



HAL
open science

Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR lourds)

Abderraouf Soukeur

► **To cite this version:**

Abderraouf Soukeur. Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR lourds). Chimie inorganique. Université de Rennes; Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène (Algérie), 2022. Français. NNT : 2022REN1S073 . tel-03975706

HAL Id: tel-03975706

<https://theses.hal.science/tel-03975706>

Submitted on 6 Feb 2023

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

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

Titre : Valorisation des éléments de terres rares par procédés membranaires (ETR Lourds)

Mots clés : Éléments de terres rares, lixiviation, extraction, déchets industriels, fluorapatite de Djebel Onk, procédés membranaires, valorisation.

Résumé : Cette thèse intègre le cadre général de la thématique de recherche scientifique du laboratoire d'hydrométallurgie et chimie inorganique moléculaire ex valorisation des minerais de l'USTHB. Le travail concerne la valorisation des éléments de terres rares lourds (ETRLs) contenus dans les ressources secondaires notamment les sous-produits miniers et les équipements électroniques en fin de vie par des procédés innovants et peu coûteux.

Ce travail porte sur la faisabilité des techniques de séparation pour la valorisation des éléments de terres rares lourds (ETRLs) à partir d'un déchet industriel issu de l'exploitation des minerais de phosphate de "Djebel Onk" dans la région de Tébessa à l'Est de l'Algérie et les déchets électroniques après lixiviation menant à des solutions enrichies en éléments de terres rares suivie d'une extraction en utilisant des extractants organophosphorés et/ou des procédés membranaires.

Des échantillons libellés de T1 jusqu'à T7 du minerai d'apatite provenant de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) ont été fournis par la société Somiphos.

D'après les analyses qui ont été effectuées sur tous les échantillons, l'échantillon T1 a été sélectionné dans cette étude car contenant la plus forte teneur en ETRs. Les résidus solides ont été d'abord lixiviés avec trois différents acides inorganiques (HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4) à des concentrations et des temps de lixiviation variés dans le but d'atteindre les paramètres optimaux. Les résultats des essais de lixiviation montrent un rendement très élevé d'ETRLs avec l'acide HNO_3 de concentration 3N durant 24h, ensuite une extraction liquide-liquide a été mise en œuvre avec deux extractants TOPO et D2EHPA et des essais de micro flottation en utilisant l'oléate de sodium et l'alkylhydroxylamine comme collecteurs dans différentes conditions. D'importants taux de récupération des phosphates ont été obtenus. Par ailleurs, une série de membranes ont été synthétisées ou modifiées (NF270, NF90, NP030 et SB90) dans la perspective d'être utilisées pour la séparation entre terres rares. Toutes les membranes élaborées ont été caractérisées. Les résultats obtenus permettent de proposer un protocole valorisant les ETRs contenus dans les ressources secondaires. La membrane NF90 modifiée par PEI/PDA pendant 48h a permis l'obtention des meilleurs rendements de purification.

Title: Valorization of rare earth elements by membrane processes (HREE)

Keywords: Rare earth elements, leaching, extraction, industrial waste, fluorapatite from Djebel Onk, membrane processes, valorization.

Abstract: This thesis integrates the general framework of the scientific research theme of the laboratory of hydrometallurgy and molecular inorganic chemistry ex valorization of ores of the USTHB. The work concerns the valorization of heavy rare earth elements (HREE) contained in secondary resources, in particular mining by-products and end-of-life electronic equipment, by innovative and low-cost processes.

This work deals with the feasibility of separation techniques for the recovery of heavy rare earth elements (HREE) from an industrial waste resulting from the exploitation of phosphate ores of "Djebel Onk" in the eastern region of Tébessa in Algeria and electronic waste after leaching leading to solutions enriched in rare earth elements followed by an extraction using organophosphorus extractants and/or membrane processes.

Samples labelled T1 to T7 of apatite ore from Djebel Onk (Tébessa, Algeria) were provided by the company Somiphos.

Based on the analyses that were performed on all samples, sample T1 was selected in this study as containing the highest content of REEs. The solid residues were first leached with three different inorganic acids (HNO_3 , H_2SO_4 , and H_3PO_4) at various concentrations and leaching times in an attempt to achieve the optimal parameters. The results of the leaching tests show a very high yield of REEs with HNO_3 acid of 3N concentration during 24h, then a liquid-liquid extraction was implemented with two extractants TOPO and D2EHPA and micro flotation tests using sodium oleate and alkylhydroxylamine as collectors under different conditions. Significant phosphate recovery rates were obtained. In addition, a series of membranes were synthesized or modified (NF270, NF90, NP030 and SB90) with the prospect of being used for rare earth separation. All the elaborated membranes have been characterized. The results obtained allow us to propose a protocol to valorize the REEs contained in the secondary resources. The NF90 membrane modified by PEI/PDA for 48h allowed the best purification yields to be obtained.



Remerciements

Avant tout, je remercie le bon Dieu le Tout puissant, de m'avoir donné la force, la volonté et la patience de pouvoir mener à bien ce modeste travail et l'achever malgré les diverses difficultés des circonstances vécues.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre de la collaboration entre le **Laboratoire d'Hydrométallurgie et Chimie Inorganique Moléculaire (LHCIM)** de la Faculté de Chimie à l'Université des Sciences et de la Technologie **Houari Boumédiène (USTHB)** (Algérie) et l'équipe **Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP)** à l'Institut des Sciences Chimiques de **Rennes (ISCR) (UMR CNRS 6226)** de l'Université de Rennes 1 (France), sous la direction respectivement de : Professeur **AMARA Mourad** et Professeur **SZYMCZYK Anthony**.

Ma gratitude va au **Ministère Algérien de l'Enseignement Supérieur** et de la **Recherche Scientifique (MESRS)** pour avoir financé mon séjour scientifique et ce pour effectuer une cotutelle internationale de thèse de Doctorat dans le cadre du **Programme National Exceptionnel (PNE)** (N° : **484/PNE/France/2019-2020**).

Tout d'abord, je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, le Professeur **AMARA Mourad** (USTHB, Alger, Algérie) et le Professeur **SZYMCZYK Anthony** (Université de Rennes 1, Rennes, France), qui m'ont fait confiance et m'ont soutenu tout au long de ce processus. Tous leurs efforts m'ont été très précieux pour structurer et améliorer la qualité de mon travail ; je les remercie vivement d'avoir été à mes côtés pendant les moments difficiles que j'ai vécus.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements au Président de jury : Mr. **KHELIFI Aissa**, Professeur à l'USTHB, et les membres de jury (rapporteurs et examinateurs) : Mr. **CHETTIBI Mohamed**, Professeur à l'université d'Annaba, Mr. **DAMMAK Lassâad**, Professeur à l'université Paris 12, et Mme. **FARGUES Claire**, MC HDR à l'université Paris-Saclay, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et de juger cette thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi au Professeur **Mehmet Sabri Çelik** qui m'a bien accueilli au sein de son laboratoire au Département d'Ingénierie du traitement des minéraux, Faculté des Mines de l'Université Technique d'Istanbul (**İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ)**) lors de mon séjour scientifique pour effectuer les essais de la micro-flottation sans oublier Dr. **Kudret Tahsin Perek** et Pr. **Fatma Esen Arslan** pour leur gentillesse et leur accueil chaleureux.

Je tiens à remercier tous mes amis et mes collègues des laboratoires : **LHCIM** et **CIP** pour leur sympathie. J'adresse par la même occasion mes remerciements à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réussite de ce travail.

Je voudrais aussi témoigner ma reconnaissance et exprimer toute ma gratitude à mes enseignants qui ont contribué et participé à ma formation.

Plus personnellement, je dédie ce travail à toute ma famille qui m'a toujours soutenu et apporté beaucoup d'affection.

Merci à tous.



Dédicaces

À ma mère, à ma mère, à ma mère

À mon père

Mes deux ailes dans ma vie, mes chers parents.

À ma famille :

À mes frères et sœurs.

À toute la famille **SOUKEUR**

À tous mes collègues et amis

À tous ceux qui me sont chers

Je dédie cette thèse

“La patience est la clé du bien-être.”

Le Prophète Mohamed ﷺ

Sommaire

Sommaire

Sommaire	I
Liste des figures	V
Liste des tableaux	IX
Liste des abréviations	XI
Introduction générale	1
A. Synthèse bibliographique	4
Chapitre I. Généralités sur les ETRs et leurs domaines d'utilisation	4
A.I.1 Généralités sur les éléments de terres rares (ETRs).....	4
A.I.1.1 Définitions	4
A.I.1.2 Propriétés physico-chimiques des terres rares	7
A.I.1.2.1 Propriétés physiques.....	7
A.I.1.2.2 Propriétés chimiques	8
A.I.2 Découvertes des ETRs.....	10
A.I.2.1 Chronologique des événements historiques	10
A.I.2.2 Abondance des ETRs dans l'écorce terrestre	10
A.I.2.3 Principales ressources de terres rares.....	11
A.I.2.3.1 Minerais de terres rares	11
A.I.2.3.2 Gisements des ETRs.....	12
A.I.3 Domaines d'utilisation des terres rares.....	16
A.I.4 Evolution des prix des ETR lourds et des ETR légers.....	17
Chapitre II. Technologies d'extractions des ETRs	21
A.II.1 Procédés hydro-métallurgiques.....	21
A.II.1.1 Extraction des ETRs à partir de ressources primaires.....	21
A.II.1.1.1 Traitement chimique.....	21
A.II.1.1.2 Traitement Physico-chimique « Flottation ».....	25
A.II.1.2 Extraction des ETRs à partir de ressources secondaires	31
A.II.1.2.1 Extraction par lixiviation	31
A.II.1.2.2 Extraction par solvant	33
A.II.1.2.3 Extraction par précipitation.....	34
A.II.1.2.4 Extraction par adsorption	36
A.II.1.2.5 Extraction par échange d'ions	38
A.II.1.3. Extraction des ETRs à partir des résidus de bauxite.....	40

Sommaire, liste des figures, liste des tableaux et liste des abréviations

Chapitre III. Généralités sur les procédés de séparation membranaire	44
A.III.1 Procédés de séparation membranaire.....	44
A.III.1.1 Définition d'une membrane.....	44
A.III.1.2 Classification des membranes	45
A.III.1.2.1 Classement selon la nature	45
A.III.1.2.2 Classement selon la géométrie.....	47
A.III.1.2.3 Classement selon la structure	50
A.III.1.3 Caractérisation des membranes	52
A.III.1.3.1 La taille des pores.....	52
A.III.1.3.2 Le seuil de coupure	53
A.III.1.3.3 La sélectivité d'une membrane.....	53
A.III.1.3.4 La perméabilité d'une membrane.....	54
A.III.1.3.5 Le flux.....	54
A.III.1.3.6 La résistance d'une membrane.....	54
A.III.1.3.7 Le taux de gonflement	54
A.III.1.4 Synthèse de la membrane.....	55
A.III.1.4.1 Technique d'évaporation de solvant	55
A.III.1.4.2 Méthode d'inversion de phase.....	55
A.III.1.5 Description des procédés membranaires.....	56
A.III.1.5.1 Définition d'un procédé membranaire	56
A.III.1.5.2 Procédés basés sur un gradient de pression	56
A.III.1.5.3 Procédés basés sur un gradient de température.....	58
A.III.1.5.4 Procédés basés sur un gradient de concentration.....	59
A.III.1.5.5 Procédés basés sur un gradient de potentiel électrique	60
A.III.1.6 Application des procédés membranaires.....	62
Références partie A	64
B. Partie expérimentale	80
Chapitre IV. Techniques expérimentales de préparation	80
B.IV.1 Principales ressources des échantillons de terres rares	80
B.IV.1.1 Extraction d'ETRs à partir du minerai de Djebel Onk.....	81
B.IV.1.2 Extraction des ETRs à partir des déchets électroniques	84

Sommaire, liste des figures, liste des tableaux et liste des abréviations

<i>B.IV.2 Techniques d'extraction des ETRs</i>	86
<i>B.IV.2.1 Méthode d'extraction physico-chimique « La flottation »</i>	86
<i>B.IV.2.2 Méthode d'extraction chimique « La lixiviation »</i>	87
<i>B.IV.2.3 Méthode d'extraction par des agents organophosphorés</i>	88
Chapitre V. Traitement membranaire. Dispositif expérimental	91
<i>B.V.1 Préparation des membranes</i>	91
<i>B.V.1.1 Modification des membranes commerciales</i>	91
<i>B.V.1.2 Synthèses et élaborations de nouvelles membranes</i>	98
<i>B.V.2 Applications des procédés membranaires</i>	104
<i>B.V.2.1 La nano-filtration</i>	104
<i>B.V.2.2 La dialyse</i>	106
Chapitre VI. Techniques de caractérisation et d'analyse	108
<i>B.VI.1 Fluorescence des rayons X (XRF)</i>	108
<i>B.VI.2 Diffraction des rayons X (DRX)</i>	109
<i>B.VI.3 Mesures du potentiel zêta</i>	111
<i>B.VI.4 Spectroscopie ATR-FTIR</i>	112
<i>B.VI.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	113
<i>B.VI.6 Microscopie à force atomique (AFM)</i>	114
<i>B.VI.7 Angle de contact avec l'eau</i>	115
<i>B.VI.8 Perméabilité de l'eau pure</i>	116
<i>B.VI.9 Absorption d'eau et porosité de la membrane</i>	117
<i>B.VI.10 Spectroscopie ICP</i>	117
Références partie B	120
C. Résultats et Discussion	125
Chapitre VII. Valorisation des ETRs « Lourds »	125
<i>C.VII.1 Caractérisation des ressources secondaires des ETRs</i>	125
<i>C.VII.1.1 Choix du déchet électronique</i>	125
<i>C.VII.1.2 Choix du déchet minier</i>	127
<i>C.VII.1.3 Caractérisation des déchets du minerai de phosphate</i>	129
<i>C.VII.2 Extraction des ETRs</i>	132
<i>C.VII.2.1 Extraction physico-chimique par flottation</i>	132
<i>C.VII.2.2 Extraction chimique des ETRs par lixiviation</i>	139
<i>C.VII.2.3 Extraction des ETRs par des agents organophosphorés</i>	144

Sommaire, liste des figures, liste des tableaux et liste des abréviations

<i>C.VII.3 Caractérisation des membranes utilisées.....</i>	<i>150</i>
<i>C.VII.3 .1 Caractérisation des membranes modifiées</i>	<i>150</i>
<i>C.VII.3 .2 Caractérisation des membranes synthétisées.....</i>	<i>171</i>
<i>C.VII.4 Valorisation des ETRs par les procédés membranaires</i>	<i>176</i>
<i>C.VII.4 .1 NF en utilisant des membranes commerciales modifiées.....</i>	<i>176</i>
<i>C.VII.4 .2 Dialyse en utilisant des membranes synthétisées</i>	<i>180</i>
<i>Références partie C.....</i>	<i>183</i>
<i>Conclusion générale.....</i>	<i>191</i>

Liste des figures

Partie A

Figure A. 1	<i>Les éléments des terres rares dans le tableau périodique et leurs classifications.....</i>	<i>5</i>
Figure A. 2	<i>Abondance comparative entre les ETRs et les autres éléments</i>	<i>11</i>
Figure A. 3	<i>Les principaux minéraux de terres rares.</i>	<i>13</i>
Figure A. 4	<i>Cartographie des ETRs</i>	<i>15</i>
Figure A. 5	<i>Evolution des prix des ETRs.....</i>	<i>17</i>
Figure A. 6	<i>Consommation et production mondiales des ETRs avec estimation (2021 – 2025)</i>	<i>19</i>
Figure A. 7	<i>Lixiviation des bastnaésites et monazites par l'acide sulfurique</i>	<i>23</i>
Figure A. 8	<i>Lixiviation des bastnaésites par l'acide chlorhydrique</i>	<i>24</i>
Figure A. 9	<i>Mode d'action d'un collecteur</i>	<i>28</i>
Figure A. 10	<i>Schéma montrant le procédé de lixiviation par HNO₃ pour la récupération du scandium à partir de résidus de bauxite.....</i>	<i>42</i>
Figure A. 11	<i>Principe de fonctionnement d'une membrane.....</i>	<i>45</i>
Figure A. 12	<i>Membrane minérale</i>	<i>46</i>
Figure A. 13	<i>Vue microscopique d'une membrane organique.....</i>	<i>46</i>
Figure A. 14	<i>Membrane composite</i>	<i>47</i>
Figure A. 15	<i>Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis) qui contient des membranes planes</i>	<i>48</i>
Figure A. 16	<i>Membrane à fibre creuse.....</i>	<i>48</i>
Figure A. 17	<i>Membrane enroulé en spirale</i>	<i>49</i>
Figure A. 18	<i>Module tubulaire</i>	<i>49</i>
Figure A. 19	<i>Schémas des membranes poreuses et denses.....</i>	<i>50</i>
Figure A. 20	<i>Schémas des membranes symétriques et asymétriques</i>	<i>51</i>
Figure A. 21	<i>Membrane liquide supportée.....</i>	<i>51</i>
Figure A. 22	<i>Membranes échangeuses d'ions</i>	<i>52</i>
Figure A. 23	<i>Schéma de la méthode d'inversion de phase</i>	<i>56</i>
Figure A. 24	<i>Schéma de procédés utilisant un gradient de pression</i>	<i>57</i>
Figure A. 25	<i>Schéma du principe de la pervaporation</i>	<i>59</i>
Figure A. 26	<i>Schéma du principe de la dialyse de Donnan</i>	<i>60</i>
Figure A. 27	<i>Schéma du principe de L'électrodialyse.....</i>	<i>61</i>
Figure A. 28	<i>Schéma du principe de l'électrodéionisation</i>	<i>61</i>

Partie B

<i>Figure B. 1 Localisation géographique du minerai de Djebel Onk.</i>	<i>81</i>
<i>Figure B. 2 Différentes étapes du traitement des minerais de phosphate par la société SOMIPHOS à Djebel Onk (Tébessa, Algérie).</i>	<i>82</i>
<i>Figure B. 3 Les différents composants d'un disque dur de type HDD.</i>	<i>84</i>
<i>Figure B. 4 Appareillage de la micro-flottation.....</i>	<i>87</i>
<i>Figure B. 5 Schéma du protocole de lixiviation.</i>	<i>88</i>
<i>Figure B. 6 Procédure de l'extraction par des agents organophosphorés</i>	<i>89</i>
<i>Figure B. 7 Structures chimiques des extractants organophosphorés.</i>	<i>90</i>
<i>Figure B. 8 Réaction de l'auto-polymérisation de polydopamine.....</i>	<i>92</i>
<i>Figure B. 9 Structure chimique de Tris (hydroxyméthyl) aminométhane.</i>	<i>93</i>
<i>Figure B. 10 Schéma du processus de préparation pour le dépôt rapide de PDA/PEI.</i>	<i>96</i>
<i>Figure B. 11 Les membranes commerciales de nano-filtration (NF) après modification.</i>	<i>97</i>
<i>Figure B. 12 Structure chimique de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).</i>	<i>99</i>
<i>Figure B. 13 L'appareillage utilisé pour la coulée des membranes synthétisées.</i>	<i>102</i>
<i>Figure B. 14 L'appareillage de nano-filtration (NF) utilisé.</i>	<i>104</i>
<i>Figure B. 15 La cellule métallique utilisée dans la nano-filtration (NF).....</i>	<i>105</i>
<i>Figure B. 16 La cellule de dialyse utilisée.</i>	<i>106</i>
<i>Figure B. 17 Spectromètre de fluorescence X (XRF) utilisé.</i>	<i>109</i>
<i>Figure B. 18 Diffractomètre des rayons X (DRX).....</i>	<i>110</i>
<i>Figure B. 19 Appareillages de mesure du potentiel zêta.....</i>	<i>111</i>
<i>Figure B. 20 Spectromètre ATR-FTIR utilisé.</i>	<i>113</i>
<i>Figure B. 21 Microscope électronique à balayage (MEB).</i>	<i>114</i>
<i>Figure B. 22 Microscope à force atomique (AFM).</i>	<i>115</i>
<i>Figure B. 23 Appareillage de mesure de l'angle de contact.....</i>	<i>116</i>
<i>Figure B. 24 Spectromètres ICP utilisées A : ICP-OES et B : ICP-MS.....</i>	<i>118</i>

Partie C

Figure C. 1 Diffractogramme de rayons X de l'échantillon T1.....	129
Figure C. 2 Comparaison des données expérimentales de la DRX du T1 avec les données DRX de la fiche ASTM référence 98-003-4653.	130
Figure C. 3 Histogramme des taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'Oléate de Sodium.	135
Figure C. 4 Histogramme des taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'acide alkylhydroxamique.	138
Figure C. 5 Concentrations d'ETRs dans le lixiviat(a) et l'efficacité de la lixiviation(b) pour les trois différents acides (concentration d'acide : 3 N ; temps de lixiviation : 3 h).	141
Figure C. 6 Efficacité de lixiviation à différentes concentrations de HNO ₃ (temps de lixiviation : 0,5 h).....	142
Figure C. 7 Efficacité de la lixiviation à différents temps de lixiviation (concentration de l'acide nitrique : 3 N).	143
Figure C. 8 Efficacité d'extraction des ETRs en fonction de la concentration de TOPO.....	145
Figure C. 9 Facteurs de séparation entre les ETRs en fonction de la concentration du TOPO... ..	146
Figure C. 10 Efficacité d'extraction des ETRs en fonction de la concentration de D2EHPA.	148
Figure C. 11 Facteurs de séparation entre les ETR en fonction de la concentration de D2EHPA.	149
Figure C. 12 Spectres ATR–FTIR des membranes : NF270, NF270 2h et NF270 48h.....	150
Figure C. 13 Spectres ATR–FTIR des membranes : NF90, NF90 2h et NF90 48h.....	151
Figure C. 14 Spectres ATR–FTIR des membranes : NP030, NP030 2h et NP030 48h.....	151
Figure C. 15 Spectres ATR–FTIR des membranes : SB90, SB90 2h et SB90 48h.....	152
Figure C. 16 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.....	153
Figure C. 17 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.....	154
Figure C. 18 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.....	154
Figure C. 19 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.....	155
Figure C. 20 Micrographies à force atomique des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.....	158

Sommaire, liste des figures, liste des tableaux et liste des abréviations

Figure C. 21 Micrographies à force atomique des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.	159
Figure C. 22 Micrographies à force atomique des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.	160
Figure C. 23 Micrographies à force atomique des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.	161
Figure C. 24 <i>Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.</i>	162
Figure C. 25 <i>Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.</i>	163
Figure C. 26 <i>Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.</i>	164
Figure C. 27 <i>Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.</i>	165
Figure C. 28 <i>Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.</i>	166
Figure C. 29 <i>Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.</i>	167
Figure C. 30 <i>Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.</i>	168
Figure C. 31 <i>Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.</i>	169
Figure C. 32 Spectres ATR-FTIR des membranes M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA.	171
Figure C. 33 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA.	173
Figure C. 34 <i>Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes M-Topo, M-D2EHPA et M-EDTA.</i>	175
Figure C. 35 <i>Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes M-Topo, M-D2EHPA et M-EDTA.</i>	175
Figure C. 36 Taux de rejection des ETRs par les membranes NF270.	177
Figure C. 37 Taux de rejection des ETRs par les membranes NF90.	177
Figure C. 38 Taux de rejection des ETRs par les membranes NP030.	178
Figure C. 39 Taux de rejection des ETRs par les membranes SB90.	178
Figure C. 40 Taux de rejection des ETRs par toutes les membranes apres 48h de modification.	179
Figure C. 41 Taux de recuperation des ETRs par toutes les trois membranes synthétiques.	181
Figure C. 42 Facteurs de separation entre les ETRs en utilisant les trois membranes.	182

Liste des tableaux

Partie A

Tableau A. 1	<i>Configurations électroniques des ETRs</i>	6
Tableau A. 2	<i>Propriétés physiques des ETRs</i>	8
Tableau A. 3	<i>Valeurs du potentiel Redox des ETRs par rapport à l'ENH</i>	9
Tableau A. 4	<i>Constantes de pKs des sels d'hydroxydes des ETRs trivalents</i>	9
Tableau A. 5	<i>Constantes de pKs des sels d'hydroxydes des ETRs</i>	10
Tableau A. 6	<i>Les principaux dépôts de terres rares exploités</i>	13
Tableau A. 7	<i>Ressources secondaires des ETRs</i>	14
Tableau A. 8	<i>Techniques de lixiviation des aimants permanents</i>	31
Tableau A. 9	<i>Techniques de lixiviation des Batteries NiHM</i>	33
Tableau A. 10	<i>Les solvants utilisés dans l'extraction des ETRs</i>	34
Tableau A. 11	<i>Les réactifs de précipitation utilisés dans l'extraction des ETRs</i>	35
Tableau A. 12	<i>Constantes de stabilité des formations des oxalates des ETRs</i>	35
Tableau A. 13	<i>Comparaison entre les adsorptions physiques et chimiques</i>	37
Tableau A. 14	<i>Les résines échangeuses d'ion utilisées dans l'extraction des ETRs</i>	40
Tableau A. 15	<i>Domaines d'application des procédés membranaires</i>	62

Partie B

Tableau B. 1	<i>Nomenclature des échantillons produits par la société Somiphos (T1-T7)</i>	83
Tableau B. 2	<i>Tableau récapitulatif des HDDs d'ordinateurs de bureau utilisés</i>	85
Tableau B. 3	<i>Tableau récapitulatif des HDDs d'ordinateurs portables utilisés</i>	86
Tableau B. 4	<i>Propriétés des membranes commerciales de nano-filtration (NF) utilisées</i>	94
Tableau B. 5	<i>Propriétés physico-chimiques des polymères utilisés pendant la modification des membranes commerciales de nano-filtration (NF)</i>	95
Tableau B. 6	<i>Les conditions de modification des membranes</i>	97
Tableau B. 7	<i>Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés pendant la synthèse des nouvelles membranes</i>	101
Tableau B. 8	<i>Les conditions d'élaboration des membranes</i>	102
Tableau B. 9	<i>Caractéristiques techniques de la pompe utilisée dans la nano-filtration(NF)</i>	104
Tableau B. 10	<i>Les conditions et les standards utilisés pour les analyses de l'ICP</i>	119

Partie C

<i>Tableau C. 1 Taux de lixiviation des aimants des disques durs d'ordinateur de bureau et portable.</i>	126
<i>Tableau C. 2 Concentration des ETRs (% en masse) contenus dans les aimants des disques durs.</i>	126
<i>Tableau C. 3 Concentration des ETRs contenus dans les produits de résidus miniers.</i>	128
<i>Tableau C. 4 La structure cristalline de l'échantillon T1.</i>	130
<i>Tableau C. 5 Les éléments majeurs de l'échantillon T1 par Fluorescence X.</i>	131
<i>Tableau C. 6 Les éléments mineurs de l'échantillon T1 par fluorescence X.</i>	131
<i>Tableau C. 7 Concentration des ETRs dans l'échantillon T1.</i>	132
<i>Tableau C. 8 Tableau récapitulatif des résultats de test de la micro flottation en utilisant l'oléate de sodium.</i>	133
<i>Tableau C. 9 Taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'Oléate de Sodium.</i>	134
<i>Tableau C. 10 Tableau récapitulatif des résultats du test de la micro flottation en utilisant l'acide alkylhydroxamique.</i>	136
<i>Tableau C. 11 Taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'acide alkylhydroxamique.</i>	138
<i>Tableau C. 12 Tableau récapitulatif des propriétés de mouillage et d'hydrophilie.</i>	156
<i>Tableau C. 13 Tableau récapitulatif des propriétés de mouillage et d'hydrophilie.</i>	174

Liste des abréviations

Abréviation	Nomenclature
AFM	A tomic F orce M icroscopy
ATR-FTIR	A ttenuated T otal R eflection– F ourier T ransform I nfra R ed
BPL	B one P hosphate of L ime
CERAD	C entre d’ E tudes et de R echerches A ppiquées au
D2EHPA	D i-(2 - E thyl H exyl) P hosphoric A cid
Da	D altons
db	D iamètre de B ulles
D _{ETRs}	Le coefficient de distribution
DMAc	D i M ethyl A cetamide
DMSO	D i M éthyl S ulf O xide
EDTA	E thylène D iamine T étra A cétique
E _{extraction}	L'efficacité d'extraction
ETR	E lément de T erre R are
ETR	E lément de T erre R are
ETRs	E léments de T erres R ares
ETRs	E léments de T erres R ares
FCC	F luid C racking C atalyst
FOB	F ree O n B oard
FS _{i/j}	Le facteur de séparation entre deux ETRs i et j
FTIR	F ourier T ransform I nfra R ed
HDD	H ard D isk D rive
HEV	H ybrid E lectric V ehicle
HREE	H eavy R ares E arth E lements
ICP	I nductively C oupled P lasma
ICP-MS	I nductively C oupled P lasma - M ass S pectrometry
ICP-OES	I nductively C oupled P lasma - O ptical E mission S pectroscopy
IPA	I nstallations P ortuaires à A nnaba
IUPAC	I nternational U ion of P ure and A ppied C hemistry
kDa	K ilo D altons
Lecteurs HD	H igh D efinition players
LED	L ight E mitting D iode
LED	L ight E mitting D iode
LREE	L ight R ares E arth E lements
MANAL	G roupe M anadjim E l D jazair
MEA	M embrane E changeuse d’ A nions
MEB	M icroscopie E lectronique à B alayage
MEC	M embrane E changeuse de C ations

Abréviation	Nomenclature
MEI	M embrane E changeuse d' I ons
MF	M icro F iltration
MP	M aximum P eak of molecular weight
MREE	M iddle E léments de T erres R ares
NMP	N - M éthyl-2- P yrrolidone
OES	O ptical E mission S pectroscopy
OI	O smose I nverse
PAN	P oly A crylo N itriles
PC	P oly C arbonates
PDA	P oly D op A mine
PEI	P oly E thylène I mine
PES	P oly E ther S ulfone
PES	P oly E ther S ulfone
ppb	p arts p er b illion
PS	P oly S ulfones
PTM	P ression T rans M embranaire
PVC	P oly V inyl C hloride
PVDF	P oly V inyl D ene F luoride
PVP	P oly V inyl P yrrolidone
REE	R ares E arth E lements
rpm	r evolutions p er m inute
SDD	S olid S tate D rive
SEM	S canning E lectron M icroscopy
Somiphos	S ociété Algérienne des m ines de p hosphate
TIC	T echnologies de l' I nformation et de la C ommunication
TOPO	T ri O ctyl P hosphine O xide
TR	T aux de R étention
Tris	T ris(hydroxyméthyl)aminométhane
UE	U nion E uropéenne
UF	U ltra F iltration
WD-XRF	W avelength D ispersive - X - R ay F luorescence
XRD	X - R ay D iffraction
XRF	X - R ay F luorescenc

Introduction
générale

Introduction générale

Les trois dernières décennies ont caractérisé l'engouement du monde pour une modernisation globale, une digitalisation et une orientation vers la décarbonisation comme objectifs consignés dans les différents rapports des sommets internationaux.

