recover the individual metal groups (copper only or gold and silver only).

A hydrometallurgical process was developed to selectively recover simultaneously different groups of metals (rare earths, base metals, and precious metals) from used smartphones in several steps. The objective of this study is to develop a hydrometallurgical process for the recovery of metals at pilot scale that is economically viable to consider its industrial scale.

7.1.2 Materials and methods

More than 100 smartphones were collected at the Laval University and the Institut National de la Recherche Scientifique (INRS) (Québec City, QC, Canada). After dismantling and disassembling the devices, the printed circuit assemblies were crushed and sieved to obtain a fine powder as shown in Figure 7-1. This powder was characterised by acid digestion (*Aqua Regia* or HNO_3) to determine the concentration of the various elements using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES).

Box-Behnken experiment design (BBD) (Design-Expert software, v. 13.0.11.0, Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN) was used to identify the influence of the studied factors and to subsequently define the optimal conditions on the leaching of metals. The independent factors studied were H_2SO_4 concentration (A1), leaching time (B1), and temperature (C1) to obtain the condition for leaching rare earth elements (REEs) (PLS1). The residue obtained allowed the leaching of base metals including copper and nickel (PLS2). For the study of copper and nickel leaching, the BBD factors studied are the concentration of H_2SO_4 (A2), the amount of hydrogen peroxide (B2) and temperature (C2). This second residue was used to leach gold and silver (PLS3). The BBD parameters identified are the amount of thiourea (A3), the amount of iron (B3) and the temperature (C3). Palladium remains in the final residue. The purification processes of PLS1, PLS2 and PLS3 for recovery of the different metals (REE, Cu, Ni, Ag and Au) consist of precipitation, solvent extraction followed by electrodeposition or precipitation.

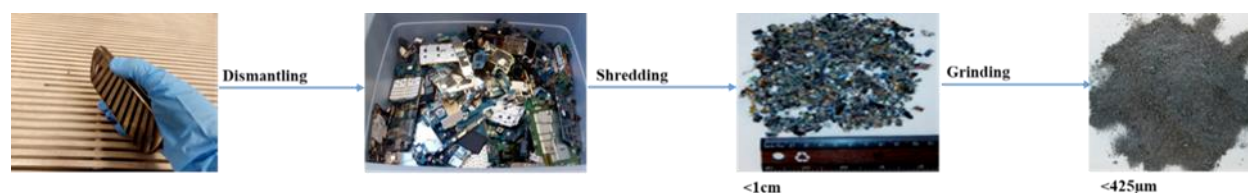


Figure 7-1 Processing steps for end-of-life smartphones

7.1.3 Results and discussion

7.1.3.1 Characterisation of powder

Acid digestion recorded the metal concentrations listed in Table 7.1. For the REEs, the main element is Nd (73.7%), corresponding to a concentration of 11.2 g Nd/kg powder sample, followed by Pr (19.7%), corresponding to a concentration of 3.00 g Pr/kg powder. The rest are Dy (3.9%) and Sm (2.6%). Copper remains the most abundant element (35.1%) followed by Ni (2.2%) in the powder. For other metals, there are some elements as Al, Ca, Sn, etc.

Table 7.1 **Composition of metals in powder sample**

Elements	REEs	Cu	Ni	Ag	Au	Pd	Others
Conc. (g/kg)	15.2±0.2	351±18	22.2±1.1	4.20±1.0	0.60±0.01	0.10±0.01	181±10

7.1.3.2 Recovery of REEs

The global process consisted of recovering the different categories of metals in three stages of leaching: REEs leaching, Cu et Ni leaching and Ag et Au leaching. This global process is summarised in [Figure 7-2](#).

The first stage of the process focused on REEs. The leaching of these elements was carried out at room temperature and under mild conditions (PLS1). The three most important rare earth elements are neodymium (Nd), praseodymium (Pr) and dysprosium (Dy). The BBD results show that the concentration of sulphuric acid (A1) has no significant effect on the leaching of REEs.