En effet, les changements climatiques et les hausses des températures ainsi que les phénomènes météorologiques intenses sont devenus récurrents, les dégâts causés sont incommensurables engendrant des inégalités dans les ressources naturelles, notamment hydriques. Devant de telles situations, et au vu de l'incrimination des émanations des gaz à effets de serre comme dans les industries pétrochimiques, le transport ou l'énergie, il est devenu urgent de passer à de nouvelles formes énergétiques, plutôt clémentes envers l'environnement. Pour cela, des matériaux possédant des propriétés particulièrement adaptées à la transition énergétique se négocient en haut lieu sur la scène internationale. Mais ces matériaux ne sont pas uniquement utiles pour les questions énergétiques, leur utilisation demeure aussi incontournable, encore aujourd'hui, dans de nombreux domaines tels que l'armement, les satellites, les smartphones et autres supports multimédia, ainsi qu'une pléthore d'applications high-techs.

Ces matériaux tant convoités sont les terres rares, ce groupe des 15+2 éléments constituant les lanthanides auxquels sont ajoutés le scandium et l'yttrium jouissent d'importantes propriétés physico-chimiques et magnétiques rendant leur emploi dans les différents alliages vivement recherchés.

Le principal pourvoyeur des éléments terres rares dans le monde est la Chine, avec ses 90% d'approvisionnement avant 2019 et ses 35% de réserves dans la mine de Bayan obo en Mongolie intérieure, les besoins mondiaux sont assurés par des quotas chèrement négociés. D'autres producteurs sont venus s'ajouter à cette liste notamment en Australie (Mt Weld), aux Etats unis (Mountain Pass), en Russie (Lovozerky), totalisant une dizaine de sites miniers en activité. Parallèlement, d'autres gisements sont en cours de lancement ou début de production dont le Brésil (Serra verde), Tanzanie (Ngualla), Suède (Norra Karr), et plus d'une vingtaine d'autres gisements. Depuis 2020, la part de la production chinoise a reculé jusqu'à atteindre le niveau de 60% de la production mondiale en raison de l'ouverture de nouvelles mines malgré les 110 ktons enregistrés la même année. En dépit de cela, les besoins restent énormes et d'ici 2030, la demande pour des éléments rentrant dans les aimants permanents connaîtra pas moins de 40% de croissance.

Cet aperçu sur l'importance des terres rares a suscité l'éveil des pays dépendant de cette ressource, et incité les industriels, à travers les recherches scientifiques, à la prospection de nouvelles alternatives soit dans le remplacement ou le bypass des terres rares par d'autres éléments existants ou soit par la recherche dans les produits secondaires.

Les produits secondaires susceptibles de fournir des terres rares sont des matériaux les contenant arrivés en fin de vie nécessitant recyclage ou bien des stériles, ou rejets miniers comportant des teneurs pouvant être concentrées.

Les ordinateurs et les smartphones contiennent des quantités pouvant approvisionner des industries en situation de rupture de la matière première, tandis que les produits secondaires miniers sont le fruit de la valorisation des rejets liquides ou solides contenant les terres rares.

Notre travail de thèse qui s'inscrit dans cette démarche, consiste à faire valoir le potentiel existant dans l'industrie minière des phosphates générant des rejets pouvant contenir des terres rares légères et des terres rares lourdes. Ceci a été possible grâce d'abord à des études bibliographiques antérieures qui ont mis en relief les probabilités d'association des terres rares avec les groupements phosphocarbonylés et leurs insertions par des substitutions atomiques avec les ions calcium dans les structures d'hydroxyapatite. Des analyses préliminaires ont mis en évidence la présence des terres rares et ont confirmé nos hypothèses.

Nous nous sommes donc orientés vers les terres rares lourdes et ce au regard de leur importance capitale dans des industries de hautes technicités et en raison de leur cout exorbitant dans les transactions marchandes.

La plupart des exploitations minières sont classés dans la catégorie des industries polluantes au vu des déchets générés dans les opérations de lixiviations et d'extraction des espèces à partir de la gangue après broyage et criblage. Les technologies membranaires proposent des solutions de séparation propres employant un minimum de réactifs chimiques et offrent de meilleures sélectivités et de très bons rendements. Ces ultimes traitements peuvent compléter les lixiviations et les extractions liquides/liquides par des ligands spécifiques.

Des membranes de nanofiltration constituées de matériaux polymériques polysulfone et polyamide ont également été dans le menu de nos recherches. Leur synthèse au laboratoire, leur caractérisation puis applications ont été réalisées.

Les principales applications ont été orientées vers les rejets miniers obtenus de la mine de Djebel Onk située dans le sud de la wilaya de Tébessa à l'extrême Est du pays. Cette mine qui produit plus d'un million de tonne par an de P_2O_5 grade 30% dans l'usine de Somiphos, rejette de grandes quantités qui n'ont certes aucune valeur marchande en termes de produits phosphatés mais qui peuvent renfermer d'autres substances à valeur ajoutée, une fois concentrées.

Outre l'introduction et la conclusion, notre thèse est présentée, sous forme de trois parties, contenant chacune deux ou trois chapitres comme suit :

Une première partie qui met le point sur la situation actuelle ainsi que l'état de l'art sur l'ensemble des éléments constituant l'objet de la thèse : Les terres rares, les phosphates, les membranes.

La deuxième partie décrit la partie expérimentale relative à la présentation des outils et équipements ayant servi à la réalisation des expérimentations et aux caractérisations, notamment des membranes et des échantillons traités puis analysés.

La troisième et dernière partie contient tous les résultats obtenus et leurs interprétations en terme d'abord de la caractérisation du rejet minier, de la caractérisation des films membranaires synthétisés ou modifiés, ensuite des analyses des concentrations ou des coefficients de partage des éléments terres rares traités grâce aux essais de lixiviations, d'extractions liquides/liquides ou de filtrations membranaires.

Les références bibliographiques sont données à la fin de chaque partie.

Partie A :

Synthèse

bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur

les éléments

de terres rares

et leurs domaines

d'utilisation

A. Synthèse bibliographique

Cette partie consiste à mettre la lumière sur les constituants principaux de cette étude et donner l'état de l'art sur les avancées enregistrées dans leurs différentes filières. Il s'agira de donner les propriétés physiques et chimiques des éléments de terres rares et de discuter les conditions de leurs découvertes et les différentes applications qui ont émergé au cours des dernières années ciblant de nombreux secteurs stratégiques liés à l'énergie renouvelable, aux TIC, et au transport.

La découverte de ces substances n'a pas été sans conséquences sur l'épanouissement des outils technologiques du quotidien. Ils se sont avérés comme indispensables à la fulgurante ascension des moyens de communication (smartphone, LED, batteries, ...).

Aussi, les technologies d'extraction et de séparation doivent attirer l'attention de l'utilisateur de par leur importance dans l'approvisionnement permanent à l'ère de la raréfaction de la ressource et la criticité de la disponibilité au vu des besoins grandissants.

Outre les technologies classiques se basant sur les méthodes physiques, telles que les techniques de flottation, de séparation magnétique ou de lixiviations, les technologies membranaires propres constituent de sérieuses alternatives en raison des avantages qu'elles offrent en termes de protection de l'environnement et de réduction de l'utilisation de réactifs chimiques nocifs.

Chapitre I. Généralités sur les ETRs et leurs domaines d'utilisation

A.I.1 Généralités sur les éléments de terres rares (ETRs)

A.I.1.1 Définitions

Métaux rares, stratégiques, critiques ou tout simplement les terres rares plusieurs nomenclatures des éléments de terres rares (ETRs) cohabitent. Ils se composent du scandium (Sc), de l'yttrium (Y) et de quinze lanthanides du tableau périodique dont les numéros atomiques sont compris entre 57 et 71 [1]. (*Figure A. 1*)

The diagram shows the periodic table with rare earth elements (REEs) highlighted. A legend at the top identifies three categories:

- Éléments des Terres Rares Lourds (ETRs lourds)**: Represented by a blue box.
- Éléments des Terres Rares Moyens (ETRs moyens)**: Represented by a green box.
- Éléments des Terres Rares Légers (ETRs légers)**: Represented by a red box.

The periodic table shows Scandium (Sc) and Yttrium (Y) in the d-block. The f-block is shown below, with elements La through Lu. The f-block is divided into three groups:

- Légers** (Light REEs): La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm.
- Moyens Lourds** (Intermediate REEs): Eu, Gd, Tb, Dy.
- Lourds** (Heavy REEs): Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Below the f-block, the full names of the elements are listed:

La Lanthanum **Ce** Cerium **Pr** Praseodymium **Nd** Neodymium **Pm** Promethium
Sm Samarium **Eu** Europium **Gd** Gadolinium **Tb** Terbium **Dy** Dysprosium
Ho Holmium **Er** Erbium **Tm** Thulium **Yb** Ytterbium **Lu** Lutetium

Figure A. 1 Les éléments des terres rares dans le tableau périodique et leurs classifications.

Ils sont généralement classés en ETR légers (aussi appelées terres cériques ; numéros atomiques de 57 à 62) comprenant le lanthane (La), le cérium (Ce), le praséodyme (Pr), le néodyme (Nd), le prométhium (Pm) et le samarium (Sm) ; et en ETR lourds (aussi appelées terres yttriques ; numéros atomiques de 63 à 71 + 39), notamment l'euporium (Eu), le gadolinium (Gd), le terbium (Tb), le dysprosium (Dy), l'holmium (Ho), l'erbium (Er), le thulium (Tm), l'ytterbium (Yb), le lutécium (Lu) et l'yttrium (Y). Dans certains cas, une troisième classification est également ajoutée aux ETR légers (LREE) et ETR lourds (HREE): les éléments des terres rares moyens ou intermédiaires (ETRs moyens (MREE)) de l'euporium (Eu) jusqu'au le dysprosium (Dy) [2]. (Voir **Figure A. 1**)

Les deux groupes de terres rares lourdes et légères diffèrent fondamentalement entre eux par leur configuration électronique (**Tableau A. 1**), en effet les ETR légers n'ont pas d'électrons appariés contrairement aux ETR lourds [3].

Tableau A. 1 Configurations électroniques des ETRs [3]

Elément	Configuration électronique
21Sc	[Ar] 3d ¹ 4s ²
39Y	[Kr] 4d ¹ 5s ²
57La	[Xe] 5d ¹ 6s ²
58Ce	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
59Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²
60Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
61Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
62Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
63Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
64Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
65Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
66Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
67Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
68Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²
69Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
70Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
71Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

Tel que : [Ar] = 18, [Kr] = 36 et [Xe] = 54

Parmi les 17 terres rares, les 5 éléments suivants : le néodyme (Nd), l'euprium (Eu), le dysprosium (Dy), le terbium (Tb) et l'yttrium (Y), ont été ciblés comme les plus critiques par le département américain de l'énergie pour leurs utilisations dans des applications industrielles [4].

Le scandium (₂₁Sc) et l'yttrium (₃₉Y) ne sont pas des lanthanides, ce sont des métaux de transition du groupe IIIA avec le numéro atomique 21 et 39 successivement. Ils sont généralement inclus avec les ETRs car ils se trouvent à l'état naturel dans les mêmes minéraux et ils ont des propriétés chimiques très semblables.

Actuellement, la production mondiale des ETRs est dominée par la Chine (plus de 80 %) avec (37 %) des réserves mondiales d'ETRs [5]. La demande en ETRs a quasiment triplé en 25 ans, car ils s'avèrent être des constituants essentiels dans des technologies émergentes. Ainsi, la demande pour les ETRs utilisés en électronique de pointe et dans le domaine de l'énergie renouvelable est passée de 136 100 tonnes en 2010, 210 000 tonnes en 2015 à 230 000 tonnes en 2019 [6,7].

A.I.1.2 Propriétés physico-chimiques des terres rares

Les ETRs sont placés dans le 3ème groupe III_B du tableau périodique, ils possèdent des propriétés chimiques très intéressantes leur conférant des applications dans divers domaines technologiques. La majorité des ETRs ont une apparence blanc argenté ou gris argenté, à l'exception de praséodyme (Pr) et de néodyme (Nd) qui sont de couleur jaune pâle. On distingue dans ce qui suit, les propriétés physiques inhérentes à ces éléments et les propriétés chimiques relatives à leurs réactivités particulières.

A.I.1.2.1 Propriétés physiques

Hormis le cerium (Ce), l'euporium (Eu) et l'ytterbium (Y), qui ont des points de fusion relativement bas, la plupart des autres ETRs, dont les lanthanides particulièrement, ont des points de fusions augmentant avec leurs numéros atomiques. A chaque catégorie d'ETRs, il existe alors un élément ne respectant pas la tendance générale. Par contre, l'évolution des points d'ébullition avec les numéros atomiques ne semble pas donnée une allure homogène. Ces données influencent substantiellement les méthodes de préparations et de purification, notamment par l'utilisation d'agents réducteurs tels que les chlorures ou les fluorures (plus coûteux). D'après Gschneidner et Daane (1988) [8], la variation du point de fusion est attribuable à l'hybridation des orbitales 4f et 6s5d. D'autres critères peuvent rentrer en jeu, comme par exemple la densité.

Concernant la densité, la totalité des lanthanides est caractérisée par des valeurs supérieures à 5g/cm³. Le gadolinium (Gd) et le terbium (Tb) jouissent de résistivités nettement plus élevées que celles de l'ensemble des ETRs. C'est ainsi qu'on peut remarquer par exemple, que l'ytterbium (Yb) est l'élément le plus conducteur de la série, tandis que le gadolinium (Gd) est relativement le moins conducteur des terres rares. Les propriétés physiques des ETRs sont récapitulées dans le **Tableau A. 2** [9,10].

Tableau A. 2 Propriétés physiques des ETRs [9,10].

Elément	Densité (g/cm³)	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Résistivité (25 °C) (10⁴Ω cm)
Sc	2,985	1538	2730	066
Y	4,472	1502	2630	053
La	6,166	0920	3470	057
Ce	6,773	0793	3468	075
Pr	6,475	0935	3017	068
Nd	7,003	1024	3210	064
Pm	6.260	1042	3000	075
Sm	7,536	1072	1670	092
Eu	5,245	0826	1430	081
Gd	7,886	1312	2800	134
Tb	8,253	1356	2480	116
Dy	8,559	1407	2330	091
Ho	8,780	1461	2490	094
Er	9,054	1497	2420	086
Tm	9,318	1545	1720	090
Yb	6,972	0824	1320	028
Lu	9,840	1652	3330	068

A.I.1.2.2 Propriétés chimiques

➤ Comportement des ETRs dans le milieu aqueux

Dans les solutions aqueuses, les terres rares sont de bons réducteurs, ils libèrent facilement leurs électrons pour adopter des configurations d'ions trivalents. Cependant, certains ETRs sont plutôt stabilisés à des degrés soit supérieurs (IV) ou inférieur (II). Ci-dessous **Tableau A. 3**, les valeurs du potentiel Redox par rapport à l'ENH [11].

Les éléments à degrés d'oxydations variables tels que (Ce³⁺, Ce⁴⁺), (Pr³⁺, Pr⁴⁺), (Tb³⁺, Tb⁴⁺), (Sm²⁺, Sm³⁺), (Eu²⁺, Eu³⁺), (Yb²⁺, Yb³⁺) ...etc., offrent des possibilités de séparations par réactivités oxydoréduction en présence d'agents oxydants ou réducteurs préalablement choisis en fonction de leurs potentiels en milieu aqueux.

Tableau A. 3 Valeurs du potentiel Redox des ETRs par rapport à l'ENH [11].

Potentiel redox en volt / ENH				
Élément	IV → III	III → II	III → 0	II → 0
Sc	/	/	-2,077	/
Y	/	/	-2,372	/
La	/	/	-2,379	/
Ce	1,720	/	-2,336	/
Pr	3,200	-3,100	-2,353	-2,000
Nd	/	-2,700	-2,323	-2,100
Pm		-2,600	-2,300	-2,200
Sm	/	-1,550	-2,304	-2,680
Eu	/	-0,360	-1,991	-2,812
Gd	/	/	-2,279	/
Tb	3,100	/	-2,280	/
Dy	/	-2,600	-2,295	-2,200
Ho	/	-2,800	-2,330	-2,100
Er	/	-2,300	-2,331	-2,000
Tm	/	-2,200	-2,319	-2,400
Yb	/	-1,050	-2,190	-2,760
Lu	/	/	-2,280	/

➤ **Formation des complexes**

Les complexants des terres rares sont de type organique ou inorganique. Les premiers sont généralement de structures carboxyliques (EDTA, acide oxalique, acide malique, etc...), quant aux autres, ils sont de nature à former des macro-ions positifs.

➤ **Formation des sels insolubles**

Le **Tableau A. 4** suivant récapitule les valeurs des constantes du produit de solubilité (pKs) des sels d'hydroxydes de terres rares trivalents [12,13].

Tableau A. 4 Constantes de pKs des sels d'hydroxydes des ETRs trivalents [12,13].

Ln(OH) ₃ (s)	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
pKs	26,3	23,2	20,7	21,2	21,5	23,1	24,5	25,4	25,6
Ln(OH) ₃ (s)	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
pKs	25,7	25,5	25,6	25,9	24,9	27,0	25,0	26,1	

Dans le cas des autres degrés d'oxydation, les sels sont nettement moins solubles, comme illustré dans le *Tableau A. 5* [13].

Tableau A. 5 Constantes de pKs des sels d'hydroxydes des ETRs [13].

Sel	Ce(OH) ₄	Pr(OH) ₂	Sm(OH) ₂	Yb(OH) ₂
pKs	54,8	80,7	47,2	38,3

A.I.2 Découvertes des ETRs

A.I.2.1 Chronologie des événements historiques

En 1787, Karl Arrhénius fut le premier qui a découvert les éléments de terres rares en Suède, suite à la collecte d'un minéral inconnu près de la ville d'Ytterby, nommé plus tard Ytterbite. L'élément Ytterbium contenu dans ce minéral n'a été séparé qu'en 1794 par le finlandais Johan Gadolin [14,15]. Bien plus tard, en 1907, dans ce même minéral, d'autres éléments ont été identifiés et avaient des propriétés physiques et chimiques similaires [14].

Entre temps, le chimiste et métallurgiste suédois Carl Mosander a réussi, grâce aux nouvelles techniques de séparation, d'isoler le cérium métallique en 1827. La production a atteint un niveau commercial depuis 1880 à partir du minerai Monazite les contenant. Ce n'est que dans les années 1950 que l'utilisation des éléments terres rares a commencé à prendre les formes que nous connaissons aujourd'hui à travers les emplois individuels [16].

A.I.2.2 Abondance des ETRs dans l'écorce terrestre

Sur les 83 éléments les plus présents dans la croûte terrestre qu'elle contient des éléments dont le numéro atomique va de 1 à 92, mais neuf d'entre eux (Tc, Pm, Po, At, Rn, Fr, Ra, Ac, Pa) sont très instables et n'ont pas d'existence pérenne depuis la formation de la terre. Ils n'existent que fugitivement dans le processus de désintégration radioactive du thorium ou de l'uranium.

Pour les ETRs, le cérium (Ce) est le 25^{ème} élément le plus abondant et le thulium (Tm) est classé en dernier le 62^{ème}. Sachant que les 24 éléments les plus abondants qui sont classés juste avant le cérium représentent ensemble 99,95% de la croûte terrestre.

En effet, les lanthanides de numéro atomique pair sont toujours plus abondants que les lanthanides voisins de numéro atomique impair, ce qui est clairement illustré par la *Figure A. 2*. [17].

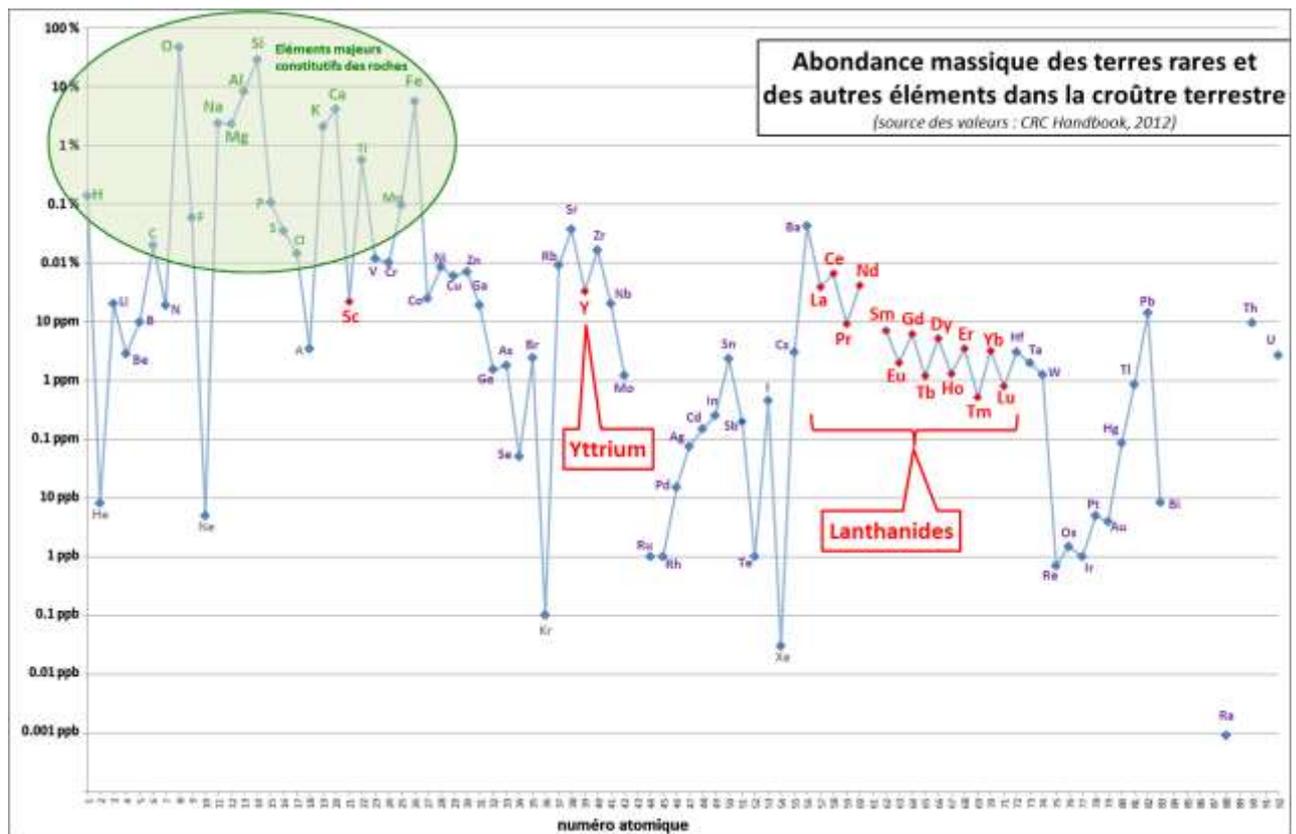


Figure A. 2 Abondance comparative entre les ETRs et les autres éléments [17].

A.I.2.3 Principales ressources de terres rares

A.I.2.3.1 Minerais de terres rares

- **Bastnaésites**

C'est un minéral qui renferme environ 70% de terres rares sous forme fluorocarboné, on y trouve principalement les éléments Ce, La, Pr et Nd [18,19]. La bastnaésite est un minéral sélectif de type cérium, mais en raison de l'interchangeabilité des lanthanides, ce type de classification n'étant pas considérée comme absolue [20]. Au cours des 5 dernières décennies, la bastnaésite a surclassé la monazite et a été la source principale des terres rares [21]. Ceci n'a été possible qu'après la découverte et l'exploitation de la mine de Bayan Obo en Chine considérée depuis comme la plus grande mine de ces éléments conjointement à celle de Mountain Pass en Californie [18]. Il est important de souligner que la mine de Bayan Obo était à l'origine exploitée pour la production de fer depuis 1927 où des réserves de plus de 1,5 milliards de tonnes ont été estimées [22]. Cette désormais ressource en terre rare est donc constituée de résidus du traitement du minerais de fer [23].

- **Monazites**

L'autre minéral le plus riche en terre rare est la monazite qui renferme entre 35 et 70% sous forme de phosphate dont les plus abondants sont Ce, La, Pr et Nd. Par contre, un taux de 4 à 12% en poids de thorium est relevé tout comme l'uranium en quantité moindre, sauf dans certains cas où des teneurs atteignant les 14% en poids ont été signalées [24]. Ce minéral est présent partout dans le monde notamment dans les sables des plages, et on en trouve également dans le gisement de Bayan Obo [18]. En raison de sa densité élevée et supérieure à 5, les techniques de séparation par gravité sont adoptées du fait que les minéraux typique de la gangue dans les dépôts ont des densités plus faibles qui avoisinent 3,5. A ce type de minéraux, on associe souvent une seconde étape gravitaire, suivie par la séparation magnétique puis par des étapes de séparation électrostatique ou de flottation [25–27].

- **Xénotimes**

Le troisième minéral est aussi un phosphate d'yttrium dont la teneur en oxyde de terre rare a atteint les 67%, il contient également les éléments Ce, La, Pr et Nd mais nettement moins concentrés que dans les deux premiers minéraux. (< 8,4 %) [18]. Les deux minéraux Monazite et Xénotime se trouvent aussi souvent associés dans les proportions qui peuvent atteindre 95-5% respectivement [18,25,28]. Elle constitue la principale ressource en terres rares lourdes en plus celle des argiles adsorbante de chine [27]. La voie de traitement des deux minerais phosphatés monazite et xenotime sont similaires, la deuxième est souvent issue comme sous-produit du traitement de la première. [25].

- **Argiles des ETRs**

L'argile adsorbante de terres rares est aussi considérée comme ressource importante de ces éléments. Elle a été découverte en 1967 pour la première fois dans la province chinoise de Jiangxi. Dans ce type de matériaux les terres rares restent sous formes ioniques suivant un mécanisme d'échange d'ions avec les groupements de surface. Les teneurs sont faibles et varient entre 0,05 et 0,3% dont 60% sont des terres rares lourdes [28].

A.I.2.3.2 Gisements des ETRs

- **Ressources primaires**

Les minerais contenant des éléments de terres rares sont classés en différents groupes en fonction de leur teneur. Les bastnaésites, les monazites et les xénotimes sont les trois minéraux de terres rares fréquemment les plus extraits voir la *Figure A. 3* et le *Tableau A. 6* [29].



Bastnaésites

Monazites

Xénotimes

Figure A. 3 Les principaux minéraux de terres rares.

Le **Tableau A. 6** énumère les principaux gisements de terres rares dans le monde actuellement.

Tableau A. 6 Les principaux dépôts de terres rares exploités.

Minéral	Formule	Contenu (%)
Bastnaésite	$(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$	70 à 74
Monazites	$(\text{Ce},\text{La},\text{Nd},\text{Th})\text{PO}$	35 à 71
Xénotimes	YPO_4	52 à 67

- **Ressources secondaires : recyclage des terres rares**

La Chine produit actuellement plus de 90 % des terres rares à l'échelle mondiale. En raison d'un contrôle du quota d'exportation, le reste du monde est confronté à un risque d'approvisionnement en terres rares. En l'absence de ressources primaires sur leur territoire, de nombreux pays devront compter sur des ressources secondaires basées notamment sur le recyclage des terres rares des déchets de pré-consommation, des résidus industriels et des produits en fin de vie contenant des terres rares.

Dans des régions telles que l'Union Européenne (UE), les déchets électroniques pourraient théoriquement couvrir une part importante de la demande en terres rares. Des actions sont mises en place pour les principales applications des ETRs présentées dans le **Tableau A. 7** [30].

Tableau A. 7 Ressources secondaires des ETRs [30].

Matières utilisables	ETRs	Références
Aimants copeaux et aimants rejetés	Nd, Dy, Tb, Pr	[31]
Automobiles, Téléphone mobiles	Nd, Dy, Tb, Pr	[32]
Batteries (NiMH)	Ce, La, Nd, Pr, Y	[33]
Lampes fluorescente	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	[34]
LCD, écran plasma	Eu, Tb, Y (Ce, Gd, La)	[35]
Résidus industriels (boues rouges, phosphogypses)	Toutes les ETRs	[30,36]

- **Répartition géologique des terres rares à l'échelle mondiale**

En raison de contraction des lanthanides, l'yttrium qui est trivalent, il a des dimensions similaires à celles du dysprosium ionique et les objets environnants. En raison de la diminution progressive de la taille avec l'augmentation ionique des numéros atomiques, les terres rares ont toujours été difficiles à séparer, même dans les éons temps géologiques. La séparation géochimique des lanthanides ne se limite pas à une séparation nette entre les terres rares légères et plus lourdes. Cette fracture géochimique se reflète dans les deux premières terres rares qui ont été découvertes, l'yttrium en 1794 et le cérium en 1803. Le minéral trouvé à l'origine contenait un mélange entier d'autres terres rares associées.

Les minéraux de terres rares sont généralement constitués en fonction de la taille qui est optimale pour le réseau structurel. Ainsi, parmi les terres rares anhydres du phosphate on a la xénotime. Elle intègre l'yttrium et les terres rares lourdes, alors que la monazite incorpore en préférence le cérium et les terres rares légères. La petite taille des terres rares lourdes leur confèrent une plus grande solubilité dans les minéraux qui composent les roches de manteau, alors qu'ils ont un enrichissement plus faible en la croûte terrestre (Par rapport aux terres rares légères). Cela a des conséquences économiques : grands gisements de minéraux de terres rares légères sont connus et bien exploités, tandis que ceux des terres rares lourdes ont tendance à être plus rares, plus petits et moins concentrés.

La plupart des offres actuelles d'yttrium proviennent des dépôts d'argiles de la Chine du Sud. Certaines de ces argiles fournissent des concentrés contenant environ 65% de l'oxyde d'yttrium, avec les terres rares lourdes présentées dans les rapports qui reflètent la règle Oddo-Harkins : similitude dans les répartitions des terres rares de numéro atomique impair entre eux et pair avec des écarts de moins de 1%. Ces similitudes sont confirmées dans les minerais xénotime ou gadolinite [37].

Parmi les minéraux qui contiennent l'yttrium et les terres rares lourdes sont la gadolinite, xénotime, samarskite, euxenite, fergusonite, ittroantalite, ittrotungstite, ittrofluorite, thalenite, ittrialite. De petites quantités sont également présentes dans le zircon. Les dépôts d'uranium à Ontario ayant parfois produit l'yttrium comme sous-produit. Parmi les minéraux qui contiennent le cérium (Ce) et les éléments de terres rares légers sont la bastnasite, monazite, allanite, loparite, ancilite, parisite, lantanite, chevkinite, cerite, stillwellite, britholite, fluocerite- et cerianite. Pendant des années, la monazite (sables marins Brésil, Inde ou Australie, roches de l'Afrique du Sud), la bastnasite (De Mountain Pass, en Californie, ou de nombreux endroits en Chine), et la loparite (péninsule de Kola, en Russie), ont été les principales sources de cérium et les terres rares légères [38]. (voir la *Figure A. 4* [39]).

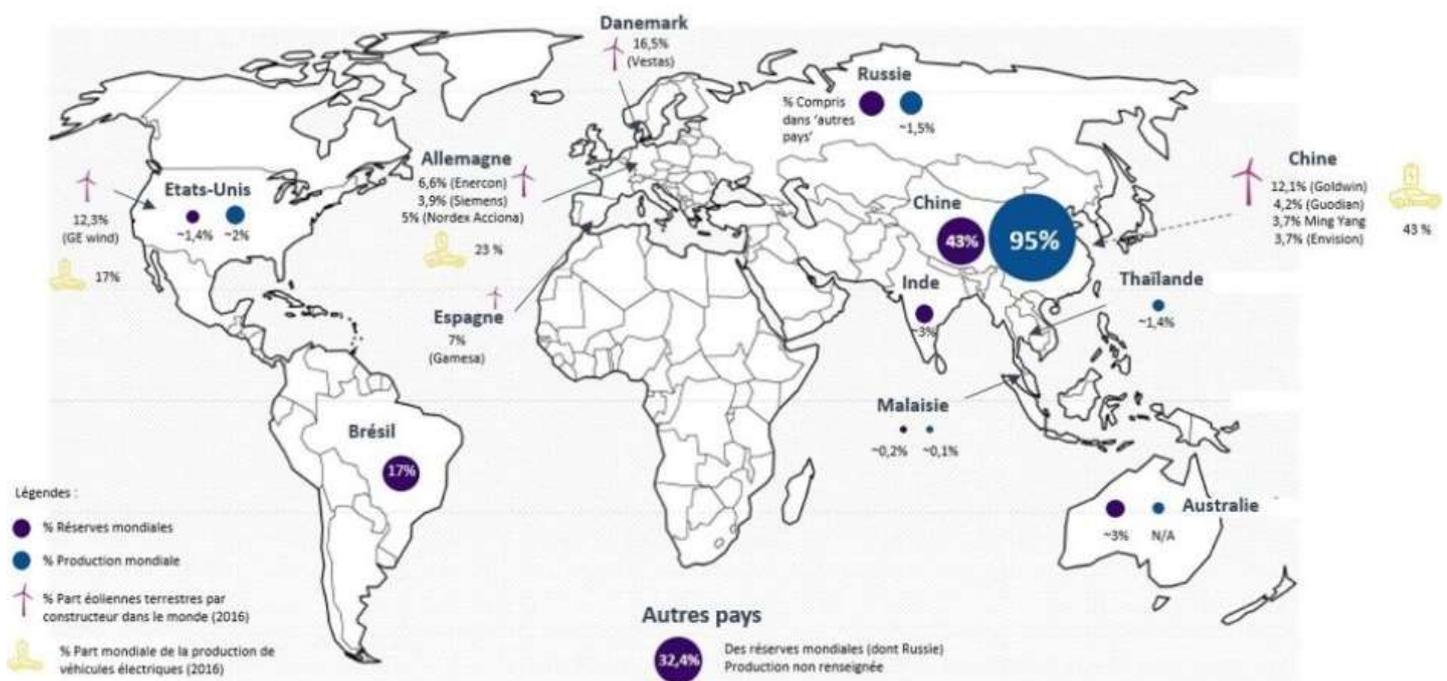


Figure A. 4 Cartographie des ETRs [39].

A.I.3 Domaines d'utilisation des terres rares

Les ETRs sont des matières premières essentielles pour un large éventail d'applications dans les domaines civils et militaires en raison de leurs propriétés physiques et chimiques. Ils sont de plus en plus utilisés dans le secteur de la haute technologie car ils jouent un rôle crucial dans le développement de matériaux intelligents haut de gamme [40–42], notamment la métallurgie (affinage et alliage des métaux), les catalyseurs dans l'industrie automobile et pétrochimique, la coloration du verre/de la céramique, les phosphores (LED, lampes fluorescentes compactes, écrans plats), les lasers, les batteries solides rechargeables (Ni-MH), les fibres optiques et autres.

En outre, les ETRs sont des éléments essentiels dans les technologies émergentes telles que les piles à combustible à l'état solide, les supraconducteurs, le refroidissement magnétique, le stockage de l'hydrogène et les aimants permanents à haute performance.

Ces derniers sont essentiels dans une variété d'applications de haute technologie allant des éoliennes et des voitures hybrides aux lecteurs HD et aux haut-parleurs et microphones des téléphones portables [43,44].

La consommation dans ces domaines représente environ 85 % de la consommation totale des ETRs. Ils peuvent être sous forme d'un mélange de métaux, d'oxydes ou de sels. Pour ces applications, ils doivent souvent être sous forme d'oxydes de haute pureté [45]. Parallèlement, l'Union européenne importe plus de 90 % de ses besoins en ETRs [46].

En effet, elles sont utilisées dans un bon nombre d'objets de notre quotidien, comme les téléphones, les téléviseurs portables, à écran plat ou même les billets de banque. On les retrouve également dans certains procédés de fabrication industriels et dans les technologies vertes.

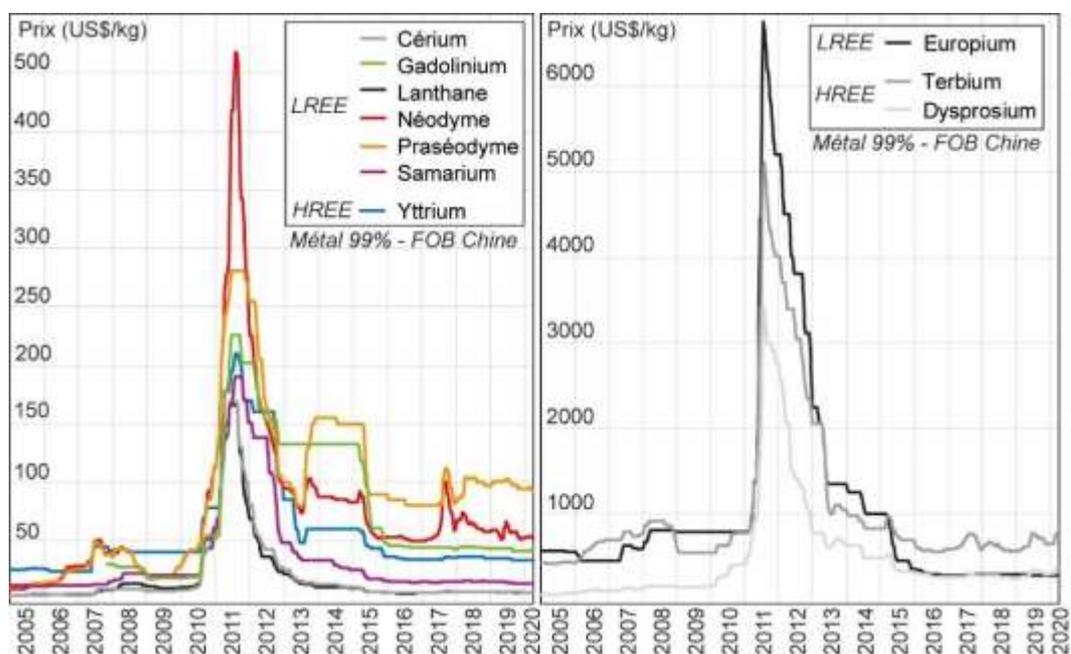
A l'échelle mondiale, la demande pour les aimants permanents à base de terres rares représente la plus importante proportion de la valeur totale à hauteur de 53% des parts de marché et entre 20 et 23% en tonnage. Cette demande pour les aimants permanents est en croissance depuis la fin des années 1990 à l'exception de la période 2009 – 2012, pour les années à venir, le rythme de croissance de cet usage va évoluer de plus de 7% par an [17,47].

En deuxième position dans le classement des utilisations des terres rares, on trouve les poudres de polissage qui représentent près de 15% de consommation en ETRs, en valeur marchande ce taux est de l'ordre de 5% car ce sont les ETRs les moins chers qui sont le plus employées pour ces applications. Les produits finis sont les écrans plats des téléviseurs, les écrans des ordinateurs portables, les smartphones, tablettes, ...etc. Ces produits sont en nette progression ces dernières années.

La catalyse vient ensuite comme l'une des plus grandes activités de consommation des terres rares après les aimants permanents et les poudres de polissage. Cette catalyse pour le craquage du pétrole lourd en lit fluidisé (Fluid Cracking Catalyst, FCC) arrive à consommer jusqu'à pas moins de 13% des terres rares principalement le lanthane. Le Cerium est surtout utilisé dans les pots catalytiques des véhicules avec environs aussi près de 13% en tonnage de cet élément. Dans le secteur de l'automobile, les pots catalytiques sont constitués de chambres en céramiques monolithique sous forme de nid d'abeille où le tapissage est formé d'alumine et d'oxyde de cerium revêtus de microparticules de métaux précieux (Pt, Pd, Rh).

A.I.4 Evolution des prix des ETR lourds et des ETR légers

Une grande disparité existe entre les prix des ETR légers (LREE), très abondants, et les ETR lourds (HREE), réservés à des applications d'intérêt du fait de leur rareté. Ces prix s'échelonnent ainsi du simple au centuple ou davantage selon les éléments (*Figure A. 5*).



Ces prix ont aussi fortement varié dans le temps, avec des prix multipliés par plusieurs dizaines entre 2002 – 2003 et un pic en juillet 2011, avant une forte baisse, puis un nouvel équilibre relatif après 2015. La très forte flambée des prix de toutes les ETRs a été amorcée au début de 2010, amplifiée à partir de février 2011, et ayant atteint son paroxysme à la mi-juillet 2011. Le métal dysprosium avait atteint le 14 juillet 2011 la valeur de 3410 US\$/kg, c'est-à-dire une augmentation d'un facteur de plus de 100 fois son prix moyen des années 2002-2003 (32,1 US\$/kg), soit une augmentation de 1000 %, représentant un record jamais atteint par aucune des matières premières.

Les deux facteurs principaux ayant marqué la conjoncture de l'explosion des prix en 2010-2011 sont :

- La décision d'une forte réduction des quotas chinois à l'exportation (passés d'environ 60 kt en 2006-2007 à 57 kt en 2008, 50 kt en 2009 puis 30 kt/an à partir de 2010).
- L'augmentation de la demande (après une chute marquée en 2009 dans un contexte de morosité économique d'après-crise) et de l'anticipation d'une poursuite de cette augmentation, plus particulièrement pour les aimants permanents (poussée en faveur des énergies renouvelables, dont les éoliennes ; prémices d'un décollage significatif de la part du marché des véhicules électriques, etc.), et les luminophores (généralisation du remplacement des ampoules à incandescence par des ampoules fluo-compactes).

L'origine de la flambée des prix des terres rares et d'une manière spectaculaire remonte à l'incident des îles Senkaku/Diaoyu en septembre 2010 ayant opposé la Chine et le Japon, suite à cela, la Chine avait décrété une restriction sur les exportations de ETRs vers le Japon le mois d'après. La menace de la déstabilisation des approvisionnements est devenue réalité que le monde a subi tout en accentuant les spéculations dues aux achats pour les stockages. La hausse des prix avait atteint des niveaux démesurés l'année 2011 puis a débuté une période de chute et de stabilisation à la suite des mesures coercitives contre le système des quotas imposés par la Chine. Cette décroissance a permis aujourd'hui d'avoir des niveaux de prix acceptables et favorables à la mise en place des investissements prévisionnels (*Figure A. 5*).

Après des remontées ponctuelles en 2014 et 2017 liés à des déséquilibres offre-demande et certains effets d'annonces [49], les prix des différents ETRs sont restés à des niveaux quasi inchangés jusqu'en 2021. Elles sont exprimées généralement sous forme « métal 99% FOB Chine (FOB : free on board = sans transport) », et ont été maintenus à des niveaux quasi constants entre 2018 et 2020 (avant pandémie covid). Le prix du Terbium, l'une des plus chères des ETRs, s'établissait aux alentours de 600 \$/kg, tandis que le Dy s'échangeait à 250 \$/kg en moyenne. Enfin, les prix des deux éléments les plus demandés pour les aimants permanents Nd et Pr sont aujourd'hui stabilisés respectivement à 55 \$/kg et 100 \$/kg.

L'impact de la crise mondiale de la pandémie n'a pas été sans conséquence sur le marché des terres rares en Chine. Si 70 à 80 % des capacités de transformation de terres rares ont subi des interruptions temporaires en janvier et février 2020 liées au confinement (en particulier les capacités de traitement des ETR lourds dans les régions du Sud, des provinces du Jiangxi et du

Guangdong, plus proches de la ville de Wuhan) ; la plupart d'entre elles ne fonctionnaient déjà pas à pleine capacité, ou concernaient des sites illégaux ou obsolètes. Ce sont donc les surcapacités du pays dans la production de terres rares qui ont limité l'impact de la crise sanitaire sur la filière. Seuls le dysprosium et le terbium, ETR lourds impliqués pour les aimants permanents NdFeB de haute performance (dans des conditions de température supérieure à 200 °C) ont connu une hausse de prix significative entre janvier et mars 2020 : respectivement de 15,5 % pour le terbium métal (762 \$/kg) et 20 % pour le dysprosium métal (372 \$/kg), traduisant davantage la baisse des stocks disponibles qu'une tendance de fond.

L'augmentation de la demande liée au décollage des ventes de véhicules électriques et des énergies renouvelables, face à des limitations des capacités de production chinoises (**Figure A. 6**), pourrait conduire à une nouvelle hausse des prix d'ici 2025. En raison de l'essor grandissant et du climat favorable à l'épanouissement des marchés liés aux véhicules électriques ainsi qu'aux éoliennes offshore, la demande en éléments terres rares progresse en moyenne entre 8 et 10% par an. Ces prévisions annoncent un besoin qui pourrait facilement doubler d'ici une dizaine d'années à l'horizon 2030.

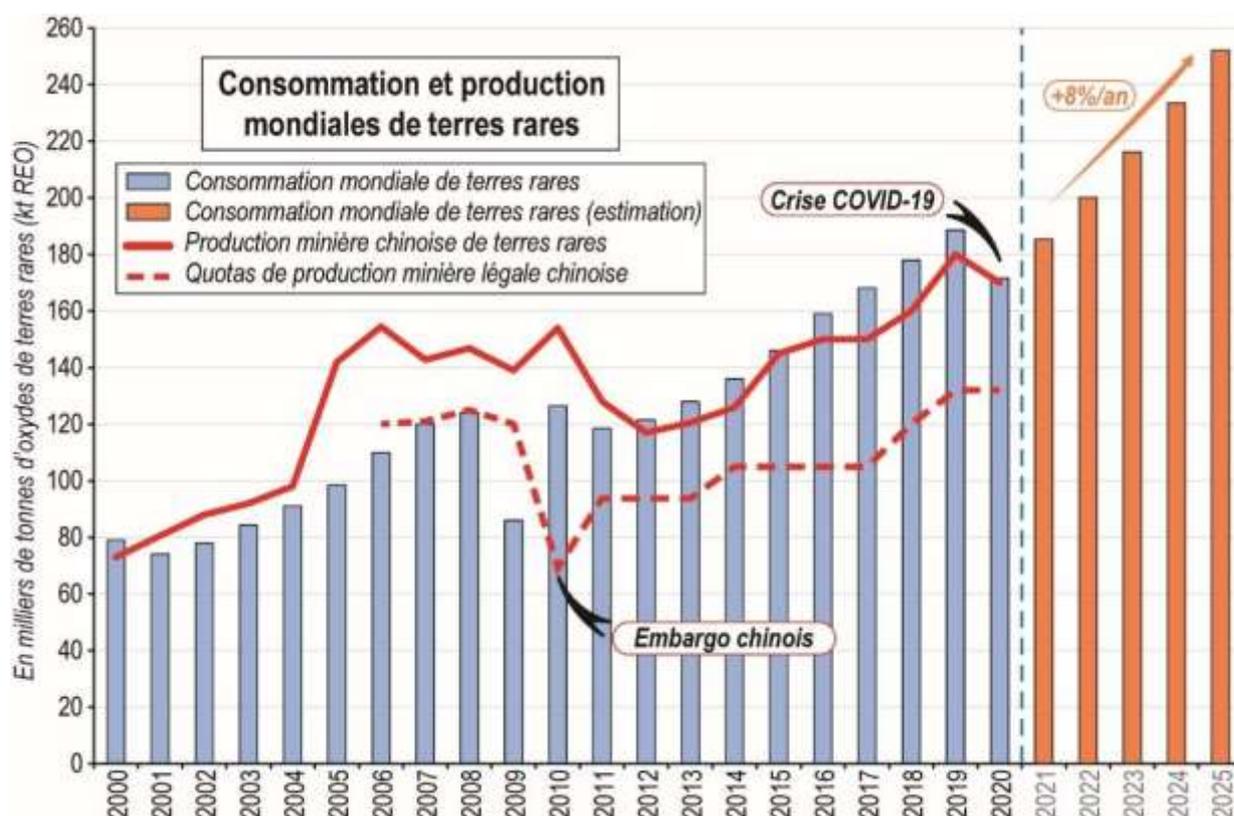


Figure A. 6 Consommation et production mondiales des ETRs avec estimation (2021 – 2025) [48].

L'agence internationale de l'énergie dans son rapport (New Policies Scenarios et EV30@30) prévoit une croissance exponentielle des ventes de véhicules électriques qui sont passées de 2 millions d'unités en 2018 à une production estimée à 20 jusqu'à 38 millions /an à partir de 2030. Or, selon les données du consultant Roskill (2018), les nouveaux véhicules électrifiés étaient à 90 % équipés de moteurs à aimants permanents à REE (dominés par les voitures chinoises, ainsi que la marque Tesla et son modèle 3 Long Range) comparativement aux moteurs à induction préférés par BMW afin de contourner la dépendance aux terres rares. En moyenne jusqu'à 2 kg d'aimants permanents peuvent être placés dans une voiture contenant environs 750 g d'alliage Nd-Pr. À ce rythme, le marché pourrait atteindre entre 15000 et 28500 t de cet alliage contre 3000 t en 2018.

Conclusion :

L'intérêt grandissant que suscite les terres rares que nous venons de révéler dans cette étude bibliographique impose davantage d'investigations quant à l'exploitation des ressources non conventionnelles. Les chapitres suivants permettront de mettre la lumière sur les moyens à mettre en œuvre pour l'exécution du plan tracé pour cette finalité.

Chapitre II :
Technologies
d'extractions
des ETRs

Chapitre II. Technologies d'extractions des ETRs

A.II.1 Procédés hydro-métallurgiques

A.II.1.1 Extraction des ETRs à partir de ressources primaires

Comme souligné précédemment, les principaux éléments de terres rares d'une importance commerciale sont la bastnaésite, la monazite et le xénotime. Pour traiter ces minéraux, un traitement physique et/ ou chimique s'impose :

- Le traitement physique ou l'enrichissement du minerai, consiste à concentrer les ETRs séparément des autres minéraux.
- Le traitement chimique, qui comprend soit des procédés d'extraction soit des procédés de séparation, vise soit à extraire un composé final du concentrât d'ETRs, soit à séparer un composé intermédiaire qui va servir pour produire un ETR ou un ensemble d'ETRs.

Les procédés d'extraction des ETRs sont basés sur l'utilisation d'un ou de plusieurs réactifs pour, tout d'abord, décomposer le minerai (ou les minéraux) et finalement, lixivier les ETRs en solution. Quant à l'étape de séparation des ETRs, plusieurs procédés peuvent être utilisés soit séparément soit combinés, comme l'échange d'ions, l'extraction par solvant (ou un mélange de solvants) ou par précipitation chimique. Cette dernière sert à produire des hydroxydes et / ou des oxydes de terres rares séparés ou mixtes [50].

Pour la partie extraction, une panoplie de réactifs différents peut être utilisée pour extraire les ETRs. Ces réactifs sont principalement des acides et des bases minérales ou organiques qui contiennent (ou non) d'autres sels et gaz. Les acides les plus communs (ou classiques) sont l'acide sulfurique (H_2SO_4), l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide nitrique (HNO_3). Quant aux bases, l'hydroxyde de sodium (NaOH) et le carbonate de sodium (Na_2CO_3) sont les plus communes. En ce qui concerne les électrolytes les plus souvent employés, on trouve ceux contenant du sulfate ou du chlorure d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou NH_4Cl) et du chlorure de sodium (NaCl).

Il est important à noter, en outre, que des mélanges à base de HCl , HNO_3 et H_2SO_4 sont communément utilisés pour extraire les ETRs à des minerais silicatés et que le gaz du chlore (Cl_2) peut être utilisé également pour la chloration d'ETRs comme tout autre type de minerais [51].

A.II.1.1.1 Traitement chimique

La technique de lixiviation a connu un essor important, dans le domaine de l'hydrométallurgie, pour le traitement des métaux d'ETRs à partir de minerais (ou sources primaires). Les concentrats enrichis par un traitement de type physique sont soit directement lixiviés, soit sont lixiviés après un traitement thermique spécifique qui vise à passer quelques éléments d'intérêt en solution. Comme a été déjà mentionnée plus haut, la lixiviation acide de type H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 reste la plus utilisée pour le traitement des minerais primaires [52].

➤ Calcination à l'acide sulfurique (H_2SO_4)

La calcination à l'acide sulfurique est le procédé le plus utilisé sur les bastnaséites. Il s'agit principalement de chauffer une solution de H_2SO_4 contenant le concentré (ou le concentrât d'ETRs) à 500 °C pendant plusieurs heures. Ce procédé vise principalement à décomposer la matrice de fluorocarbonates et de convertir les ETRs en sulfates d'ETR. Le traitement est accompagné par un dégagement gazeux (essentiellement CO_2 , HF et d'autres gaz qui vont être décrits dans le paragraphe suivant). Les sulfates ainsi obtenues sont précipitées sélectivement sous forme de sels de sulfate de sodium et ce en lixiviant le résidu avec une solution saline de $NaCl$ [53].

Malgré son efficacité, ce traitement présente un principal inconvénient ; la génération de gaz incolores, potentiellement toxiques, corrosifs et dangereux pour l'environnement tels que le fluorure d'hydrogène (HF), le dioxyde de soufre (SO_2), le trioxyde de soufre (SO_3) et le tétrafluorure de silicium (SiF_4). Par conséquent, des améliorations et des modifications ont été apportées au présent procédé pour éliminer (ou au moins minimiser au maximum) ces émissions. Brièvement, les minerais sont traités thermiquement à une température de 400 °C pendant 3 heures pour être ensuite lixiviés à 94.6% avec du HCl . L'utilisation de cet acide permet aussi de diminuer la quantité de fluorures dissous (0.07%) [54]. De nos jours, cette technique reste largement utilisée aux Etats-Unis pour la lixiviation des concentrés d'ETRs, ainsi qu'en Chine pour la mine de Bayan Obo [53,55].

Le principe général du procédé de calcination et de lixiviation à l'acide sulfurique pour la bastnaésite et la monazite est présenté sur la **Figure A. 7**. Globalement, le concentré d'ETRs est broyé pour obtenir une distribution de particules ne dépassant pas les 100 μm avant de les dissoudre dans de l'acide concentré. La solution (le mélange acide + concentré d'ETRs) est ensuite calcinée dans un four rotatif. Pour séparer la solution de lixiviation du résidu obtenu, un filtre peut être utilisé. Le filtrat ainsi récupéré va ensuite être traité par d'autres procédés : extraction par solvant pour une séparation individuelle de chaque ETRs, ou précipitation et dissolution du mélange des ETRs [56].

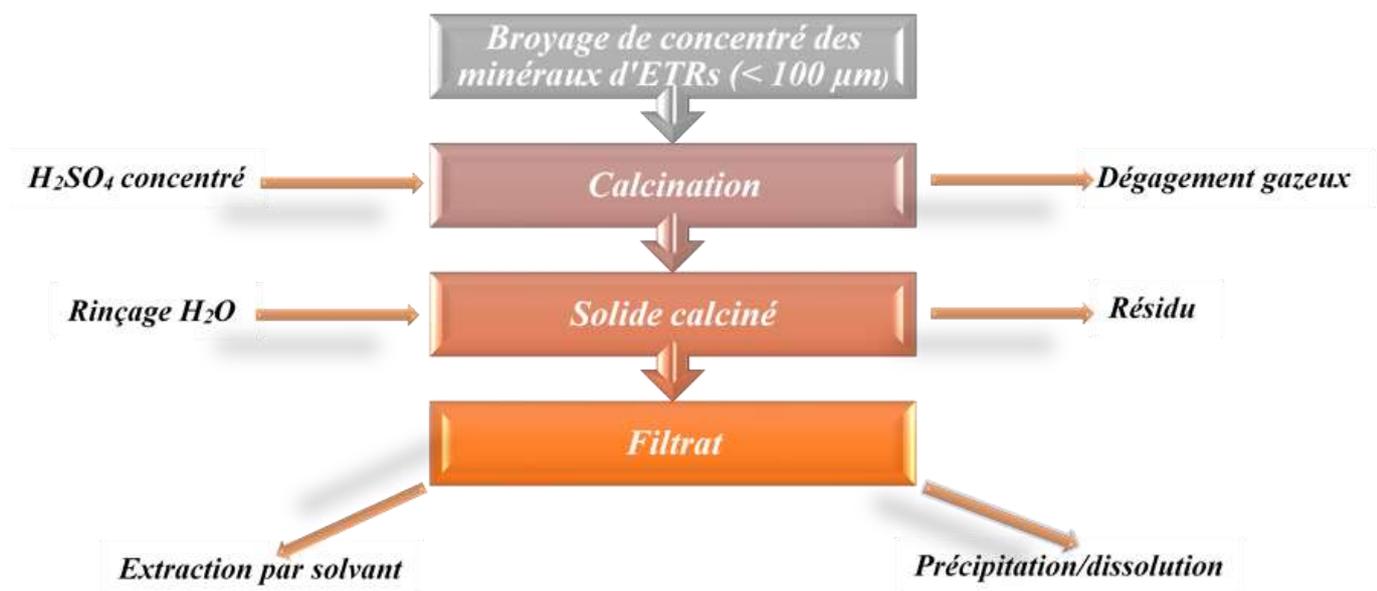


Figure A. 7 Lixiviation des bastnaésites et monazites par l'acide sulfurique [50,56].

➤ **Lixiviation à l'acide chlorhydrique (HCl)**

Il est largement indiqué dans la littérature que l'utilisation du HCl dilué est recommandée pour dissoudre le carbonate de calcium, tandis que celui du HCl concentré est pour décomposer le minerai de bastnaésite. Après une première étape de séparation solide-liquide, une solution de NaOH est utilisée pour former des hydroxydes à partir des fluorures d'ETRs du résidu. Après une deuxième étape de séparation solide-liquide, les hydroxydes d'ETRs ainsi formés sont dissous par l'excès du HCl. Cette étape se fait en présence d'une solution ETRCl_3 provenant de la réaction majeure. Ce procédé est schématisé sur la **Figure A. 8**, HCl peut également être utilisé pour lixivier les oxydes d'ETRs, les carbonates d'ETRs et autres produits d'ETRs intermédiaires dans les étapes ultérieures du procédé.

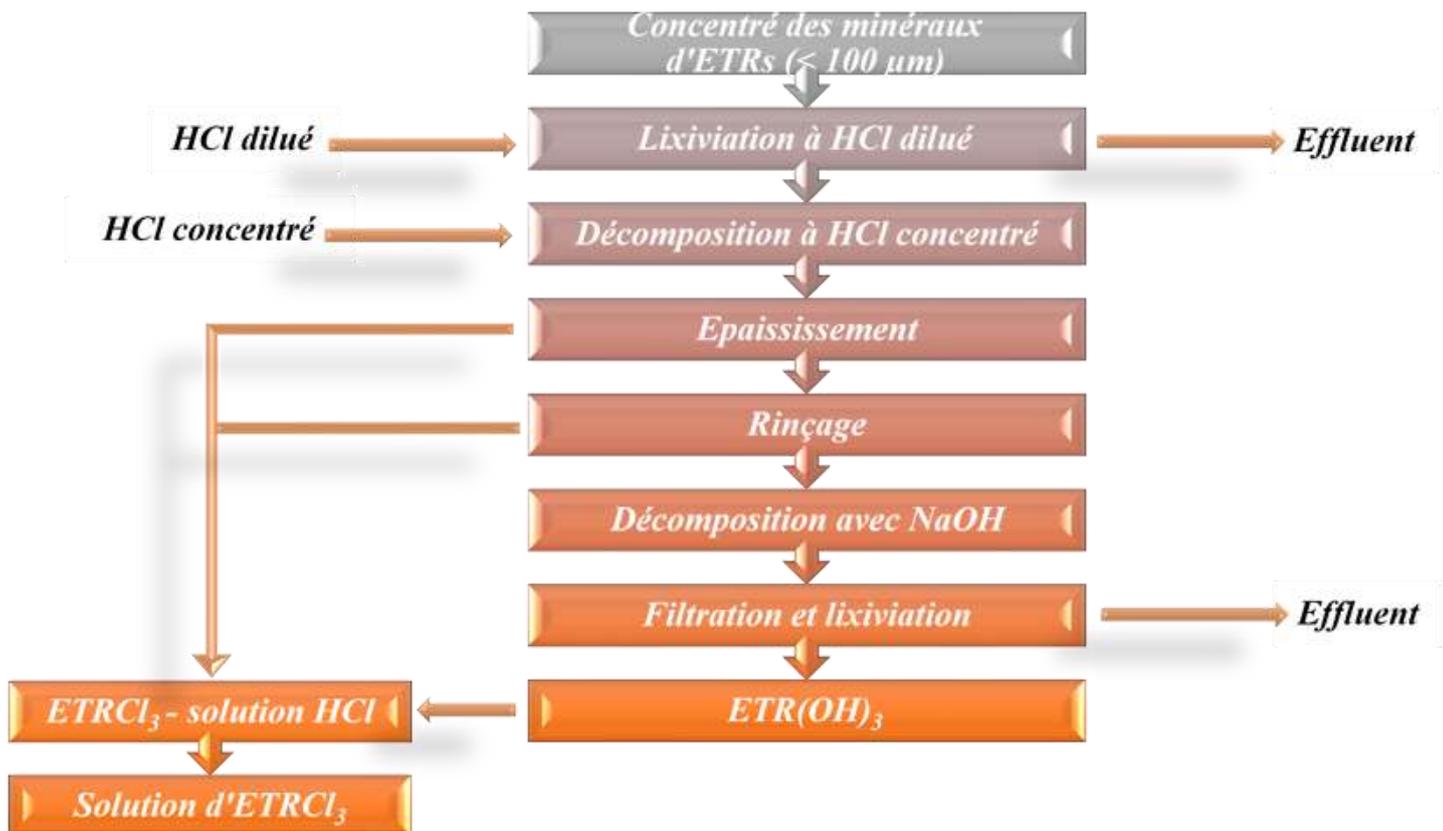


Figure A. 8 Lixiviation des bastnaésites par l'acide chlorhydrique [50].