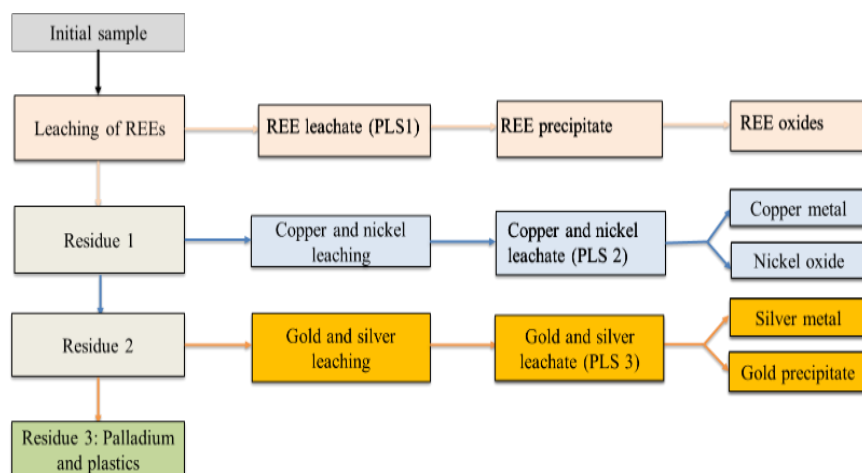


Figure 7-2 Overall process for the recovery of metals of interest from used smartphones

Only time (B1) and temperature (C1) determine the leaching rate of the elements as presented in Equation 7.1 for total REEs solubilisation:

Equation 7.1 *Leaching of REE* $\left(\frac{mg}{L}\right) = 1070 + 24.5 \cdot B1 + 22.9 \cdot C1 - 78.4 \cdot A1 \cdot B1 - 28.7 \cdot B1^2 + 49.1 \cdot C1^2$

Thus, at ambient temperature, 0.5 h with 0.2 M H₂SO₄ more than 79% of the REEs are leached. Different stoichiometric amounts of oxalic acid were tested for the precipitation of REEs. The best results were obtained for 2X stoichiometry of oxalic acid at ambient temperature for 10 min.

7.1.3.3 Recovery of Cu and Ni

The second stage of the process is the recovery of copper and nickel. The leached residues of the REEs are subjected to more aggressive acidic conditions. The BBD results show that only the amount of hydrogen peroxide (B2) and temperature (C2) have a significant effect on copper and nickel leaching. Equation 7.2 shows the leaching rate of the sum of copper and nickel.

Equation 7.2 *Leaching of Cu&Ni* $\left(\frac{mg}{L}\right) = 29666 + 3970 \cdot B2 + 4361 \cdot C2 - 572 \cdot A2 \cdot B2 - 1978 \cdot A2 \cdot C2 - 2687 \cdot B2 \cdot C2$

The effects of temperature and H₂O₂ concentration on the leaching of copper and nickel are shown in Figure 7-3.