➤ Lixiviation à l'acide nitrique (HNO₃)

Un concentré minéral d'eudialyte (un silicate de terre rare) peut être décomposé par une attaque chimique à l'aide de l'acide nitrique (HNO₃) à 30 – 50 %. L'intérêt de ce type de lixiviation est qu'en plus des ETRs, autres métaux tels que le zirconium (Zr), le tantale (Ta) et le niobium (Nb) peuvent être aussi récupérés à partir de ce minerai.

Les ETRs peuvent entrer dans la matrice cristalline de l'apatite par remplacement isomorphe. La teneur en terres rares y est en général très faible.

L'apatite, l'une des sources importantes d'éléments des terres rares, peut, elle aussi, être décomposée par HNO₃, HCl ou H₂SO₄, libérant ainsi des éléments de terres rares dans la solution de lixiviation sachant que l'opération de dissolution pour ce minerai se fait le plus facilement dans du HNO₃ (50 – 60 %), à 60 – 70 °C [51].

➤ **Calcination alcaline (Na_2CO_3)**

Les concentrés de bastnaésite et de monazite sont jugés de qualité inférieure quand la concentration en ETRs est de 20 à 30 %. Ces concentrés peuvent être décomposés à des températures allant de 350 à 550 °C avec du carbonate de sodium à un rapport massique qui peut varier de 6:1 à 3:1 en concentré sur du carbonate de sodium. Dans une étape suivante, la calcination à une température plus élevée, entre 600 et 700 °C, est effectuée, les sels solubles sous forme de carbonates peuvent être lavés avec de l'eau ou une solution diluée d'acide. Les oxydes de terres rares rentrant dans la composition des phases solides auront une teneur augmentée de 20 – 30 % à 50 – 60 % [56].

➤ **Décomposition alcaline (NaOH)**

En utilisant une solution aqueuse concentrée en NaOH (> 50 %), les concentrés de minéraux de terres rares peuvent être décomposés. Par exemple à 140 °C et avec un rapport massique (NaOH/Concentré) de terres rares de 1,2 à 1,4, en seulement 5h, la majorité (~90 %) des terres rares peuvent être extraite.

En analysant l'exemple donné, la concentration de la solution aqueuse de NaOH aura sûrement des effets significatifs, d'un côté, sur la cinétique d'extraction (la vitesse et la durée totale par rapport à une masse donnée) et de l'autre sur la consommation alcaline (le rendement de la réaction). Pour simplifier cette notion, un exemple commun est souvent donné : le temps de réaction se trouve réduit de 5 h à moins d'une heure en augmentant juste la concentration de NaOH de 50 à 60 %.

A l'effet de la concentration s'ajoute l'effet de la taille des particules et l'agitation. En optimisant ces facteurs, la consommation de NaOH peut passer de 1200 – 1400 à 800 – 900 kg par tonne de concentré. Dans certains travaux par exemple, ils ont utilisé une granulométrie de 43 μm et une agitation suffisante pour limiter la résistance au transfert de matière à la surface des particules dans la décomposition de la monazite. De son côté, la granulométrie a également un impact sur le temps de réaction, plus la taille est fine, plus la surface active (ou surface de réaction) du matériau est élevée.

Un autre facteur est l'agitation thermique. En effet, l'augmentation de la température de réaction permet d'améliorer la dissolution des ETRs(OH)₃ dans l'acide chlorhydrique dans des étapes ultérieurs [50].

Un système basé sur le chauffage flash par électrodes a été développé à l'Institut Général de Recherche de Pékin sur les métaux non ferreux depuis les années 1980. Ce système a comme intérêt d'améliorer la sécurité du fonctionnement et réduire les coûts. En utilisant ce procédé, d'un côté, le temps de réaction de décomposition peut être réduit d'une durée allant de 6 h à 12 h jusqu'à 2 heures. De l'autre côté, le procédé permet de diminuer aussi la quantité de NaOH dans le procédé [51].

A.II.1.1.2 Traitement Physico-chimique « Flottation »

Le principe de flottation est basé sur les propriétés hydrophobes et hydrophiles des surfaces de solides. Ces propriétés peuvent être naturelles ou stimulées à l'aide d'un réactif approprié qui est ajouté dans l'eau où baignent les particules solides. Les particules hydrophobes sont transportées sélectivement dans un milieu lorsque de l'air est injecté sous forme de petites bulles.

La collision entre les bulles d'air et les particules ayant des surfaces hydrophobes provoque la fixation de ces dernières. Un tel phénomène est favorisé grâce à la grande affinité de l'air de nature non-polaire pour les surfaces hydrophobes.

La séparation entre particules hydrophobes et particules hydrophiles se met alors en place lorsque ces dernières ne se liant pas aux bulles d'air restent en suspension dans la pulpe au moment où les particules hydrophobes sont entraînées jusqu'à la surface [57].

La mouillabilité (hydrophilité) des solides lors du contact des trois phases solide (S), liquide (L) et gazeuse (G), est caractérisée par la valeur de l'angle de contact. Ce dernier est créé par la surface, limitant les deux phases avec celle du troisième. Habituellement on le mesure d'après la phase liquide et il prend le symbole θ .

L'angle de contact θ est une constante physico-chimique des phases qui se contactent, il est indépendant de leurs mesures et les dispositions entre elles. Aucune influence des forces de gravité ou d'autres facteurs n'est présentée sur les valeurs d'énergies superficielles des surfaces de séparation. La valeur de θ est déterminée par la formule suivante : (dans les conditions d'équilibre des forces sur la surface de séparation des trois phases).

$$F = \sigma_{G-L}(1 - \cos\theta)$$

Équation A. 1

Où :

- F : est la flottabilité des minéraux ;
- σ_{G-L} : est la valeur de la tension superficielle à l'interface Gaz-Liquide ;
- θ : est l'angle de contact.

Il est évident d'après l'*Équation A. 1*, que plus on augmente l'angle de contact, plus l'indice de flottabilité augmente. Si : $\theta = 0 \Rightarrow F = 0$

a) Réactifs de flottation

Le rôle des réactifs de flottation est de diriger le changement de l'énergie superficielle des interfaces, dans le but de changer les indices de flottabilité des minéraux à séparer et maintenir la quantité et les dimensions de bulles d'air et leur rigidité dans la pulpe. Les réactifs de flottation peuvent être d'origine organique ou bien non organique. La classification actuelle des réactifs est basée sur leurs rôles [58], on peut distinguer les groupes suivants :

➤ Collecteurs

Les collecteurs sont des molécules organiques ou des ions qui sont adsorbés sélectivement sur certaines surfaces afin de les rendre hydrophobes. Ce sont donc les agents de flottation les plus importants et les plus critiques. Les collecteurs sont généralement des composés hétéropolaires comme il est possible de les constater à la *Figure A. 9*.

La partie polaire est adsorbée à la surface de la particule tandis que la partie no-polaire est orientée vers l'extérieur afin d'exposer une surface hydrophobe. Voir (propriétés des collecteurs).

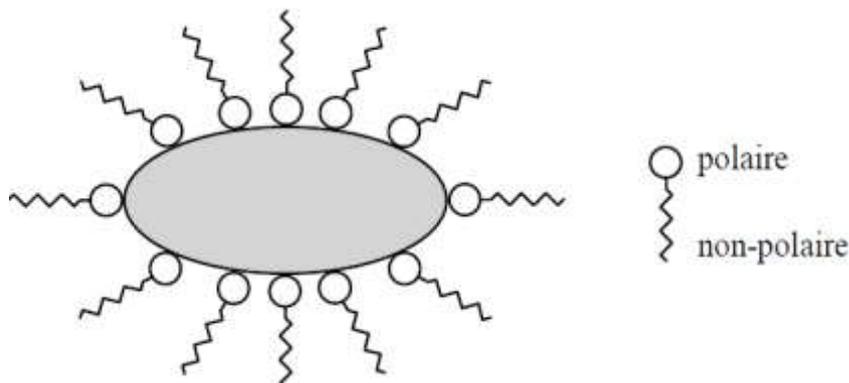


Figure A. 9 Mode d'action d'un collecteur [59].

➤ **Déprimants**

Les déprimants sont des composés inorganiques dont l'action consiste habituellement à enduire les surfaces minérales d'une façon sélective dans le but de les rendre plus hydrophiles et de diminuer leur affinité pour les collecteurs. L'utilisation des déprimants augmente la sélectivité de la flottation en prévenant la flottation des particules indésirables. L'activité des déprimants varie en fonction du PH de la pulpe. Les déprimants les plus utilisés dans la pratique sont : les alcalins, les cyanures, les sulfures de sodium, l'acide sulfurique et leurs sels, l'acide de fer sulfurique, les sulfates de sodium, le verre liquide, etc.

➤ **Moussants**

Les moussants sont des agents tensioactifs hétéropolaires de nature organique qui sont absorbés aux interfaces eau/air (bulles). Les molécules des moussants comportent une tête polaires orientée vers l'eau et une queue non-polaire orientée vers l'air.

Parmi les réactifs- moussants les plus connus dans les usines d'enrichissement sont l'huile de pin, réactifs synthétique T-88, cyclohexane,

➤ **Activant**

Les activateurs sont généralement des sels solubles qui s'ionisent en milieux aqueux. Les ions en solution réagissent avec les surfaces minérales pour favoriser l'adsorption du collecteur. Les activateurs sont utilisés lorsque les collecteurs et les moussants ne parviennent pas à accomplir la flottation adéquatement. Comme dans le cas des collecteurs et des déprimants, l'activité des activateurs varie en fonction du pH du milieu. Il existe plusieurs types d'activateurs à savoir : les cyanures, les phosphates, les fluorites, les sels des métaux lourds du (plomb, cuivre, fer etc...), les sulfates de cuivre [$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$] et les sulfures de Na_2S ; NaHS ; K_2S ; KHS , $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, CaS et d'autres.

➤ **Régulateurs du milieu**

Les régulateurs du milieu sont des réactifs influant sur le processus d'interaction des collecteurs, des déprimants et des activants avec la surface minérale. Ils créent les conditions optimales pour une bonne action des autres réactifs. Ces conditions pouvant être atteintes par la voie de changement du pH du milieu, élimination des ions indésirables dans la pulpe, réglage des valeurs du potentiel redox de la pulpe et les processus de dispersion et coagulation des schlamms (Résidu très fin qui provient du concassage d'un minerai et de différentes opérations d'affinage). Dans la qualité des réactifs- régulateurs utilisent des différentes liaisons d'origine organiques ou non-organiques pouvant avoir d'autres rôles comme activant ou bien déprimant de la flottation des minéraux.

b). Machines de flottation

Actuellement, deux principaux mécanismes pour machines à flottation sont connus suivant le mode par lequel les bulles d'air sont générées et la suspension de la pulpe :

- Les cellules dites à agitation mécanique, constituées d'une cuve parallélépipédique ou cylindrique agissant par un ensemble rotor-stator. L'air est introduit dans la cellule par l'axe creux du rotor ou dans les tuyauteries situées en dessous ou par une tubulure extérieure à l'axe permettent l'introduction de l'air dans la cellule. C'est d'une manière latérale ou directement au niveau de l'agitateur que la pulpe est souvent introduite. Par la suite, les mousses sont évacuées par débordement et la matière non flottante par passage direct dans la cellule suivante ;
- Les cellules pneumatiques exempt d'agitation mécanique, l'air est introduit par un diffuseur ou générateur de bulles situé au fond de cellule. Les particules se déplacent de haut en bas, à contre-courant du flux ascensionnel des bulles. Les colonnes de flottation sont connectées à ce type de machines [60].

c) Différents types de flottation

Dans la famille des procédés de flottation, deux grands types peuvent être distingués suivant le diamètre des bulles d'air utilisées pour effectuer la séparation.

➤ **Flottation à l'air induit (FAI)**

Il y a dispersion d'air sous forme de bulles réalisée par agitation mécanique ou à l'aide des distributeurs poreux. Ce procédé est principalement utilisé en minéralurgie mais aussi pour le traitement des eaux huileuses.

- Agitation mécanique : l'introduction de l'air se fait par une conduite sous le rotor d'une turbine. Une forte turbulence est créée par agitation donne naissance à des bulles de 0,2 à 2 mm de diamètre. La vitesse ascensionnelle est autour de 200 mm/s.
- Distributeurs poreux : Des matériaux céramiques poreux ou des membranes souples percées permettent la traversée de l'air injecté au travers des orifices. Il y a création de bulles relativement grosses $db = 2$ à 4 mm.

➤ **Micro-flottation**

Grâce à ce procédé, il y a multiplication des bulles car produite plus fines conduisant à l'augmentation de leur concentration tout en gardant leur faible vitesse ascensionnelle. La séparation est d'un rendement maximal et les fines bulles sont produites à l'aide des méthodes suivantes :

- **Flottation à air dissous (DAF)**

Il est aussi possible d'obtenir des microbulles 100 fois plus petites que celles issues de la technique FAI. Ces microbulles ($db = 40$ à $80 \mu\text{m}$) sont obtenues sous l'effet d'une pression de quelques bars par détente d'une solution riche en air dissous.

- **Flottation électrique**

La flottation repose sur l'électrolyse d'eau est une technique qui délivre de fines bulles ($db = 10$ à $40 \mu\text{m}$), d'hydrogène et d'oxygène qui sont générées au niveau des électrodes en cuivre.

- **Flottation chimique**

Ce type de flottation est souvent utilisé pour le traitement des eaux usées. Suivant la nature de l'effluent, les bulles peuvent être obtenues à partir de la fermentation des matières organiques ou de l'acidification d'une solution de carbonates (ou de bicarbonates) [61].

A.II.1.2 Extraction des ETRs à partir de ressources secondaires

Pour traiter les ressources secondaires d'ETRs, des solutions aqueuses fortement acides ou basiques sont utilisées dans l'industrie de l'hydrométallurgie. L'utilisation de telles solutions permet à la fois leur dissolution sélective et la précipitation de quelques métaux ciblés. Sur ce point, et parmi les principaux procédés qu'offre le domaine de l'hydrométallurgie, on peut citer la précipitation, la lixiviation, l'extraction par solvant et l'échange d'ions. Le choix d'une méthode ou une autre ou plusieurs au même temps dépend du métal (ou métaux) à valoriser.

A.II.1.2.1 Extraction par lixiviation

La lixiviation se rapporte aux techniques d'extraction de substances solubles par un solvant et notamment par l'eau. Par lente percolation, cette dernière permet en effet de dissoudre certaines matières. Le liquide qui en résulte est appelé lixiviat.

a) Aimants permanents

On trouve parmi les aimants d'ETRs les plus courants, les alliages à base de Néodyme, de Fer et de Bore (Aimants de type NdFeB). La chimie de ces matériaux est conçue sur une matrice de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ qui constitue la phase principale du matériau, et qui est entourée d'une phase constituée de grains riches en Néodyme et des traces de métaux tels que le : Praséodyme, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Cobalt, Vanadium, Titane, Zirconium, Molybdène et Niobium [62,63].

Une étude de l'extraction des ETRs à partir d'aimants permanents a été menée avec plusieurs solutions de lixiviation comme présenté dans le **Tableau A. 8**.

b) Batteries NiHM

Parmi les batteries rechargeables les plus efficaces sur le marché, on trouve les batteries Nickel-Métal-Hydrure (NiMH). Malgré leurs avantages, elles sont actuellement remplacées par des batteries nickel-cadmium pour plusieurs raisons d'ordre technologique ou environnemental. Sur ce dernier aspect, le cadmium, un métal hautement toxique est remplacé par un mélange de métaux (alliage mischmétal), essentiellement par le lanthane, le cérium, le praséodyme et le néodyme, qui sont moins nocifs [64]. Les méthodes utilisées dans la récupération hydrométallurgique du nickel, du cobalt et des métaux de terres rares des batteries NiMH, par procédé de lixiviation à base de HCl et de H_2SO_4 , sont résumées dans le **Tableau A. 9**.

Tableau A. 8 Techniques de lixiviation des aimants permanents [55].

Lixiviant	Description	Référence
HNO₃	<p>Il y a d'abord dissolution des déchets d'aimants (Fe-Nd-B) par l'acide nitrique puis par l'acide fluorhydrique. Ce dernier induit la formation du sel double Fluorure de néodyme et de fer. Une voie calciothermique permet ensuite de réduire à l'état métallique.</p>	[65]
H₂SO₄	<p>Dans un autre procédé, 10L de l'acide sulfurique 2M a été utilisé pour traiter 1kg d'un métal constitué de l'aimant Nd-Fe-B. Lorsque le pH est ramené à 1,5 il y a une formation d'un sel double de néodyme ensuite formation du composé NdF₃ après attaque par HF. Le pH du lixiviat est porté à 1,5, ce qui permet la formation d'un sel double de Nd, qui est ensuite lixivié dans HF pour former NdF₃.</p>	[66]
HCl	<p>L'utilisation de l'acide HCl 0,02M dans un autoclave porté à 180°C conduit à une lixiviation sélective de plus de 80% du néodyme et du dysprosium. Pour les aimants Nd-Fe-B revêtus de Ni le traitement utilise HCl 3N et l'acide oxalique 0,2 N. Il y a récupération de 99% de néodyme dans le précipité oxalate de néodyme.</p>	[67,68]
NH₄Cl	<p>Le procédé de chloration ammoniacale pendant 3 heures à 300°C de la phase primaire de Nd₂Fe₁₄B permet la conversion en NdCl₃ et formation de résidus solides en fer.</p>	[69]

Tableau A. 9 Techniques de lixiviation des Batteries NiMH [55].

Lixiviant	Description	Référence
HCl	L'acide chlorhydrique 2M est utilisé pour la dissolution des déchets de batteries. L'addition de NaOH 2M jusqu'à 12 de pH permet de précipiter les métaux extraits à température ambiante.	[70]
	Les terres rares contenues dans les batteries NiMH sont dissouts par lixiviation acide HCl 4M, suivie d'une précipitation sous forme de phosphates après addition de l'acide phosphorique.	[66]
	Les mêmes batteries NiMH lixiviées par HCl 4M à température 95°C permettent de libérer 99% de leurs terres rares. Par la suite, il y a extraction par D2EHPA à pH 2,5.	[71]
H ₂ SO ₄	Lorsque les batteries NiMH sont traitées par H ₂ SO ₄ 2M à température ambiante, plus de 80% des terres rares sont lixiviés et précipités sous forme de sulfate double.	[72]
	Lorsque l'acide sulfurique est plus concentré H ₂ SO ₄ 3M à température plus élevée de 95°C, la lixiviation des batteries NiMH permet la séparation de plus de 94,8% de terres rares. La quantité restante est complètement séparée du reste des métaux par solvant avec 20% de P ₂ O ₄ .	[73]

A.II.1.2.2 Extraction par solvant

L'extraction par solvant, qui a remplacé largement la technique d'échange d'ions dans le domaine de la séparation des terres rares, est utilisée afin d'améliorer la pureté des produits séparés et conduit à la fin de l'opération à la séparation des groupes de terres rares contenus dans un lixiviat. Cependant, en raison des propriétés physico-chimiques similaires des terres rares, leur séparation demeure difficile [56,62,63]. Il est important à noter que les solvants d'extraction peuvent être acide ou basique et que dans les cas de présence de quelques interférents métalliques (ou impuretés métalliques) comme Ca²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ et Pb²⁺, une précipitation préalable est suffisante permet de les éliminer. Le **Tableau A. 10** récapitule les agents souvent utilisés pour l'extraction des terres rares.

Tableau A. 10 Les solvants utilisés dans l'extraction des ETRs [55].

Extractant	Nom	Application	Référence
Aliquat 336	Chlorure de tri-octyl methyl ammonium.	Les lanthanides à l'exception de Cerium en milieu chlorure.	[74–76]
Cyanex 272	Acid di-2,4,4,-trimethylpentyl phosphinique.	Terres rares trivalents en milieu nitrate	[71–73,77]
D2EHPA	di-2-ethylhexyl phosphorique acide.	Terres rares phosphoriques, en milieu sulfate.	[78–81]
Kelex 100	7-(4-Ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline.	La, Ce, Nd, Pr en solution de nitrate ou chlorure.	[82–84]
PC 88A	Acid 2-Ethylhexyl phosphonique mono 2-ethylhexyl ester.	Dy et Tb en milieu chlorure	[79,81,85,86]
TBP	Tri-n-butyl phosphate.	Les lanthanides, en milieu nitrate.	[87–89]

A.II.1.2.3 Extraction par précipitation

La précipitation des terres rares est l'une des étapes ultimes considérée comme cruciale dans le traitement complet de ces éléments et le choix de l'agent de précipitation est sans doute l'étape déterminante pour la précipitation. L'agent par exemple influe directement sur le rendement de la précipitation en termes de masse récupérée et de pureté. Dans le cas des Lanthanides, la précipitation fractionnée sous forme d'Oxalates, de bromates, de double sulfate et hydroxydes est largement étudiée et différents ordres de précipitations sélectives peuvent être mis en évidence [55]. Le **Tableau A. 12** donne quelques exemples de travaux sur la précipitation des ETRs par des agents sélectifs.

Tableau A. 11 Les réactifs de précipitation utilisés dans l'extraction des ETRs [55].

Réactif	Description	Référence
Acide oxalique (H₂C₂O₄)	Dans le domaine de la séparation et ou la chélation des terres rares, l'acide oxalique prend une place importante car il forme des associations très fortes confirmées par les valeurs des constantes de stabilité (Tableau A.13). Très couramment, cette précipitation est suivie d'une calcination à des températures élevées allant jusqu'à 1000°C pour l'obtention des oxydes d'ETRs.	[55,90–92]
Hydroxyde d'ammonium (NH₄OH)	Dans d'autres travaux, le nitrate de lanthane est dissous dans l'ammoniaque 2M ajouté goutte à goutte à température ambiante jusqu'à pH10. L'hydroxyde de lanthane puis son oxyde sont obtenus.	[93]
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Dans un travail expérimental sur une batterie NiMH, une extraction de plus de 99% de lanthane a été réalisée par précipitation à la soude suite à une préalable lixiviation par l'acide sulfurique à pH 2.	[94]
Mixte hydroxyde – oxalate (OH⁻ – C₂O₄²⁻)	La lixiviation du préconcentré de la bastnaésite calcinée génère un filtrat de dissolution de plus de 89% d'ETRs. Celui-ci traité par un mélange d'oxalate et d'hydroxyde de sodium produit des 93,6% de précipités qui calcinés à 900°C pendant 2 heures conduit à des oxydes de terres rares.	[95]
Sulfate de sodium (Na₂SO₄)	Un précipité de sulfate double de terres rares est produit à 50°C par utilisation du Na ₂ SO ₄ dans le rapport (1 :1,25), le taux de récupération des ETRs sous forme de double sulfate dépasse les 90% avec un minimum d'impuretés.	[96]

Tableau A. 12 Constantes de stabilité des formations des oxalates des ETRs [97].

	Log K (25 °C, i = 0)					
	La	Ce	Nd	Pr	Y	Sm
Ox₃ETR₂	28,23	29,33	31,11	25,79	26,19	28,06
OxETR⁺	06,00	06,19	06,41	06,28	06,75	06,64
Ox₂ETR⁻	09,55	09,98	10,51	10,27	11,01	11,07

A.II.1.2.4 Extraction par adsorption

Il s'agit de l'établissement d'interactions de type liaison de Van der Waals ou des forces électrostatiques de polarités entre substances dans un milieu liquide ou gazeux déposées sur une surface solide.

- **Différents types d'adsorption**

Deux types d'adsorption peuvent être mis en jeu lors de la rétention d'une molécule à adsorber sur une surface solide :

a) Physisorption (adsorption physique)

C'est principalement des liens qui s'établissent entre des dipôles par interactions électrostatiques ou bien des forces dites de Van der Waals.

Il est à noter que ce type de phénomène réversible n'engendre pas de modification sur la structure moléculaire des substances. Ces dernières peuvent être désorbées suite à l'action de paramètres tels que la température ou la pression.

b) Chimisorption (Adsorption chimique)

Il s'agit dans ce cas de l'établissement de liaisons covalentes, ioniques ou métalliques grâce à un processus mettant en jeu des réactions chimiques entre la molécule d'adsorbat et la surface du solide adsorbant.

L'énergie nécessaire à ce type d'adsorption est plus importante que celle de la physisorption. Très souvent, le processus est irréversible [98].

Le *Tableau A. 13* compare entre les deux types d'adsorption physique et chimique.

Tableau A. 13 Comparaison entre les adsorptions physiques et chimiques [98].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types d'interactions	De type Van Der Waals	Liaison chimique
Température de processus	Plus faible que la température d'ébullition de l'adsorbat	Supérieure à la température d'ébullition de l'adsorbat
Conservation de l'état des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide et indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	< 10Kcal /mol	> 10Kcal /mol
Energie	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouches

c) Adsorbants usuels

Les plus connus et utilisés des adsorbants sont le charbon actif, les argiles et les zéolithes :

➤ Le charbon actif

Il est caractérisé par des surfaces spécifiques pouvant aller de 500 à 1500m²/g, ce qui fait de lui, l'outil idéal pour l'adsorption de molécules notamment organiques [99].

➤ Les argiles

Les argiles sont généralement appliquées grâce à leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et leur plasticité. Cette dernière s'explique par le caractère fibreux des structures feuilletées des argiles (phyllosilicates). Ces aminosilicates sont généralement activés par des prétraitements afin de booster les propriétés adsorbantes [100].

➤ Les zéolithes

La surface spécifique des zéolithes peut atteindre les 900m²/g et sont généralement sous formes de poudre ou granulés. Leurs structures microporeuses constituées de cavités et de canaux leur donnent les propriétés recherchées. Ils ont des squelettes cristallins d'aluminosilicates tridimensionnels formés de tétraèdres AlO₄ et SiO₄ [101].

En raison de leur grande résistivité thermique et chimique et leur grande stabilité aux rayonnements, ces adsorbants sont aussi employés dans l'industrie nucléaire [102].

A.II.1.2.5 Extraction par échange d'ions

C'est un processus d'échange réversible entre ions appartenant à un matériau solide et des ions issus d'un milieu généralement aqueux [103]. L'échange d'ions est un procédé qui se déroule au sein d'un matériau de type résine synthétique dans lequel il y a adsorption des ions contenus dans des solutions de terres rares. Ce procédé est aujourd'hui employé pour l'extraction de petites quantités de terres rares hautement purifiées [104]. Il y a utilisation au cours de ce procédé, de résines cationiques ou anioniques dépendant de la nature des solutions contenant les terres rares et principalement à faibles concentrations.

Ce procédé permet d'atteindre des taux de purification de plus de 99,99% particulièrement lorsque plusieurs cycles d'adsorption sont réalisés notamment à l'échelle industrielle. Grâce à cette technique, l'unité de séparation solide/liquide n'est pas exigée au préalable comme dans le cas de l'extraction par solvant [105]. Il s'agit du remplacement de quantités équivalentes d'un ion par un autre de même charge. Dans ce cas, l'échange s'effectue sans modification substantielle de la structure du solide [106].

- Matériaux échangeurs d'ions

Les résines échangeuses d'ions sont des matériaux granulés solides insolubles dans l'eau [107]; Dans leurs structures polymériques, des groupements fonctionnels de type acides ou basiques, faibles ou forts sont greffés [108,109].

Les résines échangeuses d'ions sont constituées d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel de nature généralement hydrocarbonée et de caractère prédominant hydrophobe. Les groupements fonctionnels possèdent le caractère hydrophile et sont répartis au niveau des parois poreuses. Les résines sont des particules sphériques solides de diamètre variant de 0.3 à 1.2 mm.

a) Types d'échangeurs d'ions

On distingue deux types d'échangeurs d'ions, les échangeurs d'ions cationiques et les échangeurs d'ions anioniques [108] :

1) Résines échangeuses de cations

Elles sont classées en deux catégories et permettent le remplacement des ions de charge positive.

➤ Résines échangeuses de cations fortes ou (fortement acides)

Un échangeur d'ions fort a la possibilité de substituer facilement ses ions, généralement le proton (H^+) issu du groupe fonctionnel sulfonyle ($-SO_3^- H^+$) greffé sur les noyaux benzéniques du polystyrène par d'autres cations. Ce qui est important de relever est l'impact nul du pH sur ces types de résines car les ionisations sont complètes.

➤ Résines échangeuses de cations faibles ou (faiblement acides)

Les polymères couramment utilisés sont les polyacrylates ou les polymétacrylates sur lesquels des groupements carboxylates sont greffés. L'ionisation est assurée par des milieux de pH variables pour des capacités plus importantes que celles des échangeurs cationiques forts.

2) Résines échangeuses d'anions

Ces résines sont utilisées pour la substitution des anions de types hydroxydes ou de tout autre anion minéral ou organique. On distingue deux catégories :

➤ Résines échangeuses d'anions fortes ou (fortement basiques)

Le groupement fonctionnel fixé sur la chaîne polymérique est un ammonium quaternaire $-NR_3^+$, où R représente un radical aliphatique de type alkyl.

Ces résines s'emploient sur toute la gamme du pH en échangeant facilement leurs anions mobiles. On distingue deux types d'échangeurs forts :

- **Type 1** : ammonium quaternaire alkylé plus fortement basique.
- **Type 2** : ammonium quaternaire comportant des hétéroatomes (plus sélectif).

➤ Résines échangeuses d'anions faibles ou (faiblement basiques)

Le groupement fonctionnel fixé sur la chaîne polymérique (polystyrène) est généralement un ammonium primaire ou secondaire $-RNH_2^+$, $-R_2NH^+$. Leur affinité pour les OH^- est élevée, mais l'échange est favorisé par des pH très peu variable.

Le **Tableau A. 14** rassemble quelques études sur l'extraction des terres rares par quelques résines échangeuses d'ions telles que, Amberlite XAD-4, IR-120P, N - methylimidazolium, Tulsion CH-93, Tulsion CH-96, T-PAR.

Tableau A. 14 Les résines échangeuses d'ion utilisées dans l'extraction des ETRs [55].

Résines	Application principale	Référence
Amberlite XAD-4	Cette résine est utilisée pour la préconcentration et la séparation du lanthane, du cerium et du néodyme en présence de l'éther dibenzo 18-couronne-6. L'éluion est ensuite réalisée à l'aide de HCl à 2 M.	[110]
IR-120P	Electro-élution d'une résine polymérique échangeuse de cations en milieu chlorure pour la récupération de l'yttrium et des lanthanides.	[111]
N-methylimidazolium	En milieu acide nitrique, cette résine anionique est utilisée pour l'adsorption de Ce (IV) après réduction en Ce (III).	[112]
Tulsion CH-93	C'est une résine d'acide aminophosphonique pour l'extraction solide-liquide du gadolinium en milieu acide.	[113]
Tulsion CH-96 et T-PAR	En présence de l'acide phosphorique, extraction des terres rares lourdes Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb et Lu en phase solide.	[114]

A.II.1.3. Extraction des ETRs à partir des résidus de bauxite

Lors de l'extraction de l'aluminium à partir des minerais de Bauxite, le déchet principal de l'extraction renferme des teneurs appréciables en terres rares. En effet, la réserve mondiale actuelle de bauxite dépasse les 2,7 milliards la tonne, représentant un réel potentiel considérable qu'il faut gérer et investir afin de valoriser. Cette source est d'une grande importance car elle permet en même temps d'offrir une quantité importante de terres rares à bas coûts évitant des coûts élevés inhérents à l'extraction des terres rares des résidus des minerais de fer et de titane. Diminuer entre autres, les problèmes de gestion des déchets par la valorisation de ce type de résidus ou « déchets utiles » [115,116].

L'abondance du scandium dans la croûte terrestre est de 22 ppm, des concentrations, à peu près, cent fois plus élevées, de ce même élément dépassant les 1700 ppm sont trouvées dans les boues rouges issues de la bauxite de Moengo au Suriname [117]. Il s'agit donc d'un enrichissement significatif présentant ainsi une grande richesse économique [118].

Les procédés employés pour l'extraction du scandium des résidus de bauxite, présentés dans les organigrammes, sont de type hydrométallurgique ou de type pyrométallurgique [119]. Le premier procédé trouve son principal intérêt dans la lixiviation sélective des métaux mineurs. L'avantage du traitement des résidus de bauxite par des acides minéraux dilués réside dans la flexibilité et la facilité de relargage des terres rares en comparaison avec du fer, par exemple, dans les mêmes conditions [120].

La comparaison des performances de lixiviation acides HCl, HNO₃ ou H₂SO₄, montre que c'est l'acide nitrique qui montre les meilleurs résultats dans mes conditions ambiantes (Pression et température). [121]. A titre d'exemple, et comme le montre la *Figure A. 10*, l'optimisation d'une lixiviation, avec une solution de HNO₃ dilué, a été effectuée à l'échelle pilote pour la récupération du Scandium à partir des résidus de bauxite [36].

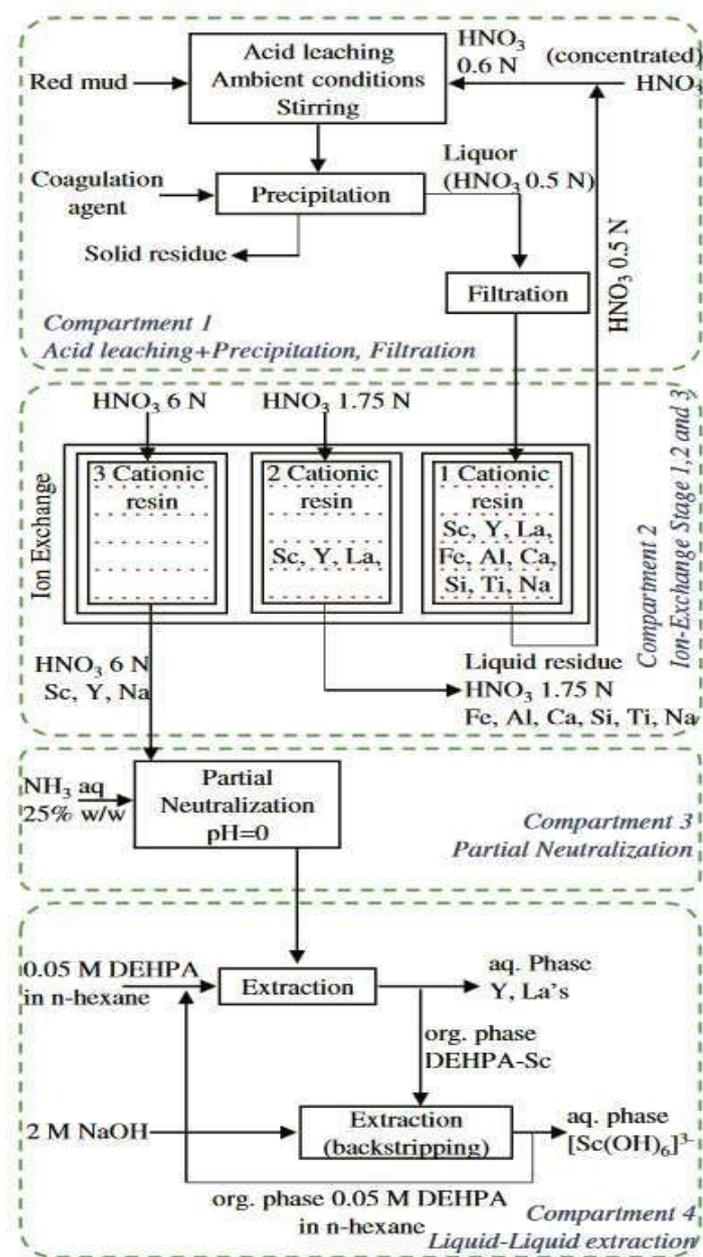


Figure A. 10 Schéma montrant le procédé de lixiviation par HNO_3 pour la récupération du scandium à partir de résidus de bauxite [36].

Dans ce procédé, le mélange est agité dans HNO_3 0,6N dans les conditions élevées de température et de pression. Suivant la nature du lanthanide, l'efficacité du transfert vers la phase liquide va de 50 % à 75 %. La précipitation rapide est réalisée à la suite de l'étape d'agitation après addition d'un agent de coagulation.

La phase liquide est ensuite directement conduite vers l'unité de filtration. Le filtrat passe à travers une colonne contenant une résine cationique protonée fortement acide (Purolite C-100H), conduisant à une rétention quantitative des cations. Dans la seconde étape du procédé d'échange d'ions, l'acide nitrique de normalité 1,75N permet l'élution des éléments autres que les terres rares et ce n'est qu'en troisième étape lorsque HNO₃ 6N est utilisé qu'il y a élution des lanthanides et du scandium et yttrium. L'effluent est ensuite neutralisé lors d'une troisième étape par addition d'une solution ammoniacale.

La solution qui est acidifiée à un pH proche du zéro, est mélangée à contre-courant dans décanteur contenant 0,05M de D2EHPA dans le n-hexane.

Dans la phase organique qui contient du scandium extrait, il y a addition de NaOH 2M pour la récupération du métal après une durée de contact d'au moins 5 minutes. Il y a alors une formation d'un complexe [Sc(OH)₆]³⁻, puis recyclage de la phase organique contenant le DEHPA / n-hexane. La solution aqueuse contenant le scandium, est traitée par l'utilisation de procédés appropriés, pour l'obtention de l'oxyde de scandium ou au Sc métallique.

Aussi et pour conclure, l'exploitation des ETRs à partir des ressources secondaires offre de grandes possibilités aux pays n'ayant pas de ressources primaires. Dans la plupart des cas, les procédés développés sont composés des étapes de lixiviation basique ou acide suivies par des extractions, des échanges d'ions et au final par des précipitations.

Il devient évident, que dans la perspective de faire face à la pénurie d'approvisionnement, le recyclage des ETRs, permet également de réduire considérablement les problèmes environnementaux inhérents à l'extraction et au traitement. Il faut savoir que dans un monde où la consommation mondiale d'une ressource augmente annuellement de plus de 7%, le recyclage peut compléter l'extraction primaire sans pour autant la remplacer [122].

Conclusion :

Ce chapitre a permis de mettre en relief les travaux réalisés concernant l'extraction des éléments de terres rares à partir des ressources primaires d'une part grâce aux techniques principalement de lixiviations acides puis d'extractions par solvants en plusieurs stades et d'autre part à l'aide des méthodes classiques d'adsorption, de précipitation et d'échange d'ions.

Chapitre III :
Généralités sur
les procédés de
séparation
membranaire

Chapitre III. Généralités sur les procédés de séparation membranaire

La séparation des terres rares constitue le défi le plus important qui préoccupe les scientifiques mais aussi les industriels tant sur le plan interne qu'externe à ces substances. En effet, sur le plan interne, la séparation entre éléments voisins (Ce/La, Nd/Pr, Sm/Eu, ...) nécessite souvent des moyens technologiques très avancés, néanmoins très peu rentables à grande échelle. Quant à la séparation des autres minéraux dans lesquels ils se trouvent, les outils sont souvent pollués et très énergivores.

C'est pourquoi, le recours à des technologies propres, efficaces et efficaces conduit à de meilleures perspectives.

Ces techniques englobent celles faisant appel à des gradients de pression comme l'osmose inverse, la nanofiltration ou l'ultrafiltration ou des gradients électriques tels que l'électrodialyse, l'électrodéionisation ou l'électro-remédiation, ou bien les gradients chimiques comme la dialyse sous toutes ses formes.

Donnons d'abord un aperçu général sur les différentes techniques de séparation membranaire :

A.III.1 Procédés de séparation membranaire

L'essor des techniques de séparation membranaire a connu un développement récent de plus en plus marquant pour l'industrie. On les retrouve dans les traitements des industries laitières, des boissons, des jus et concentrés et dans tout le secteur agroalimentaire. Elles sont très employées dans le traitement de l'eau, ainsi que dans les secteurs pharmaceutiques, chimique et environnemental.

Actuellement, de grandes variétés de membranes sont employées après adaptation aux différents procédés de séparations.

Les membranes sont utilisées et classées suivant leur mode de fonctionnement.

A.III.1.1 Définition d'une membrane

Une membrane est un matériau (organique ou inorganique) de faible épaisseur permettant le transport sélectif d'espèces chimiques sous l'action d'une force de transfert [123]. Elle permet ou interdit le transfert de certaines espèces présentes dans les deux milieux qu'elle sépare.

En général, l'effet stérique de la taille des particules par rapport à la porosité de la membrane en absence ou en présence d'une pression exercée conduit au passage ou à la rétention des espèces chimiques (*Figure A. 11*).

Les éléments traversant la membrane sont en aval de celle-ci et sont considérés comme perméat. Tandis que ceux ne franchissant pas la barrière sont gardés en amont et appelés rétentat.

Les performances d'une membrane sont guidées par sa perméabilité, sa sélectivité, sa résistance, ainsi que la taille de ses pores.

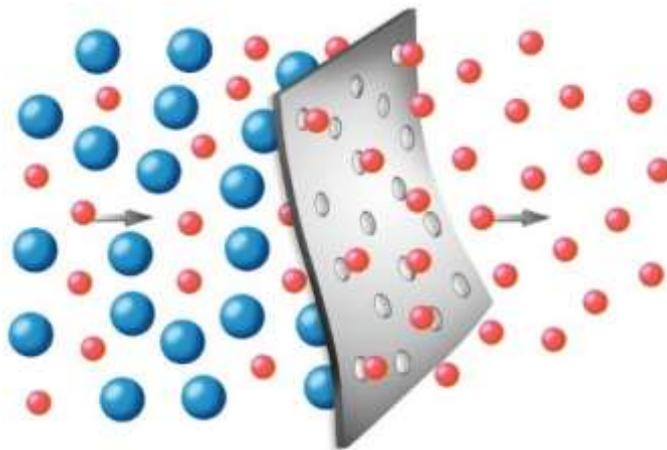


Figure A. 11 Principe de fonctionnement d'une membrane [124].

A.III.1.2 Classification des membranes

La nature, la géométrie et la structure des membranes les différencient les unes des autres.

Ce sont les caractéristiques chimiques et structurales qui orientent la spécificité des applications et les performances des séparations.

A.III.1.2.1 Classement selon la nature

Les membranes sont élaborées à l'aide de différents matériaux de type minéral, organique, hybride ou composite et donnant naissance à des matériaux denses ou poreux. Il existe différents types de membranes :

a) Membranes minérales

La composition de ce type de membranes minérales est à base de corps entièrement minéraux (matières céramiques, métal fritté, verre) [125]. Elles sont épaisses, de 2 à 3 mm, et disponibles principalement sous forme tubulaire et multicanaux (*Figure A. 12*).

Les membranes minérales sont largement convoitées et répandues car elles sont très sélectives, très perméables, résistantes à la chaleur et aux fortes pressions et ont une durée de vie élevée [125].



Figure A. 12 Membrane minérale [126].

b) Membranes organiques

Leurs structures sont asymétriques et sont fabriquées à partir de matériaux organiques polymériques [127].

Les polymères les plus utilisés, on cite, les poly acrylonitriles (PAN), les poly sulfones (PS), les polyéthersulfone (PES), les poly fluorures de vinylidène (PVDF), les poly carbonates (PC), les poly amides ainsi que les dérivées cellulosiques (*Figure A. 13*).

Comparativement aux membranes minérales, elles sont plus utilisées malgré leurs faibles résistances thermiques et chimiques, mais dont le coût est nettement moins cher.

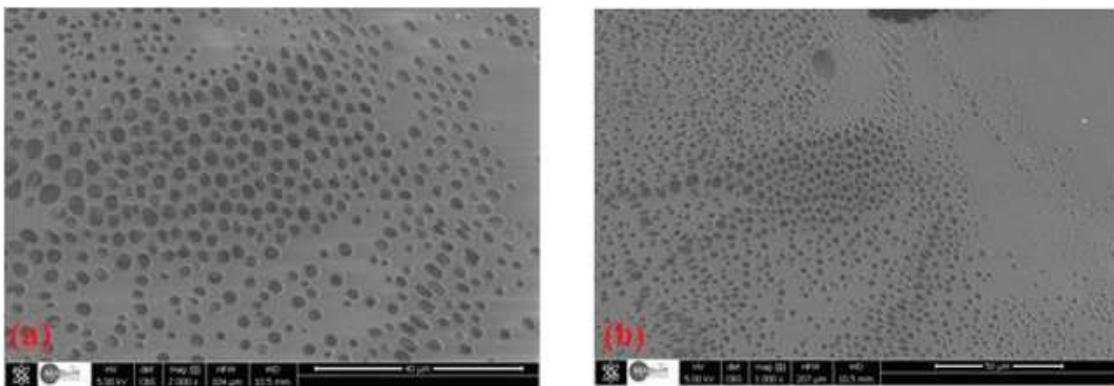


Figure A. 13 Vue microscopique d'une membrane organique [128].

c) Membranes composites

Les membranes composites sont caractérisées par une structure asymétrique constituée de façon hétérogène de multiples matériaux et dont l'épaisseur est beaucoup plus fine que celle des membranes (non composites) (**Figure A. 14**). Elles sont constituées de superposition de plusieurs couches distinctes de par leur nature chimique ou de leur état physique et elles sont d'origine minérale ou organique :

- Organiques (agencement en plusieurs couches de polymères organiques).
- Minérales ou organo-minérales (Un support en carbone ou en alumine est associé à du métal tel que le titane [129]).

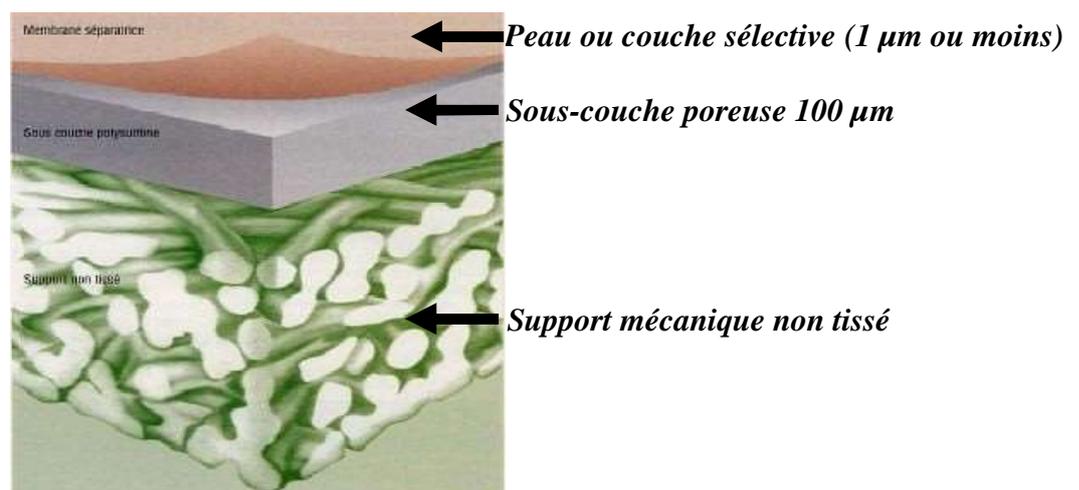


Figure A. 14 Membrane composite [130].

A.III.1.2.2 Classement selon la géométrie

Les géométries commercialisées sont adaptées à des modules ou supports plans, fibres creuses, spiralées ou tubulaires. A chacune son mode nettoyage et son protocole de montage.

a) Membranes plates

C'est l'une des formes les plus anciennes et les plus simples. Les modules peuvent comporter une seule membrane (à l'échelle du laboratoire ou du semi-pilote), ou une succession d'un grand nombre de membranes (type filtre presse) à l'échelle industrielle (**Figure A. 15**).

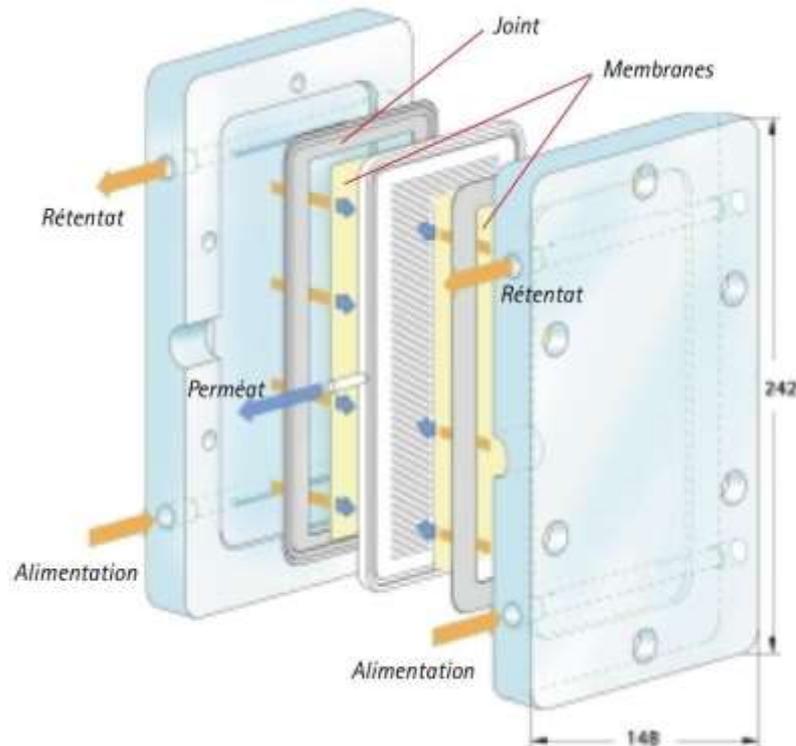


Figure A. 15 Schéma du module plan Ray-Flow X 100 (Orelis) qui contient des membranes planes [131].

b) Membranes à fibres creuses

Cette configuration est choisie pour conférer une plus forte densité d'écoulement du liquide par module (*Figure A. 16*). Le diamètre externe de la fibre creuse est inférieur à 1mm [132].

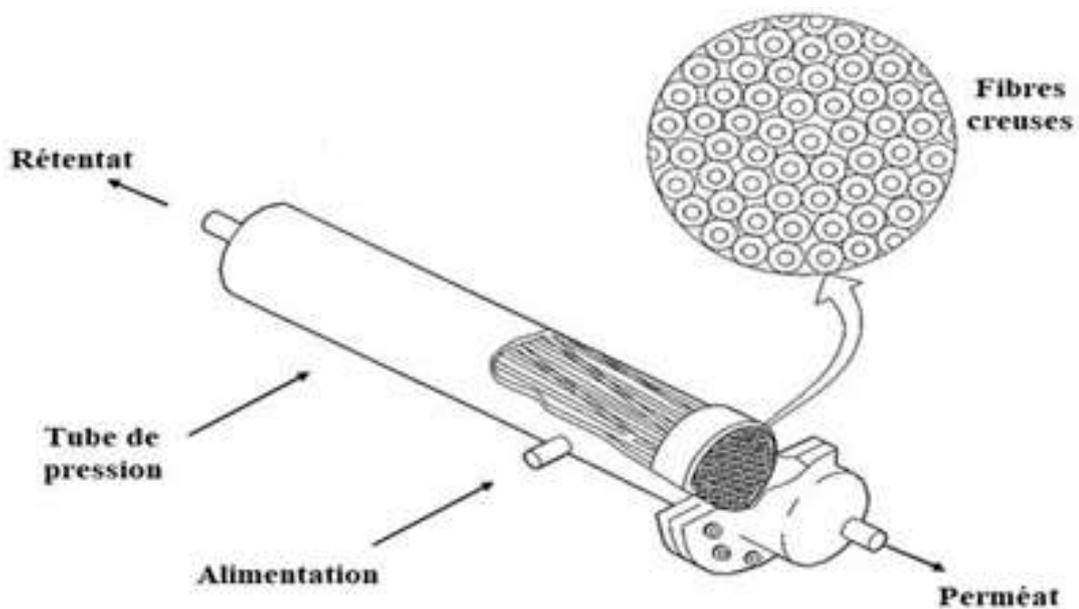


Figure A. 16 Membrane à fibre creuse [131].

c) Modules spiralés (enroulés)

C'est un long film de membrane plate qui est enroulé sur elle-même dans un type particulier de module. Elle enveloppe un tube poreux qui recueille le filtrat (*Figure A. 17*). Le cylindre multicouche obtenu permet l'écoulement du liquide selon le schéma spiralé vers le tube poreux alors que l'alimentation circule axialement dans les canaux [133].

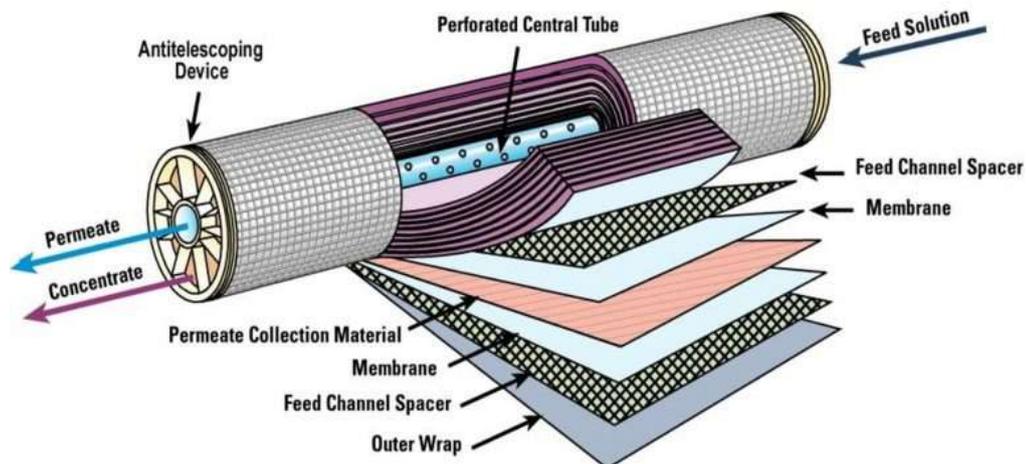


Figure A. 17 Membrane enroulée en spirale [134].

d) Modules tubulaires

Ces modules renferment plusieurs membranes de forme tubulaire, ayant des diamètres internes entre 4 et 25 mm (*Figure A. 18*). Dans un même module, on peut placer plusieurs tubes individuels [127].

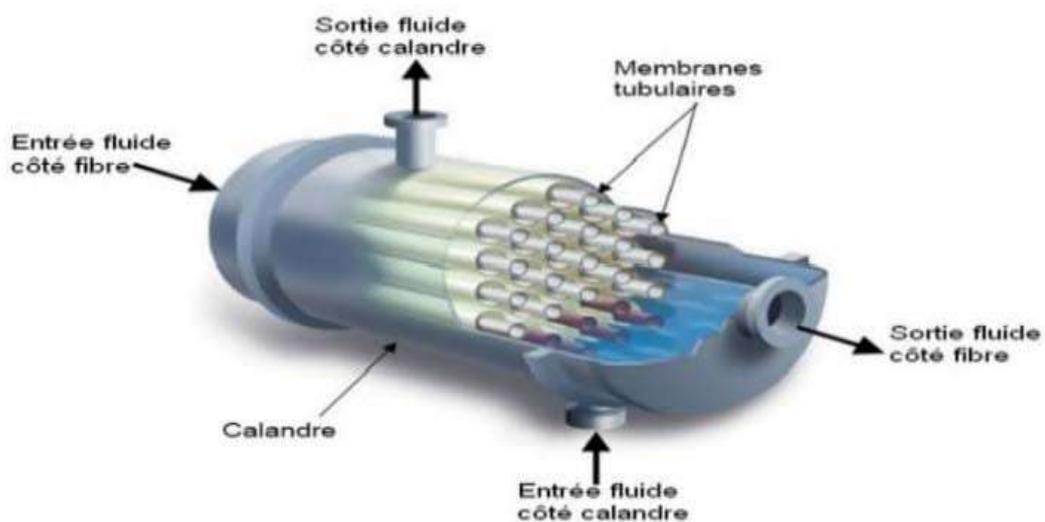


Figure A. 18 Module tubulaire [135].

A.III.1.2.3 Classement selon la structure

a) Membranes poreuses

L'effet de tamisage régit les mécanismes dans ce type de membranes où le rapport du volume des espaces vides et/ou espace occupé sur le volume total de la matrice.

Dans ce cas, l'outil de séparation du soluté par des membranes poreuses devient tributaire de la taille moléculaire et de distribution de tailles de pores.

On distingue trois catégories de pores selon leur taille. La terminologie suivante adoptée et recommandée par L'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) :

- Des diamètres inférieurs à 2 nm : nanopores.
- Des diamètres compris entre 2 et 50 nm : mésopores.
- Des diamètres supérieurs à 50 nm : macropores [136].

b) Membranes denses

La diffusion dans ce type de membranes non poreuses à lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires de la membrane sous l'impulsion d'un gradient de pression, d'un gradient de concentration, ou d'une différence de potentiel électrique (*Figure A. 19*).

Le succès de ces matériaux dense repose sur des épaisseurs aussi fines que possible. C'est ainsi que les membranes denses peuvent séparer les perméats de même taille si leur concentration diffère de manière significative [137].

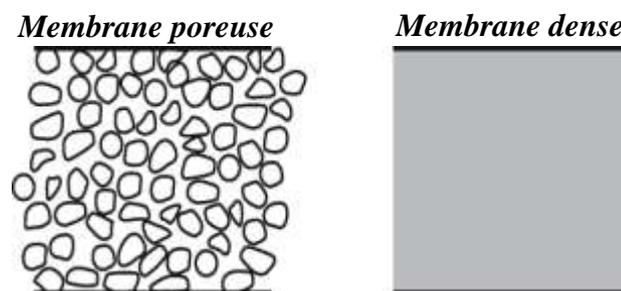


Figure A. 19 Schémas des membranes poreuses et denses [138].

c) Membranes isotropes

Ces membranes ont des tailles de pores homogènes où la structure symétrique est la même sur toute l'épaisseur [139].

Une membrane symétrique doit être la plus fine possible car la résistance intrinsèque des membranes symétriques est proportionnelle à l'épaisseur [136].

d) Membranes anisotropes

La structure hétérogène asymétrique varie d'une couche à une autre (**Figure A. 20**). Deux sous-types de membranes asymétriques peuvent être distingués ; les membranes constituées d'un même matériau mais de dépôt variant de façon graduelle suivant leur épaisseur ou de membranes composées de couches de différents matériaux.) [136].

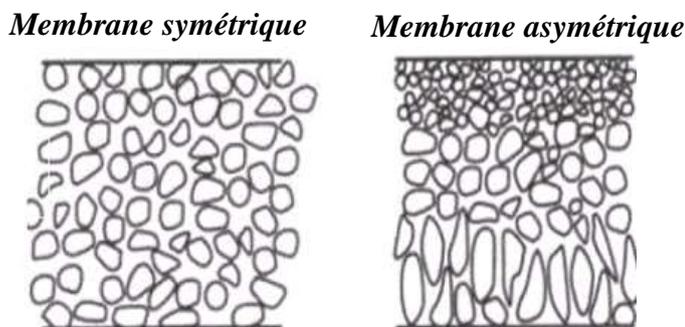


Figure A. 20 Schémas des membranes symétriques et asymétriques [130].

e) Membranes liquides

Elles se comportent comme une barrière semi-perméable permettant la migration d'un ou plusieurs solutés contenus dans la phase source d'alimentation vers la phase réceptrice [140].

Les membranes liquides se définissent comme un système dans lequel une phase organique non miscible à l'eau composée d'un transporteur dissout dans un diluant organique sépare deux milieux aqueux et homogène (phase source) [141]. (**Figure A. 21**).