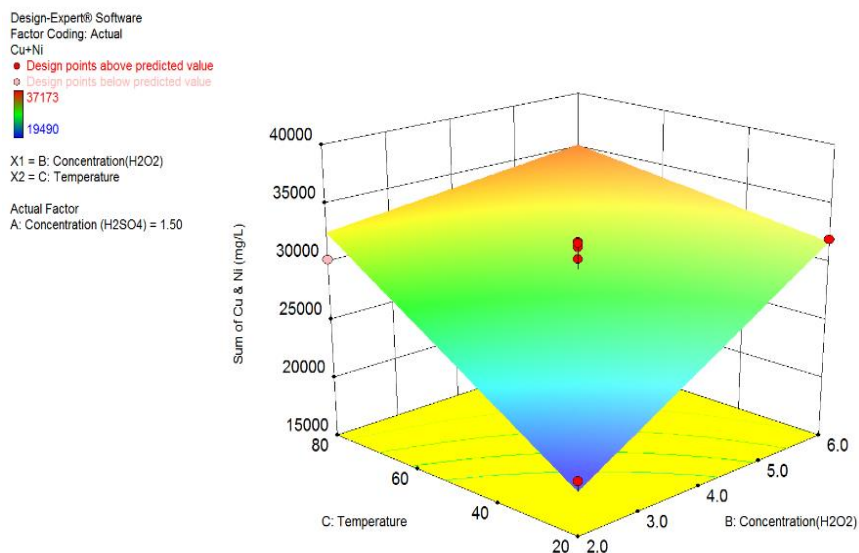


Figure 7-3 Effect of temperature and hydrogen peroxyde on the leaching of copper and nickel

Preliminary tests have determined that a leaching time of three hours is sufficient. Under optimum conditions, nearly 100% of the copper and nickel are leached. The purified copper was electrodeposited and recovered as copper metal at the cathode. The purified nickel is transformed to nickel oxalate after precipitation of the nickel and subsequent calcination to nickel oxide.

7.1.3.4 Recovery of precious metals

The third step is to recover the precious metals. Unleached residues are used to dissolve gold and silver. The BDD results show that thiourea (A3), the amount of iron (B3) and the temperature (C3) have an influence on the leaching of gold and silver. At optimal conditions nearly 100% of the silver and 76% of the gold are leached. The gold and silver are then recovered as silver metal and gold metal. Gold leaching conditions are still being performed to increase the efficiency of gold leaching, which also contributes to obtain the more purity of Pd. The final residue contains a concentrate of palladium and recoverable plastics for energy purposes.

7.1.4 Conclusion

In a context where the demand for metals exceeds the supply, electronic scrap is a real boon. In this study, a pilot scale hydrometallurgical process was developed to recover the rare earth elements, copper, and nickel, as well as gold and silver in three stages, with a final residue having a high concentration of palladium. Nearly 91% of the REEs were recovered as oxides, while 100% of the copper, nickel, silver and 76% of the gold were leached. The goal is to bring the process to industrial scale.

7.1.5 Acknowledgments

This work was supported by the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada under Grant No. RGPIN-2019-05767 and Fond recherche Québec – Nature et Technologies FRQNT (Grant 2021-PR-284426).

7.1.6 References

1. Ogunseitan, O.A., et al., *The Electronics Revolution: From E-Wonderland to E-Wasteland*. Science and Regulation, 2009. **326**: p. 670-671.
2. Forti, V., et al., *The Global E-waste Monitor 2020 : Quantities, flows, and the circular economy potential*. 2020, United Nations. p. 1-120.
3. Cucchiella, F., et al., *Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2015. **51**: p. 263-272.
4. Jinglei, Y., E. Williams, and M. Ju, *Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China*. Energy Policy, 2010. **38**(8): p. 4135-4141.
5. Altansukh, B., et al., *Leaching and Adsorption of Gold from Waste Printed Circuit Boards Using Iodine-Iodide Solution and Activated Carbon*. Engineering Journal, 2016. **20**(4): p. 30-40.
6. Baniasadi, M., et al., *Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: A review*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2019(76): p. 75-90.
7. Tesfaye, F., et al., *Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from ewaste*. Minerals Engineering, 2017. **111**: p. 209-221.

7.2 Composition des ETR ainsi que des métaux de base contenus dans les lixiviats des ACI de tablettes électroniques

Le [Tableau 7.2](#) résume les résultats de lixiviation des éléments de terres ainsi que des métaux de base contenus dans les assemblages de circuits imprimés de tablettes électroniques. Les conditions de lixiviation des téléphones ont été appliquées, mais avec un ratio S/L égal à 5 étant donné que les métaux sont plus dilués.

Tableau 7.2 Lixiviations des ETR et métaux de base des ACI de tablettes

Éléments	Échantillon initial (g/kg)	Lixiviation des ETR		Lixiviation des métaux de base	
		Résidus conc. (g/kg)	Solubilisation (%)	Résidus conc. (g/kg)	Solubilisation (%)
Nd	0,98 ± 0,04	0,15 ± 0,01	73,8 ± 2,4	0,03 ± 0,00	89,8 ± 3,5
Pr	0,26 ± 0,02	0,00 ± 0,00	86,6 ± 2,6	0,00 ± 0,00	93,9 ± 0,0
Dy	0,14 ± 0,02	0,09 ± 0,01	27,3 ± 1,2	0,01 ± 0,00	57,8 ± 0,0
Sm	0,03 ± 0,00	0,00 ± 0,00	79,4 ± 4,5	<9,2 × 10 ⁻⁵	NA
Y	0,03 ± 0,00	0,02 ± 0,01	8,53 ± 0,20	0,00 ± 0,00	55,0 ± 1,7
Cu	443 ± 11	449 ± 19	0,00 ± 0,00	0,39 ± 0,14	98,1 ± 0,43
Fe	36,3 ± 2,2	21,8 ± 0,7	20,0 ± 1,3	0,37 ± 0,09	99,3 ± 1,0
Ni	17,8 ± 0,8	18,4 ± 0,6	1,04 ± 0,06	0,20 ± 0,03	88,6 ± 1,9
Al	19,4 ± 1,2	15,0 ± 0,5	7,08 ± 0,20	0,44 ± 0,10	96,3 ± 8,9
Ca	23,5 ± 2,3	18,6 ± 1,0	5,44 ± 0,27	0,61 ± 0,14	91,5 ± 6,2
Ba	20,4 ± 0,8	16,4 ± 0,7	0,02 ± 0,00	28,4 ± 1,3	0,10 ± 0,01
Sn	25,0 ± 1,2	25,4 ± 1,3	2,76 ± 0,21	36,4 ± 4,4	4,80 ± 0,06
Ti	2,14 ± 0,20	1,79 ± 0,11	1,98 ± 0,17	2,84 ± 0,10	13,6 ± 1,2
Zn	2,65 ± 0,20	2,25 ± 0,40	29,9 ± 0,4	0,02 ± 0,00	98,2 ± 3,3
Mg	0,55 ± 0,08	0,57 ± 0,04	9,35 ± 0,03	<3,8 × 10 ⁻⁴	90,4 ± 2,0
Co	0,07 ± 0,00	0,03 ± 0,00	47,7 ± 0,8	<7,6 × 10 ⁻³	100,0 ± 4,5
Cr	1,03 ± 0,06	0,91 ± 0,15	7,39 ± 0,64	0,06 ± 0,02	87,2 ± 3,9
Mn	0,24 ± 0,02	0,18 ± 0,01	17,9 ± 0,4	<7,6 × 10 ⁻³	100,0 ± 0,7
Perte de masse (%)		3,00 ± 0,27		45,7 ± 0,5	

7.3 Rapport d'évaluation économique

Economic Evaluation Report

for Déchets Électroniques 24

septembre 24, 2023

1. EXECUTIVE SUMMARY (2022 prices)

Total Capital Investment	26664000 \$
Capital Investment Charged to This Project	26664000 \$
Operating Cost	4863000 \$/yr
Main Revenue	51576000 \$/yr
Other Revenues	7389179 \$/yr
Total Revenues	58965000 \$/yr
Cost Basis Annual Rate	1250 kg MP/yr
Unit Production Cost	3890,19 \$/kg MP
Net Unit Production Cost	3890,19 \$/kg MP
Unit Production Revenue	47174,01 \$/kg MP
Gross Margin	91,75 %
Return On Investment	152,18 %
Payback Time	0,66 years
IRR (After Taxes)	87,89 %
NPV (at 7,0% Interest)	265952000 \$

MP = Total Flow of Stream 'Gold Metal'