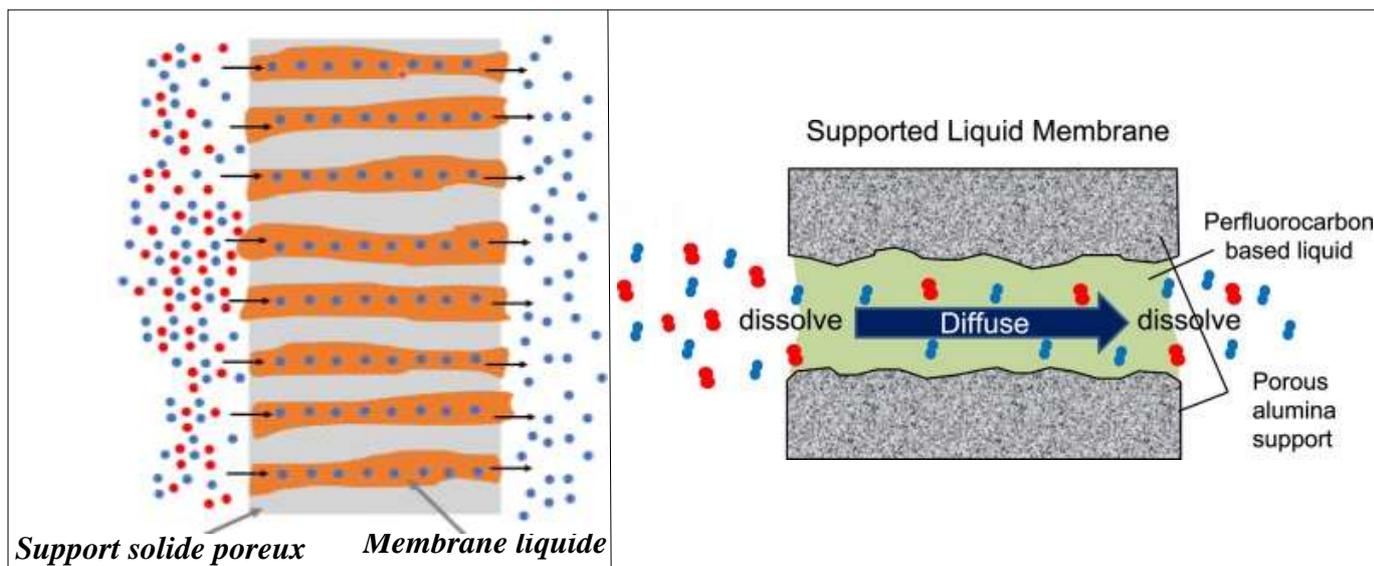


Figure A. 21 Membrane liquide supportée [142,143].

f) Membranes échangeuses d'ions

Une membrane échangeuse d'ions (MEI) est conçue sous forme d'une feuille de faible épaisseur à travers laquelle peut s'établir un transport sélectif d'ions (**Figure A. 22**).

Il existe deux types de membranes échangeuses d'ions :

- Les membranes échangeuses de cations (MEC), qui contiennent des groupes chargés négativement fixés à une matrice de polymère tels que sulfonates $-\text{SO}_3^-$, ou carboxylates $-\text{COO}^-$.
- Les membranes échangeuses d'anions (MEA), contenant des groupements chargés positivement généralement ammonium tels que RNH_2^+ , R_2NH^+ et surtout R_3N^+ fixés à une matrice de polymère.

Les membranes échangeuses d'ions sont utilisées principalement dans les procédés d'électrodialyse.

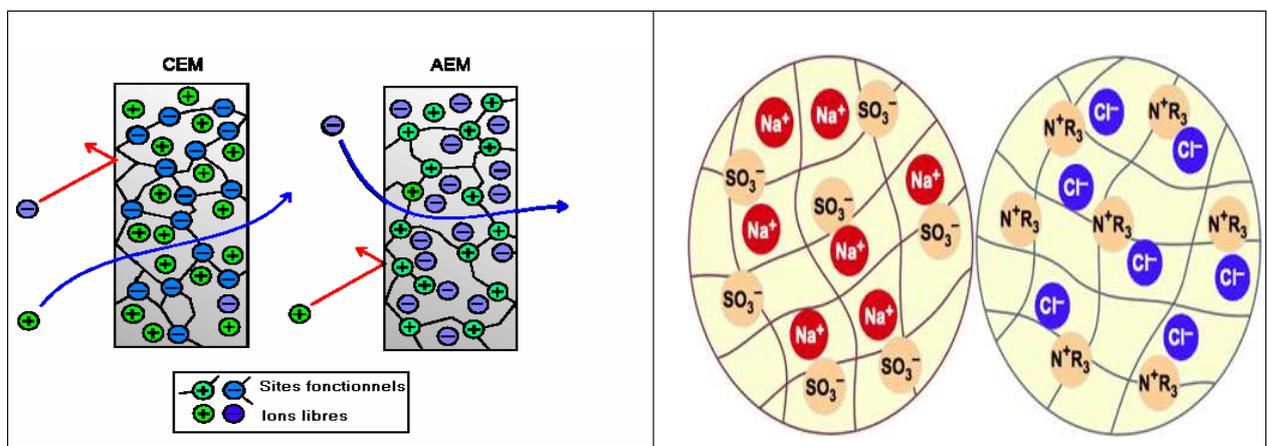


Figure A. 22 Membranes échangeuses d'ions[144,145].

A.III.1.3 Caractérisation des membranes

Pour caractériser les membranes, il faut généralement contrôler la taille de leurs pores ; leur seuil de coupure relatif à une masse moléculaire critique, leur sélectivité, leur perméabilité à l'eau pure dans les conditions standards, leur flux, leur résistance ainsi que le taux de gonflement.

A.III.1.3.1 La taille des pores

La taille des pores va du micron en microfiltrations, au nanomètre en nanofiltration, à quelques Angströms dans le cas d'une membrane d'osmose inverse. La porosité d'une membrane est rarement parfaitement uniforme. A des échelles en deçà du nanomètre,

il devient difficile d'évaluer les porosités, ce qui engendre un mécanisme de transfert d'eau à travers la membrane non pas par simple convection mais aussi par diffusion au travers du matériau membranaire. La structure polymérique du matériau change en fonction des énergies d'activations, donc de la température [125].

A.III.1.3.2 Le seuil de coupure

Le poids moléculaire de la plus petite molécule arrêtée à 90% par la membrane dans des conditions opératoires données représente le seuil de coupure. Il est exprimé en Daltons tels que (1 Da = 1 g/mol).

Plus le seuil de coupure d'une membrane est faible, et plus cette membrane peut retenir de petites molécules ou colloïdes. Le seuil de coupure est relié principalement à la taille de pores de la membrane, mais aussi à sa charge, à son degré d'hydratation du pH et au pouvoir ionique de la solution à filtrer, de la pression d'opération et le flux de perméation [146].

A.III.1.3.3 La sélectivité d'une membrane

La sélectivité est une caractéristique essentielle néanmoins difficile à quantifier. Cette caractéristique est liée à la nature même de la membrane, physique et chimique [125] et permet de connaître les affinités de la membrane vis-à-vis des espèces à séparer en fonction de leur taille, de la charge, de leur valence, de leur état d'hydrophilie, etc.

Elle s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité :

$$TR = 1 - \frac{C_P}{C_0} \times 100\% \quad \text{Équation A. 2}$$

Où :

- C_0 : est la concentration de l'espèce à retenir dans la solution ;
- C_P : est la concentration de la même espèce dans le perméat.

Il existe deux valeurs particulières du TR, les valeurs sont exprimées en pourcentages :

- TR = 0% signifie que le soluté n'est pas du tout retenu par la membrane.
- TR = 100% c'est-à-dire le soluté est entièrement retenu par la membrane [147].

A.III.1.3.4 La perméabilité d'une membrane

La perméabilité est un paramètre qui caractérise la traversée de l'eau au travers de la membrane. La perméabilité dépend principalement de la taille des pores ainsi que de l'épaisseur de la membrane pour les membranes poreuses. Elle dépend aussi des propriétés chimiques dans le cas des membranes denses [125].

A.III.1.3.5 Le flux

Le flux de transport est défini par le débit de perméation, Q_p , divisé par la surface membranaire. Il représente aussi la vitesse du fluide perpendiculaire à la surface de la membrane [148].

$$j = \frac{Q_p}{S} \quad \text{Équation A. 3}$$

A.III.1.3.6 La résistance d'une membrane

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane est définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est reliée à sa perméabilité [149].

$$R_m = \frac{1}{\mu \cdot A} = \frac{S \Delta P}{Q_p} \quad \text{Équation A. 4}$$

Où :

- μ : est la viscosité dynamique ;
- A : est la perméabilité de la peau de la membrane ;
- S : est la surface membranaire ;
- ΔP : est la pression transmembranaire ;
- Q_p : est le débit de perméation du solvant pur.

A.III.1.3.7 Le taux de gonflement

Les membranes gonflent lorsqu'elles sont mises en contact avec des solutions aqueuses à cause de la pénétration des molécules d'eau au sein de cette solution, l'eau est donc retenue par les groupements hydrophiles qu'elles possèdent. Le résultat qui est le gonflement de la membrane peut se quantifier par le taux de gonflement de la membrane T_g .

Il s'exprime souvent en pourcent et peut être calculé par la formule :

$$Tg = \frac{m_h - m_s}{m_h} \quad \text{Équation A. 5}$$

Où :

- m_h : est la masse de la membrane humide ;
- m_s : est la masse de la membrane sèche.

A.III.1.4 Synthèse de la membrane

Deux techniques jusque-là employées et qui font l'objet des protocoles les plus utilisés :

A.III.1.4.1 Technique d'évaporation de solvant

Cette méthode permet la préparation d'une membrane, à base de polymères, par dissolution d'un ou plusieurs polymères dans un ou plusieurs solvants. La membrane est récupérée après évaporation du solvant.

A.III.1.4.2 Méthode d'inversion de phase

C'est le changement d'état par l'inversion de phase du liquide au solide dans un processus de transformation contrôlée du polymère, elle dépend fortement de la nature du solvant et du polymère utilisés.

Quatre techniques de base sont utilisées pour créer des membranes à inversion de phase : la précipitation à partir de la phase vapeur, la précipitation par évaporation contrôlée, la séparation de phase induite thermiquement et la précipitation par immersion. Cette dernière est la plus utilisée pour préparer les membranes polymères (*Figure A. 23*).

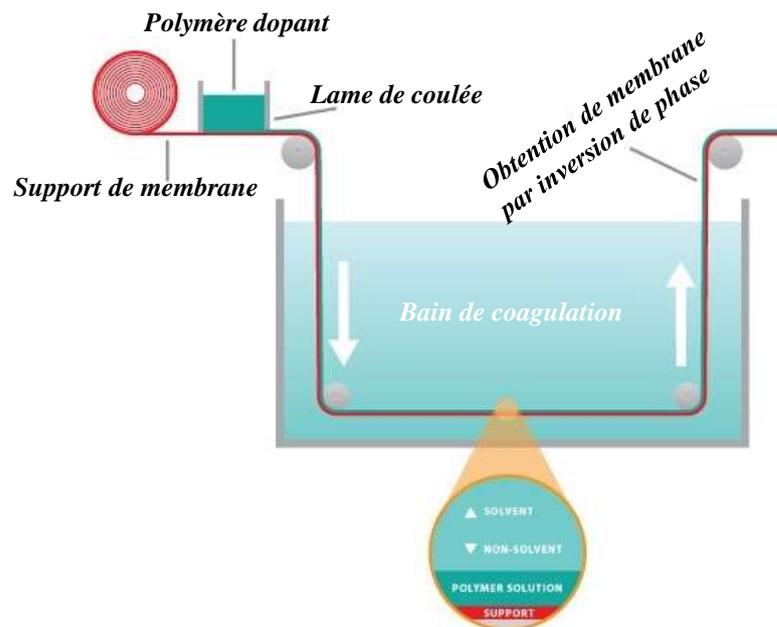


Figure A. 23 Schéma de la méthode d'inversion de phase [150].

A.III.1.5 Description des procédés membranaires

A.III.1.5.1 Définition d'un procédé membranaire

Les procédés de séparation membranaire sont utilisés pour concentrer une solution, d'isoler ou séparer un ou plusieurs constituants. Pour cela, on utilise des membranes sélectives qui peuvent être définies comme une interface qui sépare deux milieux et contrôle le transport des constituants. Ces procédés utilisent une force qui peut être un gradient de pression, un gradient de température, un gradient de concentration ou un gradient de potentiel.

Les critères de sélection d'un procédé membranaire dépendent des caractéristiques des membranes et des substances à séparer.

A.III.1.5.2 Procédés basés sur un gradient de pression

Les procédés de séparation utilisant un gradient de pression sont définis comme des procédés de filtration. Cette force motrice qui est l'origine du transfert de la matière à travers une membrane poreuse est due à la différence de pression de part et d'autre de la membrane, également définie comme la pression transmembranaire (PTM).

On distingue quatre niveaux de filtration membranaire, leurs applications sont variées et elles diffèrent principalement par la taille des pores : la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI).

La **Figure A. 24** suivante les illustre parfaitement :

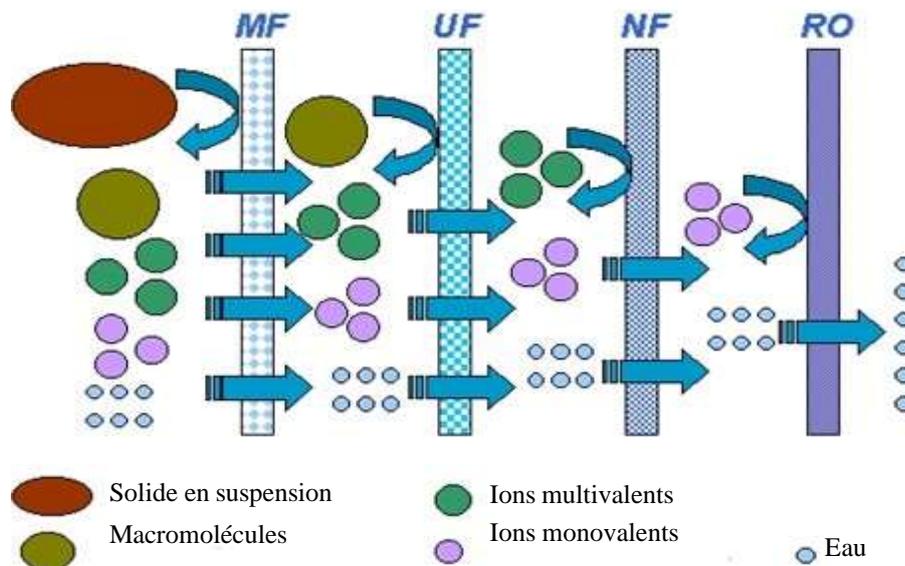


Figure A. 24 Schéma de procédés utilisant un gradient de pression [124].

a) La microfiltration (MF)

La microfiltration (MF) est un procédé de séparation qui met en œuvre des membranes de diamètre des pores variant entre 0.1 et 10 μm [151]. Elle rend donc possible la rétention de particules dont la taille se situe entre 0.1 et 10 μm , comme les émulsions d'huile, les bactéries, les levures, les plus gros colloïdes et les gros virus. Le mécanisme est basé sur l'effet tamis. Les pressions appliquées sont très basses pour éviter le phénomène de colmatage.

b) L'ultrafiltration (UF)

L'ultrafiltration (UF) est un procédé de filtration qui met en œuvre des membranes de diamètre des pores plus fins entre 1 et 100 nm [151]. Les membranes d'ultrafiltration peuvent retenir des colloïdes plus petits, les pigments et les virus non retenus en MF, mais retiennent surtout les protéines et les antibiotiques. La technique nécessite l'utilisation des pressions supérieures à celles rencontrées en microfiltration.

c) La nanofiltration (NF)

La nanofiltration (NF) est le procédé membranaire qui met en exergue la séparation d'espèces au travers de pores dont les diamètres sont inférieurs à 1 nm.

Cette technique permet la récupération des protéines hydrolysées, la concentration des sucres ainsi que la purification des colorants solubles et des pigments [152].

d) L'osmose inverse (OI)

L'osmose inverse (OI) est un procédé ancien qui utilise des membranes denses ne laissant passer dans le perméat que les molécules d'eau au détriment des sels. Le principe repose sur un équilibre de la concentration du soluté de part et d'autre de la membrane semi-perméable [151]. Les pressions appliquées en OI sont très élevées et varient de 20 à 80 bars [127].

A.III.1.5.3 Procédés basés sur un gradient de température

C'est le transfert de matière qui est provoqué par le transfert de chaleur. Celui-ci intervient lorsqu'une membrane sépare deux phases ayant des températures différentes.

a) La thermo-osmose ou thermo-diffusion

La thermo-osmose est le passage d'un fluide à travers une membrane contre la pression hydrostatique, due à un gradient de température. Elle distribue un écoulement à travers un milieu poreux causé par des différences de température. L'osmose est ainsi dirigée par la chaleur.

b) La distillation membranaire

La distillation par membrane (MD) est un processus de séparation à commande thermique dans lequel seules les molécules de vapeur sont transférées à travers une membrane hydrophobe microporeuse. La force motrice dans le procédé MD est la différence de pression de vapeur induite par la différence de température à travers la membrane hydrophobe.

c) La pervaporation

Dès passage par la membrane, il y a vaporisation. La pervaporation est le seul procédé qui fait intervenir un changement de phase du pénétrant entre les deux côtés du film sélectif puisqu'elle associe une vaporisation à un phénomène de partage et de diffusion au travers une membrane dense de polymère (*Figure A. 25*). Cette technique est actuellement utilisée pour traiter des mélanges hydro organiques (déshydratation de solvants et extraction de composés organiques).

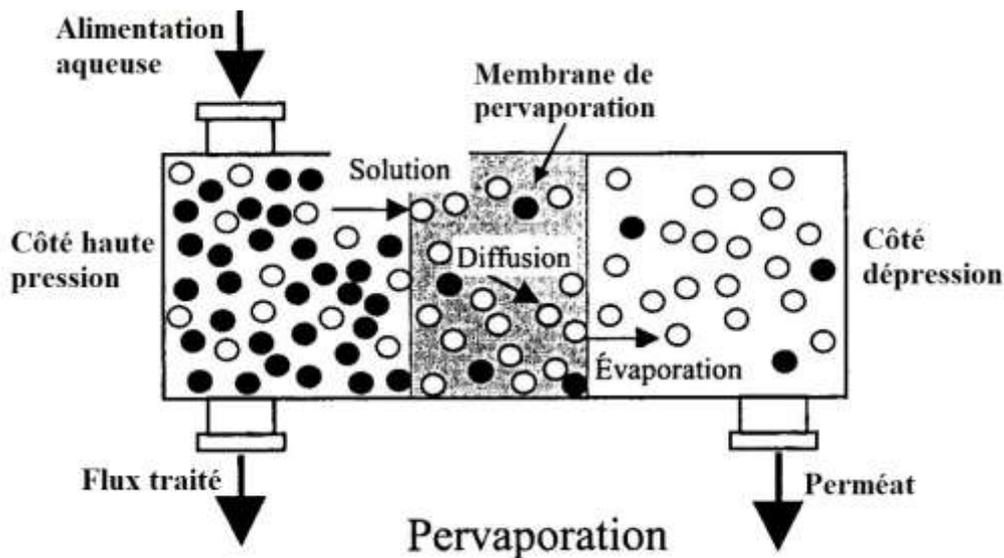


Figure A. 25 Schéma du principe de la pervaporation [153].

A.III.1.5.4 Procédés basés sur un gradient de concentration

Le transfert s'accomplit grâce à la différence de concentration d'une espèce de part d'autre de la membrane. Ce gradient de concentration est créé lorsqu'un composé chimique ou un ion est quantitativement différent d'un côté à l'autre d'une membrane. Ce passage d'un soluté est en fonction de la taille moléculaire et du gradient de concentration.

a) La dialyse

La dialyse est une technique de laboratoire classique qui repose sur la diffusion sélective de molécules à travers une membrane semi-perméable pour séparer les molécules en fonction de leur taille et de leur mobilité. Les conditions de dialyse peuvent être contrôlées ou modifiées afin d'obtenir les résultats souhaités quel que soit le domaine d'application de la dialyse.

➤ Dialyse de Donnan

La dialyse ionique croisée ou la dialyse de donnan est un procédé de séparation membranaire dans lequel deux ou plusieurs ions sont échangés de part et d'autre de la membrane ionique sous la seule action de leur gradient de concentration (*Figure A. 26*). Les domaines d'applications sont par exemple la préconcentration de terres rares pour des dosages [154] et la préconcentration de Cu, Ni, Co, Cd et Mn pour dosage par chromatographie ionique [155].

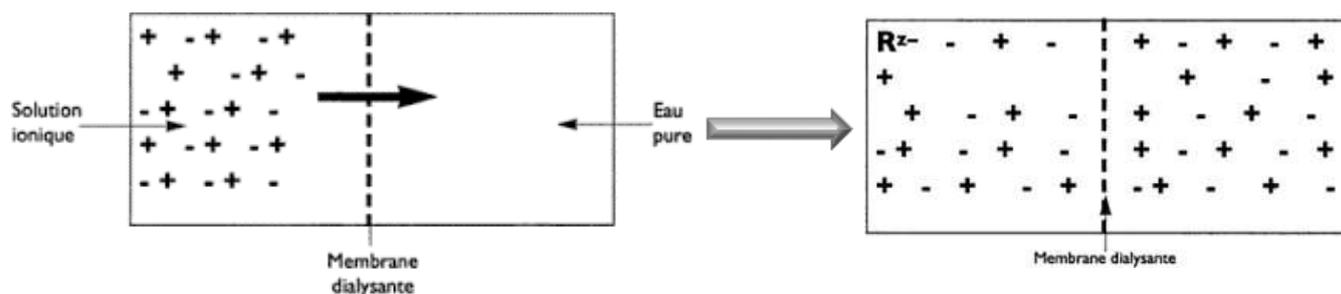


Figure A. 26 Schéma du principe de la dialyse de Donnan [156].

A.III.1.5.5 Procédés basés sur un gradient de potentiel électrique

Ces procédés dont la force motrice est la différence de potentiel électrique appliquée entre deux électrodes séparées par une ou plusieurs membranes, combinent le caractère permselectif des membranes échangeuses d'ions et la différence de potentiel électrique qui est liée à l'aptitude des ions chargés à conduire le courant. En présence de la force motrice, les ions positifs d'une solution ionique migrent vers la cathode, tandis que les ions négatifs migrent vers l'anode [137]. On distingue :

a) L'électrodialyse

L'électrodialyse est un procédé électrochimique qui permet d'extraire les ions contenus dans une solution. L'extraction se fait par migration des ions à travers des membranes sélectives. Sous l'effet d'un courant appliqué dans les deux extrémités, les cations sont attirés vers l'électrode négative (cathode) et les anions vers l'électrode positive (anode) (Figure A. 27). En raison de la sélectivité des membranes, c'est-à-dire les cations peuvent uniquement traverser les membranes cationiques et les anions les membranes anioniques, on obtient le diluât et le concentrât. Si l'on place sur le trajet des ions une série de membranes permselectives, les unes aux anions, les autres aux cations, alternativement, la migration est limitée dans les compartiments formés par cette série de barrières [157].

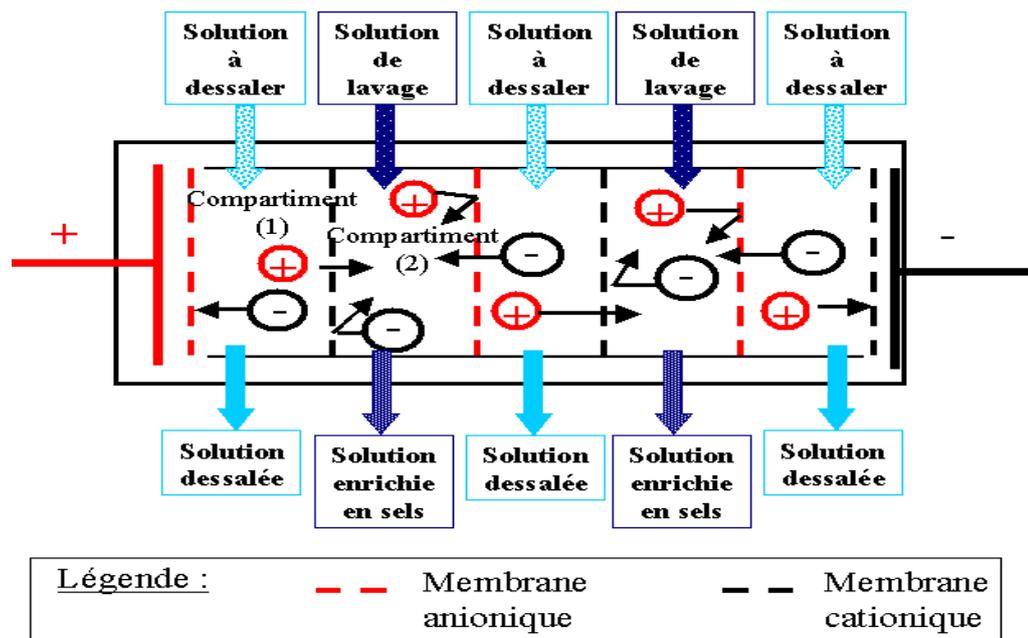


Figure A. 27 Schéma du principe de L'électrodialyse [158].

b) L'électrodéionisation :

C'est une technique récente qui combine les membranes échangeuses d'ions, les résines et le champ électrique. Elle consiste en une élution des ions présents dans la résine sous l'influence d'un champ électrique puis passage par la membrane.

Dans un dispositif d'électrodialyse, un lit de résine est placé dans le compartiment du diluat. La résine est placée en sandwich entre deux membranes échangeuses d'ions pour assurer l'orientation des cations et des anions. La présence d'un lit de résine augmente la conductivité du compartiment central et permet une meilleure purification avec une réduction des phénomènes de polarisation [137].

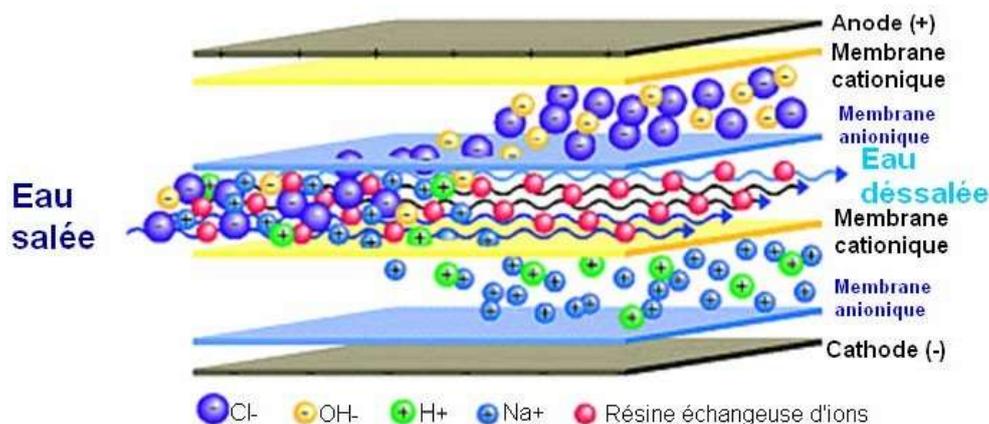


Figure A. 28 Schéma du principe de l'électrodéionisation [159].

A.III.1.6 Application des procédés membranaires

Le tableau suivant (*Tableau A. 15*) récapitule quelques applications des membranes dans les procédés de séparation :

Tableau A. 15 Domaines d'application des procédés membranaires.

Domaines d'application	La microfiltration	L'ultrafiltration	La nanofiltration	L'osmose inverse
L'industrie agroalimentaire	<p>Epuration bactérienne du lait écrémé.</p> <p>Filtration stérilisante et clarification de boissons, bières, gélatine...</p> <p>Production du jus de pomme clarifié.</p>	<p>Concentration de lait entier pour la fabrication de fromages frais.</p> <p>Récupération de protéines du lactosérum.</p> <p>Séparation pulpe-sérum de jus d'agrumes.</p>	<p>Déminéralisation du lactosérum.</p> <p>Séparation d'acides aminés et de peptides du lait.</p>	<p>Concentration de jus de fruits pulpeux.</p> <p>Désalcoolisation de la bière.</p> <p>Concentration du blanc d'œuf.</p>
L'industrie pharmaceutique	<p>Filtration stérilisante de solutions intraveineuses, vaccins, sérum, plasmas.</p>	<p>Concentration de vaccins</p> <p>fractionnement du sang.</p>	<p>Fractionnement de petits peptides et d'acides aminés.</p>	<p>Concentration d'alcaloïdes.</p> <p>Production d'eau ultrapure (dialyse rénale).</p>
Traitement de l'eau	<p>L'extraction des métaux toxiques à partir des eaux usées industrielles.</p> <p>Elimination de la pollution organique particulaire et Colloïdale.</p>	<p>Production d'eau stérile.</p>	<p>Adoucissement d'eau potable avec élimination de petites molécules toxiques.</p>	<p>Dessalement d'eau de mer et d'eaux saumâtres.</p>
Traitements d'effluents	<p>Récupération de colorants de l'industrie textile.</p>	<p>Recyclage de bains de dégraissage.</p>	<p>Traitement d'effluents contenant des molécules organiques et des dérivés halogénés.</p>	<p>Récupération de lactose, d'acide lactique et de sucre.</p>

➤ **Les avantages et inconvénients de l'utilisation des procédés à membranes**

Il est important de tirer profit des avantages :

- Le procédé est réalisé en général à température ambiante, ceci est particulièrement important dans l'industrie agro-alimentaire et la biotechnologie [123].
- La séparation est fondée sur des critères physiques (diamètres de pores) et ne fait pas intervenir de réactifs chimiques comme extractant (solvants, acides, bases...), réactifs qui sont, en général, une source importante de pollution [160].
- L'environnement est respecté : les procédés intégrant les membranes sont à considérer comme des opérations propres [123].

Par contre,

- Le colmatage des membranes se traduit par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité qui n'est pas toujours souhaitable [160].
- La sélectivité imparfaite des membranes : elle n'est jamais égale à 100 % [160].
- La durée de vie des membranes limitée, soit par perte de résistance mécanique, soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage [160].

Conclusion :

Dans ce chapitre, les principales caractéristiques des matériaux membranaires ont été données parallèlement aux procédés qui permettent leur utilisation. Il s'est agi, de classer les membranes suivant leurs structures et leurs propriétés afin de pouvoir associer les phénomènes de séparation avec les équilibres aux interfaces.