2. EQUIPMENT SPECIFICATION AND FOB COST (2022 prices)

Main Equipment

Quantity/ Standby/ Staggered	Name	Description	Unit Cost (\$)	Cost (\$)
1 / 0 / 0	V-114	Neutralizer Vessel Volume = 25019,22 L	375000	375000
1 / 0 / 0	TH-101	Thickener Surface Area = 61,28 m2	249000	249000
1 / 0 / 0	V-112	Neutralizer Vessel Volume = 8236,48 L	210000	210000
1 / 0 / 0	RVF-104	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 37,22 m2	195000	195000
1 / 0 / 0	RVF-106	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 37,32 m2	195000	195000
1 / 0 / 0	RVF-109	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 27,21 m2	172000	172000
1 / 0 / 0	RVF-105	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 23,68 m2	163000	163000
1 / 0 / 0	RVF-102	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 23,66 m2	162000	162000
1 / 0 / 0	RVF-103	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 23,37 m2	162000	162000
1 / 0 / 0	V-120	Neutralizer Vessel Volume = 3505,07 L	135000	135000
1 / 0 / 0	V-111	Neutralizer Vessel Volume = 3496,49 L	135000	135000
1 / 0 / 0	V-122	Neutralizer Vessel Volume = 3401,81 L	133000	133000
1 / 0 / 0	V-106	Neutralizer Vessel Volume = 2909,88 L	123000	123000
1 / 0 / 0	V-117	Neutralizer Vessel Volume = 2868,97 L	122000	122000
1 / 0 / 0	RVF-115	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 11,24 m2	121000	121000
1 / 0 / 0	RVF-112	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 11,21 m2	121000	121000
1 / 0 / 0	RVF-107	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 9,18 m2	111000	111000
1 / 0 / 0	RVF-110	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 9,18 m2	111000	111000
1 / 0 / 0	RVF-101	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 8,46 m2	108000	108000
1 / 0 / 0	RVF-111	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 7,98 m2	105000	105000
1 / 0 / 0	V-118	Neutralizer Vessel Volume = 1848,38 L	105000	105000
1 / 0 / 0	V-105	Neutralizer	94000	94000

1 / 0 / 0	RVF-108	Vessel Volume = 1151,32 L Rotary Vacuum Filter Filter Area = 5,75 m2	92000	92000
1 / 0 / 0	V-104	Neutralizer Vessel Volume = 287,08 L	91000	91000
1 / 0 / 0	V-113	Neutralizer Vessel Volume = 286,77 L	91000	91000
1 / 0 / 0	V-115	Neutralizer Vessel Volume = 397,06 L	91000	91000
1 / 0 / 0	V-119	Neutralizer Vessel Volume = 28,88 L	91000	91000
1 / 0 / 0	V-123	Neutralizer Vessel Volume = 188,49 L	91000	91000
1 / 0 / 0	V-125	Neutralizer Vessel Volume = 118,19 L	91000	91000
1 / 0 / 0	V-102	Neutralizer Vessel Volume = 767,10 L	91000	91000
1 / 0 / 0	SR-101	Shredder Rated Throughput = 1052,63 kg/h	84000	84000
1 / 0 / 0	RVF-113	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 3,86 m2	79000	79000
1 / 0 / 0	RVF-116	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 0,39 m2	46000	46000
1 / 0 / 0	RVF-114	Rotary Vacuum Filter Filter Area = 0,09 m2	46000	46000
1 / 0 / 0	V-103	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 10339,58 L	39000	39000
1 / 0 / 0	V-108	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 7558,82 L	33000	33000
1 / 0 / 0	V-101	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 7317,42 L	33000	33000
1 / 0 / 0	V-107	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 6571,20 L	31000	31000
7 / 0 / 0	EWC-102	Electrowinning Cell Area = 112,09 m2	24000	168000
1 / 0 / 0	V-124	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 3114,24 L	23000	23000
1 / 0 / 0	V-116	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 2550,04 L	22000	22000
1 / 0 / 0	MSX-101	Mixer-Settler Extractor Rated Throughput = 21882,92 L/h	21000	21000
1 / 0 / 0	MSX-103	Mixer-Settler Extractor Rated Throughput = 21980,80 L/h	21000	21000
1 / 0 / 0	MSX-104	Mixer-Settler Extractor Rated Throughput = 22769,16 L/h	21000	21000
1 / 0 / 0	V-109	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 49,26 L	20000	20000
1 / 0 / 0	V-110	Vertical-On-Legs Tank Vessel Volume = 176,24 L	20000	20000
1 / 0 / 0	V-121	Vertical-On-Legs Tank	20000	20000

		Vessel Volume = 33,54 L		
1 / 0 / 0	VSCR-101	Vibrating Screen	6000	6000
		Rated Throughput = 1052,63 kg/h		
1 / 0 / 0	IBCL-101	Liquids Tote	2000	2000
		Vessel Volume = 191,93 L		
1 / 0 / 0	IBCL-102	Liquids Tote	2000	2000
		Vessel Volume = 105,89 L		
		Unlisted Equipment		1218000
			TOTAL	6088000

3. FIXED CAPITAL ESTIMATE SUMMARY (2022 prices in \$)

3A. Total Plant Direct Cost (TPDC) (physical cost)

1. Equipment Purchase Cost	6088000
2. Installation	2290000
3. Process Piping	2131000
4. Instrumentation	2435000
5. Insulation	0
6. Electrical	0
7. Buildings	0
8. Yard Improvement	0
9. Auxiliary Facilities	0
TPDC	12944000

3B. Total Plant Indirect Cost (TPIC)

10. Engineering	3236000
11. Construction	4530000
TPIC	7767000

3C. Total Plant Cost (TPC = TPDC+TPIC)

TPC	20711000
------------	-----------------

3D. Contractor's Fee & Contingency (CFC)

12. Contractor's Fee	1036000
13. Contingency	2071000
CFC = 12+13	3107000

3E. Direct Fixed Capital Cost (DFC = TPC+CFC)

DFC	23817000
------------	-----------------

4. LABOR COST - PROCESS SUMMARY

Labor Type	Unit Cost (\$/h)	Annual Amount (h)	Annual Cost (\$)	%
Operator	69,00	24971	1723029	100,00
TOTAL		24971	1723029	100,00

5. MATERIALS COST - PROCESS SUMMARY

Bulk Material	Unit Cost (\$)	Annual Amount		Annual Cost (\$)	%
Air	0,00	6360000	kg	0	0,00
Ca(OH)2(aq)	0,23	1797987	kg	413537	15,93
Cu	9,73	2479	kg	24116	0,93
DEG	0,00	2000000	kg	0	0,00
Fe2(SO4)3(aq)	0,20	114206	kg	22841	0,88
H2O2(aq)	1,36	907596	kg	1237961	47,67
H2SO4(aq)	0,26	2334154	kg	616217	23,73
HCl(aq)	0,39	5083	kg	2003	0,08
HNO3(aq)	0,30	35931	kg	10887	0,42
Na2(C2O4)(aq)	1,09	3194	kg	3481	0,13
Na2S(aq)	0,81	22348	kg	18102	0,70
NaOH(aq)	0,44	0	kg	0	0,00
SIn LIX84	0,00	10000	kg	0	0,00
Thiourea	1,80	107895	kg	194210	7,48
Water	0,00	38454058	kg	0	0,00
Zn	3,09	17273	kg	53391	2,06
TOTAL				2596747	100,00

NOTE: Bulk material consumption amount includes material used as:

- Raw Material
- Cleaning Agent
- Heat Transfer Agent (if utilities are included in the operating cost)

6. VARIOUS CONSUMABLES COST (2022 prices) - PROCESS SUMMARY

Consumable	Units Cost (\$)	Annual Amount	Annual Cost (\$)	%
Dft Cathode	33,63	9 item	316	5,20
Dft Anode	60,22	96 item	5757	94,80
TOTAL			6073	100,00