Références
bibliographiques
partie A

Références partie A

- [1] Y. Qu, B. Lian, Bioleaching of rare earth and radioactive elements from red mud using *Penicillium tricolor* RM-10, *Bioresour. Technol.* 136 (2013) 16–23. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.070>.
- [2] D. Park, A. Middleton, R. Smith, G. Deblonde, D. Laudal, N. Theaker, H. Hsu-Kim, Y. Jiao, A biosorption-based approach for selective extraction of rare earth elements from coal byproducts, *Sep. Purif. Technol.* 241 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116726>.
- [3] P. Henderson, Rare Earth Element Geochemistry., *Rare Earth Elem. Geochemistry.* 48 (1983) 2399. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(84\)90239-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(84)90239-4).
- [4] D. Bauer, D. Diamond, J. Li, D. Sandalow, P. Telleen, B. Wanner, *Critical Materials Strategy: US Department of Energy*, 2010. <https://doi.org/10.2172/1000846>.
- [5] V. Fernandez, Rare-earth elements market: A historical and financial perspective, *Resour. Policy.* 53 (2017) 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>.
- [6] M. Humphries, Rare earth elements: The global supply chain, in: *Crit. Mater. Strateg. Clean Energy Technol.*, Nova Science Publishers, Inc., 2011: pp. 143–158.
- [7] U.S.G. Survey, Mineral Commodity Summaries 2020, in: *U.S. Geol. Surv.*, 2016: pp. 1078–1089. [10.3133/mcs2020](https://doi.org/10.3133/mcs2020).
- [8] K.A. Gschneidner, A.H. Daane, Chapter 78 Physical metallurgy, in: *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*, Elsevier, 1988: pp. 409–484. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(88\)11010-6](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(88)11010-6).
- [9] A. Leveque, P. Maestro, Rare-earth elements, (1993). https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:25069080.
- [10] Properties of the Elements and Inorganic Compounds, *CRC Handb. Chem. Phys.* (2019) 4-1-4–139. <https://doi.org/10.1201/9781315380476-4>.
- [11] D. P, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, *J. Mol. Struct.* 268 (1992) 320. [https://doi.org/10.1016/0022-2860\(92\)85083-s](https://doi.org/10.1016/0022-2860(92)85083-s).
- [12] R.M. Smith, A.E. Martell, *Inorganic Ligands*, *Crit. Stab. Constants.* (1976) 1–129. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-5506-0_1.

-
- [13] K. Spahiu, J. Bruno, A selected thermodynamic database for REE to be used in HLNW performance assessment exercises SVENSK KARNBRANSJ.EHANTERING AB SWEDISH NUCLEAR FUEL AND WASTE MANAGEMENT CO, (1995).
- [14] J.L. Faundeen, T.E. Burley, J.A. Carlino, D.L. Govoni, H.S. Henkel, S.L. Holl, V.B. Hutchison, E. Martin, E.T. Montgomery, C.C. Ladino, S. Tessler, L.S. Zolly, The United States Geological Survey Science Data Lifecycle Model, U.S. Geol. Surv. Open-File Rep. 2013–1265. (2013) 1–4. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.3133/ofr20131265>.
- [15] V. Fernandez, Rare-earth elements market: A historical and financial perspective, *Resour. Policy*. 53 (2017) 26–45. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2017.05.010>.
- [16] USGS, Rare Earths Statistics and Information, *Miner. Commod. Summ.* (2019) 132–133. https://www.usgs.gov/centers/nmic/rare-earths-statistics-and-information%0Ahttp://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/rare_earths/#pubs.
- [17] K. Bru, P. Christmann, J. Labbé, G. Lefebvre, *Panorama 2014 du marché des Terres Rares*, *Rapp. Public.* (2015) 194. http://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/upload/documents/Panoramas_Metaux_Strateg/rp-65330-fr-terresrarespublic.pdf.
- [18] N. Krishnamurthy, C.K. Gupta, *Extractive metallurgy of rare earths*, second edition, *Extr. Metall. Rare Earths*, Second Ed. (2015) 1–809. <https://doi.org/10.1201/b19055>.
- [19] G.K. Gupta, N. Krishnamurthy, *Extractive metallurgy of rare earths*, *Int. Mater. Rev.* 37 (1992) 197–248. <https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.197>.
- [20] P. Möller, P. Cerny, F. Saupé, *Lanthanides, Tantalum and Niobium: mineralogy, geochemistry, characteristics of primary ore deposits, prospecting, processing and applications - Proceedings of a workshop in Berlin, Nov. 1986*, *Spec. Publ. No. 7 Soc. Geol. Appl. to Miner. Depos.* (1989) 380. <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=geh&AN=2001-006372&lang=es&site=ehost-live>.
- [21] G. Ozbayoğlu, M.O. Atalay, *Beneficiation of bastnaesite by a multi-gravity separator*, *J. Alloys Compd.* 303–304 (2000) 520–523. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00639-3](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00639-3).
- [22] C. Wu, *Bayan obo controversy: Carbonatites versus Iron Oxide-Cu-Au-(REE-U)*, *Resour. Geol.* 58 (2008) 348–354. <https://doi.org/10.1111/j.1751-3928.2008.00069.x>.
-

-
- [23] X. Yang, J. V. Satur, K. Sanematsu, J. Laukkanen, T. Saastamoinen, Beneficiation studies of a complex REE ore, *Miner. Eng.* 71 (2015) 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.10.005>.
- [24] C. MeRn Gneuncctolt, Nn. Tou VIcon SscA, A uranium-and thorium-rich monazite from a south-alpine pegmatite at Piona, Italy, *Am. Mineral.* 63 (1978) 757–761. <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/ammin/article-abstract/63/7-8/757/40949>.
- [25] C.J. Ferron, S.M. Bulatovic, R.S. Salter, Beneficiation of Rare Earth Oxide Minerals, *Mater. Sci. Forum.* 70–72 (1991) 251–270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.70-72.251>.
- [26] R. Houot, Beneficiation of phosphatic ores through flotation: Review of industrial applications and potential developments, *Int. J. Miner. Process.* 9 (1982) 353–384. [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(82\)90041-2](https://doi.org/10.1016/0301-7516(82)90041-2).
- [27] A. Jordens, Y.P. Cheng, K.E. Waters, A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals, *Miner. Eng.* 41 (2013) 97–114. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017>.
- [28] T. Uda, K.T. Jacob, M. Hirasawa, Technique for enhanced rare earth separation, *Science* (80-.). 289 (2000) 2326–2329. <https://doi.org/10.1126/science.289.5488.2326>.
- [29] K.R. Long, B.S. Van Gosen, N.K. Foley, D. Cordier, The principal rare earth elements deposits of the United States: A summary of domestic deposits and a global perspective, *Non-Renewable Resour. Issues Geosci. Soc. Challenges.* (2012) 131–155. https://doi.org/10.1007/978-90-481-8679-2_7.
- [30] K. Binnemans, P.T. Jones, B. Blanpain, T. Van Gerven, Y. Yang, A. Walton, M. Buchert, Recycling of rare earths: A critical review, *J. Clean. Prod.* 51 (2013) 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>.
- [31] J.H. Rademaker, R. Kleijn, Y. Yang, Recycling as a strategy against rare earth element criticality: A systemic evaluation of the potential yield of NdFeB magnet recycling, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 10129–10136. <https://doi.org/10.1021/es305007w>.
- [32] J. Cui, E. Forssberg, Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review, *J. Hazard. Mater.* 99 (2003) 243–263. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X).
-

-
- [33] K. Larsson, C. Ekberg, A.Ø.-J.- Hydrometallurgy, U. 2013, Using Cyanex 923 for selective extraction in a high concentration chloride medium on nickel metal hydride battery waste: Part II: mixer–settler experiments, Elsevier. (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304386X13000157>.
- [34] Q. Tan, J. Li, X. Zeng, Rare Earth Elements Recovery from Waste Fluorescent Lamps: A Review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 45 (2015) 749–776. <https://doi.org/10.1080/10643389.2014.900240>.
- [35] C. Tunsu, M. Petranikova, M. Gergorić, C. Ekberg, T. Retegan, Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations, Hydrometallurgy. 156 (2015) 239–258. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.007>.
- [36] M.T. Ochsenkühn-Petropoulou, K.S. Hatzilyberis, L.N. Mendrinou, C.E. Salmas, Pilot-plant investigation of the leaching process for the recovery of scandium from red mud, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 5794–5801. <https://doi.org/10.1021/ie011047b>.
- [37] J.D. North, Cosmos: an illustrated history of astronomy and cosmology, Choice Rev. Online. 46 (2009) 46-4413-46-4413. <https://doi.org/10.5860/choice.46-4413>.
- [38] terre rare. Histoire, applications technologiques, la production, la distribution géologique, (n.d.). <https://boowiki.info/art/des-groupes-de-la-classification-periodique/terre-rare.html>.
- [39] Les terres rares : ombres de la transition énergétique ? | Atlante, (n.d.). <https://www.atlante.fr/les-terres-rares-ombres-de-la-transition-energetique/>.
- [40] X. Du, T.E. Graedel, Global in-use stocks of the rare earth elements: A first estimate, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 4096–4101. <https://doi.org/10.1021/es102836s>.
- [41] E. Alonso, A.M. Sherman, T.J. Wallington, M.P. Everson, F.R. Field, R. Roth, R.E. Kirchain, Erratum: Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies (Environmental Science and Technology (2012) 46:6 (3406-3414) DOI: 10.1021/es203518d), Environ. Sci. Technol. 46 (2012) 4684. <https://doi.org/10.1021/es3011354>.
- [42] A. Tukker, Rare earth elements supply restrictions: Market failures, not scarcity, hamper their current use in high-tech applications, Environ. Sci. Technol. 48 (2014) 9973–9974. <https://doi.org/10.1021/es503548f>.
-

-
- [43] A. Rollat, D. Guyonnet, M. Planchon, J. Tuduri, Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon, *Waste Manag.* 49 (2016) 427–436. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.011>.
- [44] E. Barteková, R. Kemp, National strategies for securing a stable supply of rare earths in different world regions, *Resour. Policy.* 49 (2016) 153–164. <https://doi.org/10.1016/j.resourpol.2016.05.003>.
- [45] J. Zhang, B. Zhao, B. Schreiner, Separation hydrometallurgy of rare earth elements, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>.
- [46] EUROPEAN COMMISSION, E. COMMISSION, EUROPEAN COMMISSION, E. COMMISSION, European Rare Earths Competency Network - Enterprise and Industry, DG Enterp. Ind. (2013). http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/erecon/index_en.htm%5Cn%5Chref%7Bhttp://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/erecon/index%5C_en.htm%7D%7Bhttp://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/erecon/index_en.htm%7D.
- [47] A. Lévêque, D. Sciences, Terres rares Terres rares, *Techniques.* 33 (2012). https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=zhqex2_Wes0C&oi=fnd&pg=PA1&dq=Terres+rares,Techniques+Ingénieur+,+2005.&ots=e4k9KkyoY7&sig=GWu5SN5ljPCOLHBV9epgxHH_tkk.
- [48] N. Charles, J. Tuduri, G. Lefebvre, O. Pourret, K. Goodenough, N. Charles, J. Tuduri, G. Lefebvre, O. Pourret, F. Gaillard, N. Charles, J. Tuduri, G. Lefebvre, O. Pourret, Ressources en terres rares de l ' Europe et du Groenland : un potentiel minier remarquable mais tabou ? To cite this version : HAL Id : hal-03138953 Ressources en terres rares de l ' Europe et du Groenland : un potentiel minier remarquable mais tabou ?, (2021). <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-03138953/document>.
- [49] G. Lefebvre, Sursaut sur le marché des Terres Rares en 2017, *Minéralinfo.* (2017). <https://www.mineralinfo.fr/fr/ecomine/sursaut-sur-marche-des-terres-rares-2017>.
- [50] J. Zhang, C. Edwards, Mineral decomposition and leaching processes for treating rare earth ore concentrates, *Can. Metall. Q.* 52 (2013) 243–248. <https://doi.org/10.1179/1879139513Y.0000000084>.
-

-
- [51] J. Zhang, B. Zhao, B. Schreiner, Separation hydrometallurgy of rare earth elements, *Sep. Hydrometall. Rare Earth Elem.* (2016) 1–259. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28235-0>.
- [52] N. Fatherly, M. O’Neill, A. Glemza, Formerly Used Sites Remedial Action Program (FUSRAP) W. R. Grace Feasibility Study (FS) Alternative Development Process Challenges And Successes, *Archive.Wmsym.Org.* (n.d.). <http://archive.wmsym.org/2008/pdfs/8255.pdf>.
- [53] S. Peelman, Z.H.I. Sun, J. Sietsma, Y. Yang, Leaching of Rare Earth Elements: Review of Past and Present Technologies, *Rare Earths Ind. Technol. Econ. Environ. Implic.* (2015) 319–334. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-802328-0.00021-8>.
- [54] X. Bian, S. Yin, F. Zhang, W. Wu, G. Tu, Study on leaching process of activation bastnaesite by HCl solution, *Adv. Mater. Res.* 233–235 (2011) 1406–1410. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.233-235.1406>.
- [55] M.K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. Rajesh Kumar, K. Yoo, J.Y. Lee, Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals, *Hydrometallurgy.* 165 (2016) 2–26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>.
- [56] X. Huang, H. Li, X. Xue, G. Zhang, Development status and research progress in rare earth hydrometallurgy in China, *J. Chinese Rare Earth Soc.* 24 (2006) 129–133. <https://pubs.usgs.gov/of/2011/1042/of2011-1042.pdf>.
- [57] B. Pierre, *La valorisation des minerais*, Presses Universitaires de France Paris, 1970.
- [58] A.A. Abramov, G. Onal, S. Atak, M.S. Celik, Mechanism of reverse flotation calcareous phosphate ores, *Benef. Phosphate. Theory Pract. Littleton, Color.* (1993) 281–288.
- [59] A. Gosselin, *Protocole d’évaluation de la traitabilité des sédiments, des sols et des boues à l’aide des technologies minéralurgiques*, Environnement Canada, 1999. <http://publications.gc.ca/collections/Collection/En40-542-5-1997F.pdf>.
- [60] P. Blazy, E. Jdid, Flottation Aspects pratiques, *Tech. l’Ingénieur.* 3 (2000) 1–22. [see_the_document_in_the_desktop_folder_Techniques_de_lingenieur](#).
- [61] D. Nettour, *Caractérisation et élaboration d’un nouveau schéma de traitement des minerais de phosphate beige, cas de la mine de Djebel Onk, Tébessa*, Université Annaba, 2018. <https://biblio.univ-annaba.dz/wp-content/uploads/2020/01/These-Nettour-Djamel.pdf>.
-

-
- [62] J.J. Croat, J.F. Herbst, R.W. Lee, F.E. Pinkerton, High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets, *Appl. Phys. Lett.* 44 (1984) 148–149. <https://doi.org/10.1063/1.94584>.
- [63] O. Gutfleisch, M.A. Willard, E. Brück, C.H. Chen, S.G. Sankar, J.P. Liu, Magnetic materials and devices for the 21st century: Stronger, lighter, and more energy efficient, *Adv. Mater.* 23 (2011) 821–842. <https://doi.org/10.1002/adma.201002180>.
- [64] A. Fernandes, J.C. Afonso, A.J.B. Dutra, Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation, *Hydrometallurgy*. 133 (2013) 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.017>.
- [65] T.W. Ellis, F.A. Schmidt, L.L. Jones, Methods and Opportunities in The Recycling of Rare Earth Based Materials, *Metall. Ceram. Div.* (1994) 1–8. <https://www.osti.gov/biblio/10190438>.
- [66] J.W. Lyman, G.R. Palmer, Hydrometallurgical treatment of nickel-metal hydride battery electrodes, *Proc. TMS Fall Meet.* (1995) 131–144. <https://www.osti.gov/biblio/197241>.
- [67] K. KOYAMA, A. KITAJIMA, M. TANAKA, Selective Leaching of Rare-earth Elements from an Nd-Fe-B Magnet, *希土類 = Rare Earths*. 54 (2009) 36–37. <http://ci.nii.ac.jp/naid/10026104019/en/>.
- [68] T. Itakura, R. Sasai, H. Itoh, Resource recovery from Nd-Fe-B sintered magnet by hydrothermal treatment, *J. Alloys Compd.* 408–412 (2006) 1382–1385. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.04.088>.
- [69] M. Itoh, K. Miura, K. ichi Machida, Novel rare earth recovery process on Nd-Fe-B magnet scrap by selective chlorination using NH₄Cl, *J. Alloys Compd.* 477 (2009) 484–487. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.10.036>.
- [70] T. Kanamori, M. Matsuda, M. Miyake, Recovery of rare metal compounds from nickel-metal hydride battery waste and their application to CH₄ dry reforming catalyst, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 240–245. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.03.079>.
- [71] N. Tzanetakis, K. Scott, Recycling of nickel-metal hydride batteries. I: Dissolution and solvent extraction of metals, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79 (2004) 919–926. <https://doi.org/10.1002/jctb.1081>.
-

-
- [72] L. Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, M.R. Montereali, Rare earths recovery from NiMH spent batteries, *Hydrometallurgy*. 66 (2002) 135–139. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00107-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00107-X).
- [73] L. Li, S. Xu, Z. Ju, F. Wu, Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni-metal hydride batteries and preparation of spherical Ni(OH)₂, *Hydrometallurgy*. 100 (2009) 41–46. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.09.012>.
- [74] J.C.B.S. Amaral, C.A. Morais, Thorium and uranium extraction from rare earth elements in monazite sulfuric acid liquor through solvent extraction, *Miner. Eng.* 23 (2010) 498–503. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.01.003>.
- [75] J.S. Preston, A.C. Du Preez, P.M. Cole, M.H. Fox, The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 3. The separation of the middle and light rare earth fractions and the preparation of pure europium oxide, *Hydrometallurgy*. 42 (1996) 131–149. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00079-V](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00079-V).
- [76] X. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, D. Li, The solid-liquid extraction of yttrium from rare earths by solvent (ionic liquid) impregnated resin coupled with complexing method, *Sep. Purif. Technol.* 63 (2008) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.03.038>.
- [77] N. Sui, K. Huang, C. Zhang, N. Wang, F. Wang, H. Liu, Light, middle, and heavy rare-earth group separation: A new approach via a liquid-liquid-liquid three-phase system, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 5997–6008. <https://doi.org/10.1021/ie4002553>.
- [78] A. Geist, W. Nitsch, J. Kim, On the kinetics of rare-earth extraction into D2EHPA, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 1903–1907. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(99\)00014-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00014-7).
- [79] F. Kubota, M. Goto, F. Nakashio, Extraction of rare earth metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester in the presence of diethylenetriaminepentacetic acid in aqueous phase, *Solvent Extr. Ion Exch.* 11 (1993) 437–453. <https://doi.org/10.1080/07366299308918165>.
- [80] T. Nagasaki, M. Goto, F. Nakashio, S. Shinkai, Solvent Extraction of Trivalent Rare Earth Metal Ions with Carboxylate Derivatives of Calixarenes, *Anal. Sci.* 11 (1995) 893–902. <https://doi.org/10.2116/analsci.11.893>.
- [81] L.N. Maharana, V.R. Nair, Production of value added rare earths from monazite by solvent extraction, in: *TMS Light Met.*, 2005: pp. 1163–1166.
-

- [82] G. Cote, Hydrometallurgy of strategic metals, *Solvent Extr. Ion Exch.* 18 (2000) 703–727. <https://doi.org/10.1080/07366290008934704>.
- [83] M.J. Hudson, An introduction to some aspects of solvent extraction chemistry in hydrometallurgy, *Hydrometallurgy.* 9 (1982) 149–168. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(82\)90014-7](https://doi.org/10.1016/0304-386X(82)90014-7).
- [84] N. V. Thakur, Separation of rare earths by solvent extraction, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 21 (2000) 277–306. <https://doi.org/10.1080/08827500008914171>.
- [85] N. V. Thakur, D. V. Jayawant, N.S. Iyer, K.S. Koppiker, Separation of neodymium from lighter rare earths using alkyl phosphonic acid, PC 88A, *Hydrometallurgy.* 34 (1993) 99–108. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(93\)90084-Q](https://doi.org/10.1016/0304-386X(93)90084-Q).
- [86] F. Yang, F. Kubota, Y. Baba, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system, *J. Hazard. Mater.* 254–255 (2013) 79–88. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.026>.
- [87] K.E. Laintz, E. Tachikawa, Extraction of Lanthanides from Acidic Solution Using Tributyl Phosphate Modified Supercritical Carbon Dioxide, *Anal. Chem.* 66 (1994) 2190–2193. <https://doi.org/10.1021/ac00085a040>.
- [88] T. Shigematsu, M. Tabushi, M. Matsui, T. Honjyo, The Synergistic Effect in Solvent Extraction—The Correlation of the Ionic Radius of Rare Earth Elements with the Stability Constants of Rare Earth Benzoyltrifluoroacetate Adducts with n -Hexyl Alcohol, TBP and TOPO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 40 (1967) 2807–2812. <https://doi.org/10.1246/bcsj.40.2807>.
- [89] J. Zhang, G. Azimi, Supercritical fluid extraction of rare earth elements from waste fluorescent lamp, *Miner. Met. Mater. Ser.* (2020) 93–105. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36758-9_9.
- [90] T. Moeller, *The Chemistry of the Lanthanides: Pergamon Texts in Inorganic Chemistry*, Elsevier. 26 (2013). https://books.google.com/books?hl=fr&lr=&id=dkr-BAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=T.+Moeller,+«+The+Chemistry+of+The+Lanthanides+»+&ots=P7jh6VV90-&sig=rTTPiR_VeZ6l8KK5bqJXICKh1hw.
- [91] P. Zhang, T. Yokoyama, O. Itabashi, Y. Wakui, T.M. Suzuki, K. Inoue, Hydrometallurgical process for recovery of metal values from spent nickel-metal hydride secondary batteries, *Hydrometallurgy.* 50 (1998) 61–75. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(98\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(98)00046-2).

-
- [92] T. Vander Hoogerstraete, B. Blanpain, T. Van Gerven, K. Binnemans, From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid, *RSC Adv.* 4 (2014) 64099–64111. <https://doi.org/10.1039/c4ra13787f>.
- [93] S.J. Kim, W.K. Han, S.G. Kang, M.S. Han, Y.H. Cheong, Formation of lanthanum hydroxide and oxide via precipitation, *Solid State Phenom.* 135 (2008) 23–26. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.135.23>.
- [94] V. Innocenzi, F. Vegliò, Recovery of rare earths and base metals from spent nickel-metal hydride batteries by sequential sulphuric acid leaching and selective precipitations, *J. Power Sources.* 211 (2012) 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.064>.
- [95] A. Yörükoğlu, A. Obut, I. Girgin, Effect of thiourea on sulphuric acid leaching of bastnaesite, *Hydrometallurgy.* 68 (2003) 195–202. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00199-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00199-8).
- [96] M. Kul, Y. Topkaya, I. Karakaya, Rare earth double sulfates from pre-concentrated bastnasite, *Hydrometallurgy.* 93 (2008) 129–135. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.11.008>.
- [97] A. Aziz, S.J. Lyle, Complexes of lanthanum and actinium with fluoride, oxalate and sulphate in aqueous solutions, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 1925–1932. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80602-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80602-9).
- [98] B. Yassine, Contribution au développement de l'application de la silice en hydrométallurgie, Thèse de doctorat, USTHB, 2018.
- [99] B.K. Singh, R. Tomar, S. Kumar, A. Jain, B.S. Tomar, V.K. Manchanda, Sorption of ¹³⁷Cs, ¹³³Ba and ¹⁵⁴Eu by synthesized sodium aluminosilicate (Na-AS), *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 771–776. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.007>.
- [100] N. Syna, M. Valix, Modelling of gold (I) cyanide adsorption based on the properties of activated bagasse, *Miner. Eng.* 16 (2003) 421–427. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00053-0](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00053-0).
- [101] B. Hafida, Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, Université de Skikda, 2008.
- [102] S. KHEMAISSIA, A. BENTURKI, F. BENDJERIOU, H. BENYOUNES, A. BERRACHED, TRAITEMENT DES EFFLUENTS URANIFÈRES PAR PROCÉDÉ D'ADSORPTION SUR LE MATÉRIAU ZÉOLITHE KLTL, (2016).
-

-
- [103] EMSE, Echange d'ions, (1998). <http://fdanieau.free.fr/cours/bts/A1/stbi/chapitre7/EchangeDions.pdf>.
- [104] F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Miner. Eng.* 56 (2014) 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.
- [105] A.M.A. Padayachee, M.W. Johns, B.R. Green, The use of ion exchange resins to recover rare earths from apatite gypsum residue, *Spec. Publ. Soc. Chem.* 182 (1996) 380–387.
- [106] T. V Arden, F. de DARDEL, Opérations Chimiques Unitaires, Echanges d'ions, *Tech. l'ingénieur.* (1986).
- [107] F. DE DARDEL, Échange d'ions-Principes de base, (2015).
- [108] M. AMARA, Selection préférentielle dans les procédés à membranes: Application en hydrométagurgie, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d'Alger Houari Boumediène, 2003.
- [109] J.C. Drogerys, Les Echangeurs D'Ions En Hydrometallurgie, *Trib. Cebedeau.* 32 (1979) 71–78.
- [110] S.R. Dave, H. Kaur, S.K. Menon, Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with azacrown ether, *React. Funct. Polym.* 70 (2010) 692–698. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2010.05.011>.
- [111] D.V.B.S. Pinto, A.H. Martins, Electrochemical elution of a cation-exchange polymeric resin for yttrium and rare earth recovery using a statistical approach, *Hydrometallurgy.* 60 (2001) 99–104. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00156-0](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00156-0).
- [112] L. Zhu, J. Chen, Adsorption of Ce(IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin, *J. Rare Earths.* 29 (2011) 969–973. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60580-7](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60580-7).
- [113] S. Radhika, V. Nagaraju, B. Nagaphani Kumar, M.L. Kantam, B.R. Reddy, Solid-liquid extraction of Gd(III) and separation possibilities of rare earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-93 and Tulsion CH-90 resins, *J. Rare Earths.* 30 (2012) 1270–1275. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60219-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60219-1).
-

-
- [114] B. Nagaphani Kumar, S. Radhika, B. Ramachandra Reddy, Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.021>.
- [115] Z. Liu, H. Li, Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud - A review, *Hydrometallurgy*. 155 (2015) 29–43. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.018>.
- [116] V.A. Derevyankin, T.P. Porotnikova, E.K. Kocherova, I.V. Yumasheva, V.E. Moiseev, Behaviour of scandium and lanthanum in the production of alumina from bauxite, *Izv. Vyss. Uchebnykh Zaved. Tsvetnaya Metall.* (1981) 86–89.
- [117] V.G. Logomerac, The Distribution of rare-earth and minor elements in some bauxite and red mud produced, in: *Proc. Second Int. Symp., Int. Comm. Stud. Bauxites, Oxides, Hydroxides Aluminum(ICSIBA)*, 1969.
- [118] O. Petrakova, G. Klimentenok, A. Panov, Application of Modern Methods for Red Mud Processing to Produce Rare Earth Elements, in: *Proc. 1st Eur. Rare Earth Resour. Conf. (ERES 2014)*, Milos, 2014: pp. 4–7.
- [119] W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review, *Hydrometallurgy*. 108 (2011) 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.03.001>.
- [120] G. Reid, S., Azimi, Recovery of rare earth elements from Bayer process red mud, *Com2016*. (2016) 1–9. <https://patents.google.com/patent/US5030424A/en>.
- [121] M. Ochsenkühn-Petropulu, T. Lyberopulu, K.M. Ochsenkühn, G. Parissakis, Recovery of lanthanides and yttrium from red mud by selective leaching, *Anal. Chim. Acta*. 319 (1996) 249–254. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00486-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00486-6).
- [122] F. Grosse, Is recycling “part of the solution”? The role of recycling in an expanding society and a world of finite resources, *Sapiens*. 3 (2010). <https://journals.openedition.org/sapiens/906>.
- [123] Clarification de L’acide Phosp - ACHOUR Youness - 2547 | PDF | Filtration | Substances chimiques, (n.d.). <https://fr.scribd.com/document/383017032/Clarification-de-l-Acide-Phosp-ACHOUR-Youness-2547>.
- [124] G. Pourcelly, *Energie: Les membranes au service du développement des énergies renouvelables*, (2018).
-

- [125] A. Arzate, Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, Revue de littérature, Cent. Rech. Développement Transf. Technol. Acéricole Inc. (2008) 1–56.
- [126] 3/4/5 mm SBS en fibre de verre renforcement base modifiée bitume PE/Aluminium Foil/sable/Mineral torche Surface appliquée toiture feutre racinaire résistance étanchéité Membrane rouleau froid basse température fournisseurs et fabricants - usine de la Chin, (n.d.). <http://fr.ru-waterproofing.com/waterproofing-membrane/sbs-waterproofing-membrane/3-4-5mm-sbs-fiberglass-based.html>.
- [127] H. El Khabbaze, Traitement des solutions modèles du lait par des membranes de nanofiltration et d'osmose unverse, Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, France, (2008) 1–167. <https://thesesenafrique.imist.ma/handle/123456789/226>.
- [128] S. Benkhaya, S. M'rabet, R. Hsissou, A. El Harfi, Synthesis of new low-cost organic ultrafiltration membrane made from Polysulfone/Polyetherimide blends and its application for soluble azoic dyes removal, J. Mater. Res. Technol. 9 (2020) 4763–4772. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.02.102>.
- [129] D. des E.-L.É. de l'Industrie, U. Paris, U. 2006, Technologies clés 2010, Researchgate.Net. (2017). https://www.researchgate.net/profile/Eric-Gaffet/publication/319489966_Technologie_cles_2010/links/59aea633aca272f8a167b662/Technologie-cles-2010.pdf.
- [130] M.M.H. Fraile, Etude des méthodes d'élaboration et de la mise en oeuvre de photocatalyseurs pour le traitement de la micro pollution bio-réfractaire dans l'eau, 2013. <http://www.theses.fr/2013MON20043>.
- [131] A. ABIDI, Etude des mécanismes de transfert des orthophosphates à travers une membrane de nanifiltration en mode batch. Effet de ka matrice expérimentale sur la sélectivité et modélisation phénoménologique., 2014. http://thesis.univ-biskra.dz/1283/1/chimi_ind_d3_2014.pdf.
- [132] Y. Lanteri, Transport a travers des membranes de nanofiltration : caracterisation des proprietes electriques et dielectriques, 2009. http://indexation.univ-fcomte.fr/nuxeo/nxfile/default/21f7a8f1-d814-4930-8670-756c2c1d3686/blobholder:0/these_Lanteri.pdf.