7. WASTE TREATMENT/DISPOSAL COST (2022 prices) - PROCESS SUMMARY

Waste Category	Unit Cost (\$)	Annual Amount		Annual Cost (\$)	%
Solid Waste				190390	100,00
Gypsum Sludge	0,03	1142199	kg	34266	18,00
Final Residue	0,03	320627	kg	9619	5,05
Metal Hydroxides	0,03	4883521	kg	146506	76,95
Aqueous Liquid				0	0,00
Organic Liquid				0	0,00
Emissions				0	0,00
TOTAL				190390	100,00

8. UTILITIES COST (2022 prices) - PROCESS SUMMARY

Utility	Unit Cost (\$)	Annual Amount	Ref. Units	Annual Cost (\$)	%
Std Power	0,10	693463	kW-h	69346	78,92
Cooling Water	0,05	86189	MT	4309	4,90
Natural Gas	136,00	105	MT	14216	16,18
TOTAL				87872	100,00

9. ANNUAL OPERATING COST (2022 prices) - PROCESS SUMMARY

Cost Item	\$	%
Raw Materials	2597000	53,40
Labor-Dependent	1723000	35,43
Laboratory/QC/QA	258000	5,32
Consumables	6000	0,12
Waste Treatment/Disposal	190000	3,92
Utilities	88000	1,81
Transportation	0	0,00
Miscellaneous	0	0,00
Advertising/Selling	0	0,00
Running Royalties	0	0,00
Failed Product Disposal	0	0,00
TOTAL	4863000	100,00

10. PROFITABILITY ANALYSIS (2022 prices)

A.	Direct Fixed Capital	23817000 \$
B.	Working Capital	1655000 \$
C.	Startup Cost	1191000 \$
D.	Up-Front R&D	0 \$
E.	Up-Front Royalties	0 \$
F.	Total Investment (A+B+C+D+E)	26664000 \$
G.	Investment Charged to This Project	26664000 \$

H. Revenue/Savings Rates

	REE Oxides (Revenue)	2104 kg /yr
	Copper Metal (Revenue)	494937 kg /yr
	Plastic and Resins (Revenue)	800000 kg /yr
	Nickel Oxide (Revenue)	17626 kg /yr
	Silver Metal (Revenue)	2827 kg /yr
	Gold Metal (Main Revenue)	1250 kg /yr

I. Revenue/Savings Price

	REE Oxides (Revenue)	22,19 \$/kg
	Copper Metal (Revenue)	9,72 \$/kg
	Plastic and Resins (Revenue)	0,00 \$/1000 kg
	Nickel Oxide (Revenue)	19,96 \$/kg
	Silver Metal (Revenue)	770,20 \$/kg
	Gold Metal (Main Revenue)	41262,46 \$/kg

J. Revenues/Savings

	REE Oxides (Revenue)	46669 \$/yr
	Copper Metal (Revenue)	4813047 \$/yr
	Plastic and Resins (Revenue)	0 \$/yr
	Nickel Oxide (Revenue)	351843 \$/yr
	Silver Metal (Revenue)	2177620 \$/yr
	Gold Metal (Main Revenue)	51576305 \$/yr
1	Total Revenues	58965484 \$/yr
2	Total Savings	0 \$/yr

K. Annual Operating Cost (AOC)

1	Actual AOC	4863000 \$/yr
2	Net AOC (K1-J2)	4863000 \$/yr

L. Unit Production Cost /Revenue

Unit Production Cost	3890,19 \$/kg MP
Net Unit Production Cost	3890,19 \$/kg MP
Unit Production Revenue	47174,01 \$/kg MP

M.	Gross Profit (J-K)	54103000 \$/yr
N.	Taxes (25%)	13526000 \$/yr
O.	Net Profit (M-N + Depreciation)	40577000 \$/yr

Gross Margin	91,75 %
Return On Investment	152,18 %
Payback Time	0,66 years

MP = Total Flow of Stream 'Gold Metal'