-
- [133] E.N. Lightfoot, Membrane separations technology: Principles and applications, Elsevier, 1996. [https://doi.org/10.1016/s0009-2509\(96\)90039-1](https://doi.org/10.1016/s0009-2509(96)90039-1).
- [134] H. Lerat, Osmose inverse , Desalination. 32 (1980) 201–210. <https://elmatec.fr/produits/osmose-inverse/>.
- [135] N. Boucif, Modélisation et simulation de contacteurs membranaires pour les procédés d'absorption de gaz acides par solvant chimique, 2012. <https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749466>.
- [136] K. Liamine, Elaboration de membrane de nanofiltration sur un support composite carbone / zéolite, (2014). <https://library.crti.dz/mg186>.
- [137] S. Benssadi, Etude de la sélectivité des membranes polymériques et application à la purification des eaux, (2016). <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=00000000000000705486000104>.
- [138] R.W. Baker, Overview of Membrane Science and Technology, Membr. Technol. Appl. (2012) 1–14. <https://doi.org/10.1002/9781118359686.ch1>.
- [139] R.W. Baker, Membrane Technology and Applications, Membr. Technol. Appl. (2012). <https://doi.org/10.1002/9781118359686>.
- [140] ANNANE. K, Extraction et transport des ions de cadmium (II) par membranes d'affinite dans des dispositifs microfluidiques, (2015) 126. <https://fshs.ummtto.dz/handle/ummtto/1427>.
- [141] L. Mansouri, Extraction du cadmium (II) par membranes polymères à inclusion à base de triacétate de cellulose, (2007). <https://www.ccdz.cerist.dz/admin/notice.php?id=00000000000000864027000558>.
- [142] V.S. Kislik, Supported Liquid Membrane, Encycl. Membr. (2016) 1858–1860. https://doi.org/10.1007/978-3-662-44324-8_566.
- [143] T. Yamaguchi, A. Takagaki, T. Sugawara, R. Kikuchi, S.T. Oyama, Supported fluorocarbon liquid membranes for hydrogen/oxygen separation, J. Memb. Sci. 520 (2016) 272–280. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.07.010>.

-
- [144] Charef Mustapha Abdeldjabar, Spectroscopie D'impédance Appliquée À La Caractérisation Des Membranes Utilisées Dans La Pile À Combustible Microbienne, Doctoral dissertation, Université mohamed boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran, 2016. [https://www.theses-algerie.com/1652641874878820/these-de-doctorat/universite-des-sciences-et-de-la-technologie-mohamedboudiaf-oran/spectroscopie-dimpedance-appliquee-a-la-caracterisation-des-membranes-utilisees-dans-la-pile-a-combustible-microbienne?size=.](https://www.theses-algerie.com/1652641874878820/these-de-doctorat/universite-des-sciences-et-de-la-technologie-mohamedboudiaf-oran/spectroscopie-dimpedance-appliquee-a-la-caracterisation-des-membranes-utilisees-dans-la-pile-a-combustible-microbienne?size=)
- [145] François de Dardel, Introduction à l'échange d'ions, (2015). http://dardel.info/IX/IX_Intro_FR.html.
- [146] N. Amel, Elaboration d'une membrane de filtration d'eau à base de polyéthylène basse densité et de gypse de Bouzgaia, (2009) 1–101.
- [147] F. Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile, Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad, Maroc, (2008) 1–179.
- [148] P. Bacchin, Principes de base des Technologies à Membranes, 2ème Ec. d'Été Fr. Maghrébine“ Sci. Technol. à Membr. (2008) 9. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00201760>.
- [149] M. Mulder, Basic principles of membrane technology, (1991). https://doi.org/10.1524/zpch.1998.203.part_1_2.263.
- [150] P.M. Filtration, Phase Inversion Membranes & Immersion Precipitation, 1 (2016) 8–9. <https://synderfiltration.com/learning-center/articles/introduction-to-membranes/phase-inversion-membranes-immersion-precipitation/>.
- [151] J.M. Berland, C. Juery, Les procédés membranaires pour le Traitement de l'eau. Document technique Fndae N°14, (2002) 71.
- [152] D.M. Metaiche, Technologie membranaire, (2014) 1–83.
- [153] A.M. Urtiaga, E.D. Gorri, G. Ruiz, I. Ortiz, Parallelism and differences of pervaporation and vacuum membrane distillation in the removal of VOCs from aqueous streams, Sep. Purif. Technol. 22–23 (2001) 327–337. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(00\)00116-7](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(00)00116-7).
- [154] A. Elattar, A. Elmidaoui, N. Pismenskaia, C. Gavach, G. Pourcelly, Comparison of transport properties of monovalent anions through anion-exchange membranes, J. Memb. Sci. 143 (1998) 249–261. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(98\)00013-1](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(98)00013-1).
-

-
- [155] V. Turreuil, L. Damniak, G. Bulvestre, B. Auclair, Dialysis applied to the selectivity study of cation exchange membranes in contact with strong electrolytes, *New J. Chem.* 22 (1998) 1463–1468. <https://doi.org/10.1039/a803827i>.
- [156] A. Verga, Cours: Biophysique, Interactions. (2002) 1–55. <http://www.biophysique.sitew.com/cours.B.htm>.
- [157] G. Azzeddine, Caracterisation Des Membranes d'Electrodialyse Au Contact Desolutions De Metaux Lourds, (2005).
- [158] C. Cun, H. Soyer, Les techniques membranaires : Différences et usages., (2000) 8. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-des-materiaux/chimie-des-surfaces/les-techniques-membranaires-differences-et>.
- [159] Electrodesionisation (EDI) - Lenntech, (n.d.). <https://www.lenntech.fr/bibliotheque/edi/chaudiere/edi.htm>.
- [160] O.Kebiche Senhadji, S.Sahi, N.Kahloul, S.Tingry, M.Benamor, P.Seta, Extraction du Cr(VI) par membrane polymère à inclusion, *Sci. Technol. A, Sci. Exactes. B* (2008) 43–50. <https://www.asjp.cerist.dz/en/article/61513>.

Partie B :

Partie expérimentale

Chapitre IV :

Techniques

expérimentales

de préparation

B. Partie expérimentale

L'accomplissement de ce travail de recherche ne pouvait se faire que par des outils expérimentaux en parfaite adéquation avec la problématique posée et les objectifs visés. C'est pourquoi, il nous paraît opportun de mettre l'accent dans cette partie sur les matériaux explorés et puis sur les procédures appliquées pour les traitements et les caractérisations. Nous discuterons donc des ressources secondaires en terres rares localisées puis exploitées, qu'elles soient d'origines minières ou électroniques, elles seront traitées dans la perspective d'abord de confirmer quantitativement et qualitativement la présence des terres rares, ensuite d'effectuer les essais d'extraction et de concentration tels que ceux faisant appel à la micro-flottation, la lixiviation, l'extraction par des agents phosphoriques et enfin de les séparer par des procédés membranaires.

Chapitre IV. Techniques expérimentales de préparation

B.IV.1 Principales ressources des échantillons de terres rares

Dans ce qui suit nous aborderons l'investigation des ressources potentielles qui nous ont permis de constituer notre principal outil de travail : les échantillons de terres rares.

C'est ainsi que nous nous sommes proposés de mettre en évidence puis d'extraire les terres rares à partir des échantillons suivants :

- Rejet de la mine de phosphate de Djebel Onk (Tébessa, Algérie).
- Déchets électroniques constitués de disques durs d'ordinateurs, écrans LED et tubes fluorescents.

Nous décrirons la provenance de chaque échantillon et ses principales caractéristiques intrinsèques avant son traitement par les différentes techniques sélectionnées :

- Flottation
- Lixiviation
- Extraction par solvants

Par la suite, les traitements membranaires avancés seront abordés.

B.IV.1.1 Extraction d'ETRs à partir du minerai de Djebel Onk

L'Algérie dispose actuellement d'une capacité de production de plus deux millions de tonnes par an de phosphates à travers la société SOMIPHOS (Société Algérienne des Mines de Phosphate) qui est une filiale du groupe MANAL spa (Groupe Manadjim El Djazair). Son activité principale est l'exploitation et la commercialisation des phosphates grâce à un effectif de 1932 agents et à un patrimoine de :

- Trois mines de phosphates ;
- Une usine de traitement des phosphates ;
- Des installations portuaires à Annaba (IPA) ;
- Un Centre d'Etudes et de Recherches Appliquées au Développement (CERAD).

La société SOMIPHOS occupe donc toute la chaîne de production de phosphates ; de l'exploration jusqu'à la commercialisation des produits finis en passant par la recherche, le traitement physique et l'enrichissement à l'usine [1].

La **Figure B. 1** montre la localisation géographique du minerai de Djebel Onk situé au Nord-Est de l'Algérie à la région de Bir El Ater Wilaya de Tébessa.

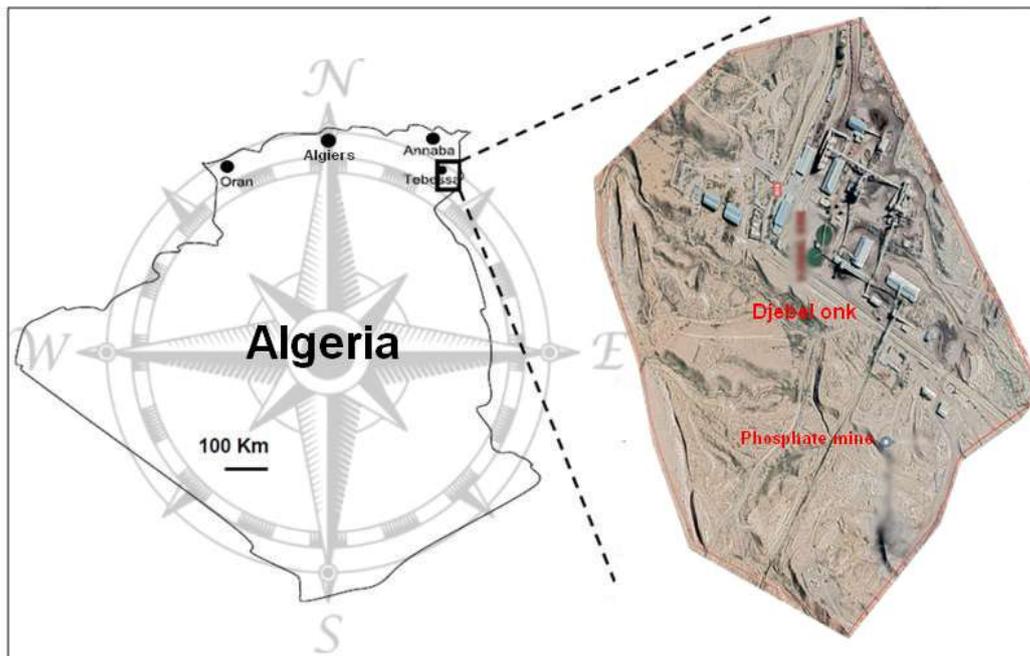


Figure B. 1 Localisation géographique du minerai de Djebel Onk.

➤ **Traitement physique du minerai de phosphate à l'usine Djebel Onk**

Des échantillons de minerai d'apatite provenant de Djebel Onk (Tébessa, Algérie) ont été fournis par la société SOMIPHOS. Le diagramme de la chaîne de traitement de phosphate de Tébessa (Algérie) est présenté sur la **Figure B. 2**. Les échantillons fournis ont été prélevés depuis chaque étape du traitement comprenant entre autres les rejets de séparation (c'est-à-dire les produits ayant une concentration en phosphate trop faible pour une exploitation commerciale rentable) générés dans l'usine de phosphate de SOMIPHOS. Les échantillons **T2 - T3 - T4** sont des produits commercialisés alors que **T1, T5 et T6** sont des rejets.

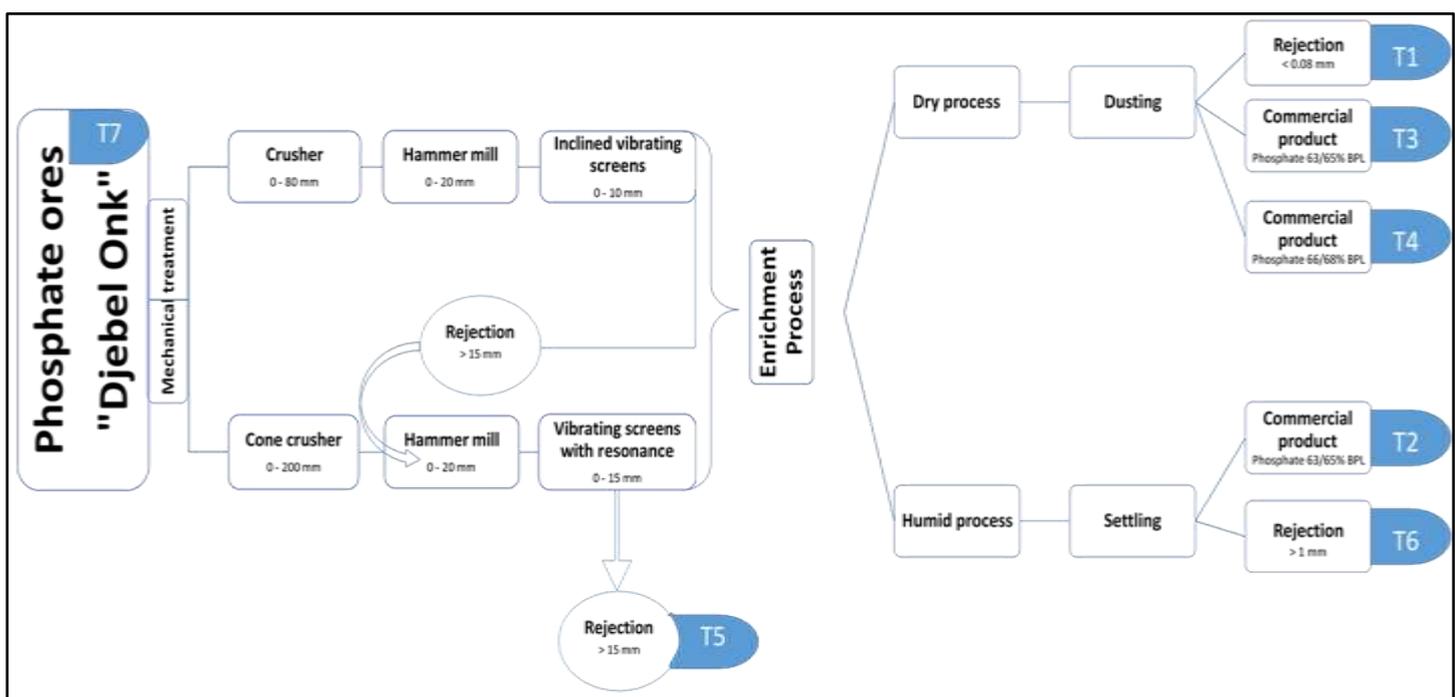


Figure B. 2 Différentes étapes du traitement des minerais de phosphate par la société SOMIPHOS à Djebel Onk (Tébessa, Algérie).

➤ **Description de la chaîne de traitement**

Le minerai de tout venant (noté **T7**) acheminé vers l'usine de SOMIPHOS subit deux étapes de traitement, la première celle de la préparation mécanique et la deuxième c'est l'étape de séparation de la substance utile de la gangue. Il s'agit donc en premier lieu d'opter pour deux étages de concassage dont le but est de réduire la taille du tout-venant, dans le résultat on obtient deux classes de grosseurs -80 plus 0 mm et -200 plus 0 mm. Les produits issus de l'opération de concassage subissent un broyage (concassage plus fin dans des concasseurs à marteaux) suivis par des cribles vibrants de contrôle, dans de résultat on obtient un produit ayant une taille inférieure à 20 mm,

ce dernier sera tamisé sur les cribles, dans chaque cas permettant l'aboutissement à des produits pour respectivement inférieurs à 10 mm et inférieur à 15 mm selon les premiers chemins entrepris. Lors de ce prétraitement, le rôle du broyage réside non seulement dans la réduction de la taille des particules minérales mais aussi la libération de la substance utile contenue dans la gangue.

Par la suite, et une fois la maille de libération est atteinte, le minerai broyé -15 plus 0 passe par la deuxième étape de traitement qui est la séparation. Notons que les refus du crible plus 15 mm sont considérés comme rejets (**T5**). L'étape de la séparation s'effectue par deux voies, humide et sèche.

- Méthode de traitement par voie humide (le débouillage) par laquelle on obtient un concentré ou un produit commercial (**T2**) dont la teneur est de 63 à 65 % en T.P.L. et un rejet (**T6**) de taille supérieure à 1 mm.
- Méthode de traitement par voie sèche (le dépoussiérage) par laquelle on obtient deux produits commerciaux (**T3**) entre 63-65% T.P.L (**T4**) entre 66 et 68% T.P.L et un rejet noté (**T1**) de taille des particules inférieures à 0,08 mm. Ce dernier produit (**T1**), rejet de débouillage, fera l'objet de valorisation au cours de notre travail. Il a été sélectionné, dans cette étude, car il présente la teneur en ETRs la plus élevée (environ 0,1 % en poids) selon nos premières évaluations.

Pour rappel, l'indice BPL (Bone Phosphate of Lime) est calculé à partir de l'équation suivante [2] :

$$\%BPL = 2,185 \times P_2O_5\% \quad \text{Équation B. 1}$$

Les notations de différents types de produits issus du l'usine traitement de phosphate à Djebel Onk sont données dans le *Tableau B.1*.

Tableau B. 1 Nomenclature des échantillons produits par la société SOMIPHOS

Abréviation	L'échantillon
T1	Fines de dépoussiérage (Rejet -0,080 mm)
T2	Phosphate 63/65% BPL KEFESSNOUN (Sortie Débouillage)
T3	Phosphate 63/65% BPL KEFESSNOUN (Sortie Dépoussiérage)
T4	Phosphate 66/68% BPL KEFESSNOUN (Sortie Dépoussiérage)
T5	Refus du crible (+15 mm) 31
T6	Refus de débouillage (+1 mm) 45
T7	Tout Venant KEFESSNOUN (Alimentation Usine) TV30

B.IV.1.2 Extraction des ETRs à partir des déchets électroniques

Les déchets électroniques s'ajoutent à la liste des ressources secondaires susceptibles de fournir l'alternative d'approvisionnement en terres rares suivant le concept de « l'urban mining ». Pour cela, et afin de mener nos recherches sur des bases pratiques, nous avons opté pour les ordinateurs de bureau et les ordinateurs portables en fin de vie comme matière première. Nous avons donc choisi les disques durs d'ordinateurs de bureau et d'ordinateurs portables contenant le mécanisme électro-aimant qui permet la lecture-écriture sur le plateau magnétique. L'aimant du disque dur de type HDD (Hard Disk Drive) est considéré comme l'un des aimants les plus puissants et le plus abondant dans l'état actuel des ordinateurs dans le monde car il contient des mélanges d'ETRs qui assurent sa performance et sa caractéristique, mais aussi d'autres éléments atomiques tels que le fer et le bore connus pour leur paramagnétisme. Cependant, il faut savoir que les nouveaux disques durs de type SDD (Solid State Drive) ne contiennent ni des aimants puissants ni des pièces mécaniques en mouvement. La *Figure B.3* représente les différentes pièces d'un disque dur HDD.

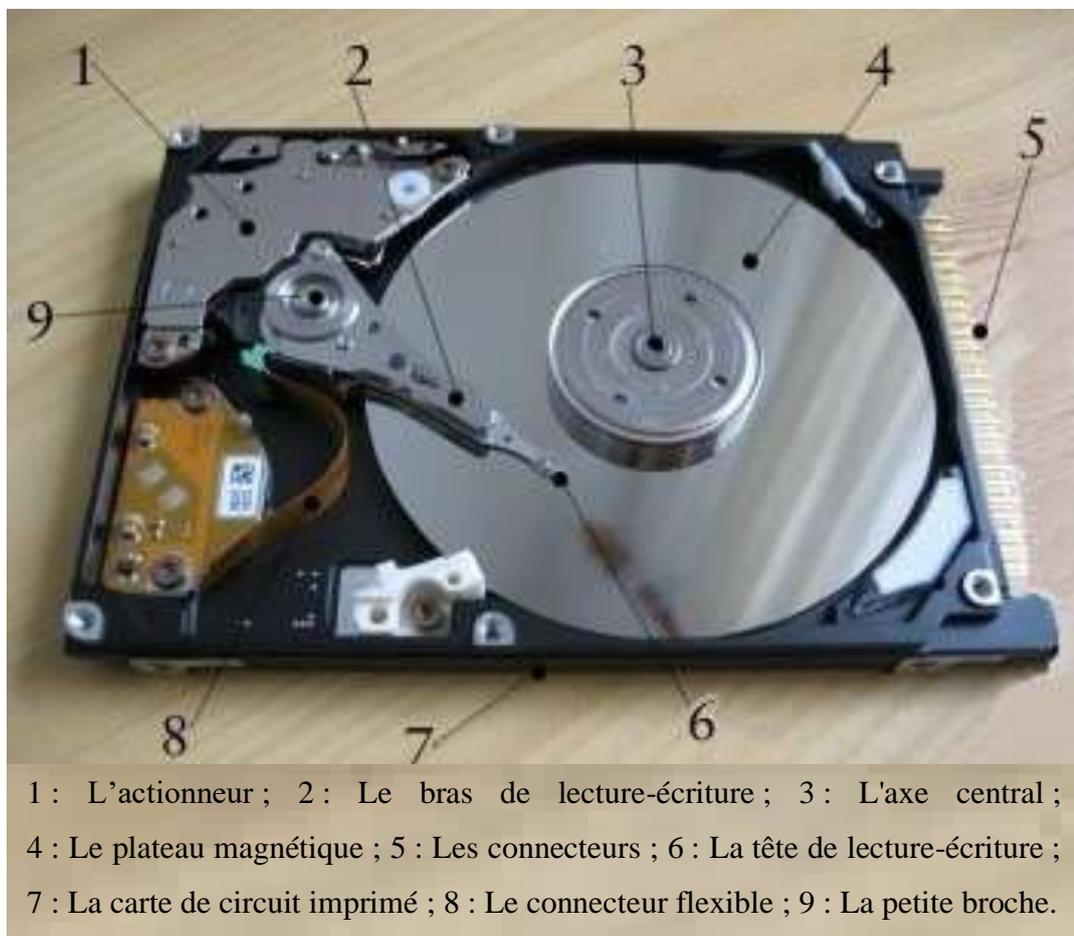


Figure B. 3 Les différents composants d'un disque dur de type HDD.

➤ **Description détaillée des différents composants :**

1. Actionneur qui déplace le bras de lecture-écriture. Dans les anciens disques durs, les actionneurs étaient des moteurs pas à pas. Dans la plupart des disques durs modernes, des bobines mobiles sont utilisées à la place. Comme leur nom l'indique, il s'agit de simples électro-aimants, fonctionnant un peu comme les bobines mobiles qui produisent les sons dans les haut-parleurs. Elles positionnent le bras de lecture-écriture de manière plus rapide, plus précise et plus fiable que les moteurs pas à pas et sont moins sensibles aux problèmes tels que les variations de température ;
2. Le bras de lecture-écriture fait pivoter la tête de lecture-écriture d'avant en arrière sur le plateau ;
3. L'axe central permet au plateau de tourner à grande vitesse ;
4. Le plateau magnétique stocke les informations sous forme binaire ;
5. Des connecteurs relient le disque dur à la carte de circuit imprimé de l'ordinateur ;
6. La tête de lecture-écriture est un petit aimant situé à l'extrémité du bras de lecture-écriture ;
7. La carte de circuit imprimé située sous le disque dur contrôle le flux de données vers et depuis le plateau ;
8. Un connecteur flexible transporte les données de la carte de circuit imprimé à la tête de lecture-écriture et au plateau ;
9. Une petite broche permet au bras de lecture-écriture de pivoter sur le plateau.

Les disques durs d'ordinateurs de bureau et d'ordinateurs portables utilisés dans cette étude ainsi les marques et pays d'origines sont mentionnés dans les deux tableaux *Tableau B. 2* et *Tableau B. 3*.

Tableau B. 2 Tableau récapitulatif des HDDs d'ordinateurs de bureau utilisés.

Disque dur HDDs	Marque	Modèle	Référence S/N	Pays
G1	ExcelStor	Jupiter 80 GB	Q5AEQ7P	China
G2	Maxtor	DiamondMax 10 200 GB SATA150 HDD	B424H8LH	China
G3	Seagate	Barracuda 7200,10 250 GBHDD	9QE6LQBW	Thailand
G4	Western Digital	WD 3200A VVS AV-Gp 320 GB	WCAv10881086	Thailand
G5	Western Digital	WD800 80 GB	WMAJ94164925	Malaysia
G6	Western Digital	WD200 20gb	WD200EB-00BHF0	Malaysia
G7	Seagate	Barracuda 7200,7 160 GBHDD	5MT3GH3J	China

Tableau B. 3 Tableau récapitulatif des HDDs d'ordinateurs portables utilisés.

Disque Dur HDDs	Marque	Modèle	Référence S/N	Pays
P1	Western Digital	WD5000 BPVT 500 GB	WX71AA1E1219	Malaysia
P2	Western Digital	WD3200BEKT	WXB1A60M1186	Thailand
P3	Seagate	Momentus 5400,6 160 GB	5VC5SKY3	China
P4	Western Digital	WD1600BEVT 160 GB	WXE309H37641	Thailand

B.IV.2 Techniques d'extraction des ETRs

Afin d'extraire les éléments de terres rares de leur matrice couvrant l'échantillon les contenant, nous avons opté pour trois modes d'extractions employés différemment. Il s'agit : de la micro-flottation ; de la lixiviation acide employant 4 acides conventionnels et de l'extraction liquide-liquide à l'aide d'extractants organophosphorés.

B.IV.2.1 Méthode d'extraction physico-chimique « La flottation »

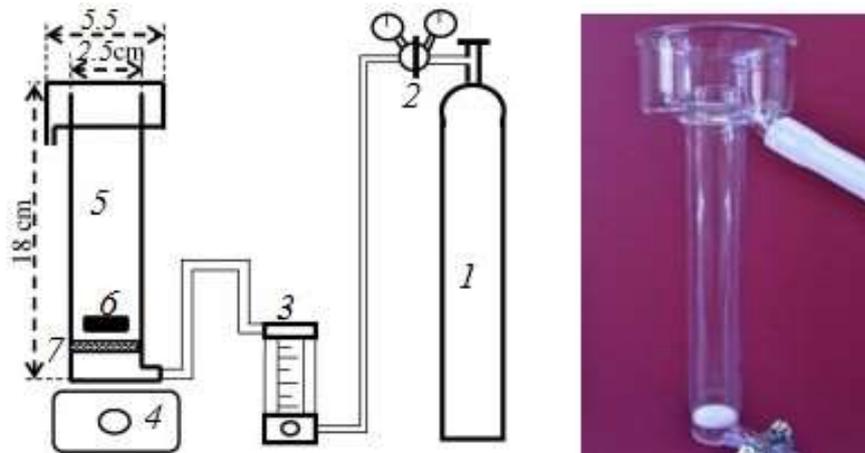
Les essais de flottation ont été réalisés dans une cellule de micro-flottation d'un volume de 100 ml reliée à un gaz d'azote purifié pour la formation de bulles de gaz. Pour la flottation du phosphate on a utilisé la procédure représentée dans la **Figure B. 4**. Pour les minerais de phosphate : (apatite, fluorapatite, francolite, vivianite etc.), la flottation fonctionne de manière satisfaisante pour les fractions granulométriques comprises entre 38 et 200 μm [3].

Dans les conditions expérimentales : 1 g d'échantillons de phosphate (**T1**, **T1'**, **T1''**, **T5** et **T6**) ont été utilisés pour la micro flottation. Le conditionnement de la pulpe s'est produit dans un agitateur pendant 5 minutes, c'est le temps de conditionnement nécessaire et suffisant pour l'adsorption du collecteur sur les surfaces des particules de phosphate. L'oléate de sodium ($\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{NaO}_2$, 99%, marque : **Sigma-Aldrich**) et l'acide alkyl hydroxamique (AERO 6493, Cytec Canada) sont utilisés comme collecteurs et moussants en même temps, avec des concentrations variées de 10^{-4} à 10^{-3} mol/L, la valeur du pH est maintenue entre 8 et 9 à une température de laboratoire (17 – 20°C). L'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés pour ajuster le pH de la pulpe de flottation dans le cas de l'AERO 6493, les temps d'aération et de flottation sont fixés à 1 minute (Nettour et al. 2018) [4].

Pour le calcul du taux de récupération, nous avons utilisé l'équation suivante :

$$\text{Taux de récupération \%} = \frac{Cc}{Ff} 100\% \quad \text{Équation B. 2}$$

Où : C : le poids du concentré en (g) ; c : la teneur en phosphate du concentré en (%) ; F : le poids de l'alimentation en (g) ; f : la teneur en phosphate dans l'alimentation en (%).



1- Bouteille d'azote ; 2- Manomètre ; 3- Débitmètre d'air ; 4- Agitateur magnétique ; 5- Cellule de micro-flottation ; 6- Baromètre ; 7- Matériau poreux

Figure B. 4 Schéma d'appareillage de la micro-flottation [4].

B.IV.2.2 Méthode d'extraction chimique « La lixiviation »

Le rejet industriel de traitement du minerai de phosphate **T1** a été lixivié selon le protocole présenté sur la *Figure B. 5*. Brièvement, 20 g de solide de l'échantillon **T1** ont été trempés dans 250 ml de solutions qui contiennent différents acides à température ambiante ($T = 25 \pm 1$ °C) dont le rapport S/L = 80 %. Les acides : sulfurique (H_2SO_4), nitrique (HNO_3) et phosphorique (H_3PO_4) (marque : **Fluka**) ont été utilisés dans l'opération de lixiviation à différentes concentrations allant de 0,5 à 3 N. Le système a été agité rigoureusement à 750 rpm et sous hotte pendant des temps allant de 0,5 à 24 h. Finalement, les résidus solides ont été séparés des lixiviats par filtration au moyen d'un papier filtre.

Pour les aimants contenus dans les disques durs d'ordinateurs de bureau et ceux des portables en fin de vie (voir les tableaux *Tableau B.2* et *Tableau B.3*), ils ont d'abord été collectés et démagnétisés dans un four à moufle à 250 C° [5]. Après concassage et broyage fin, la poudre obtenue de chaque aimant a été pesée dans une balance analytique avant de subir l'attaque acide voir *Figure B. 5*, dans des solutions acides de HCl et de HNO₃ avec une concentration de 3 N.

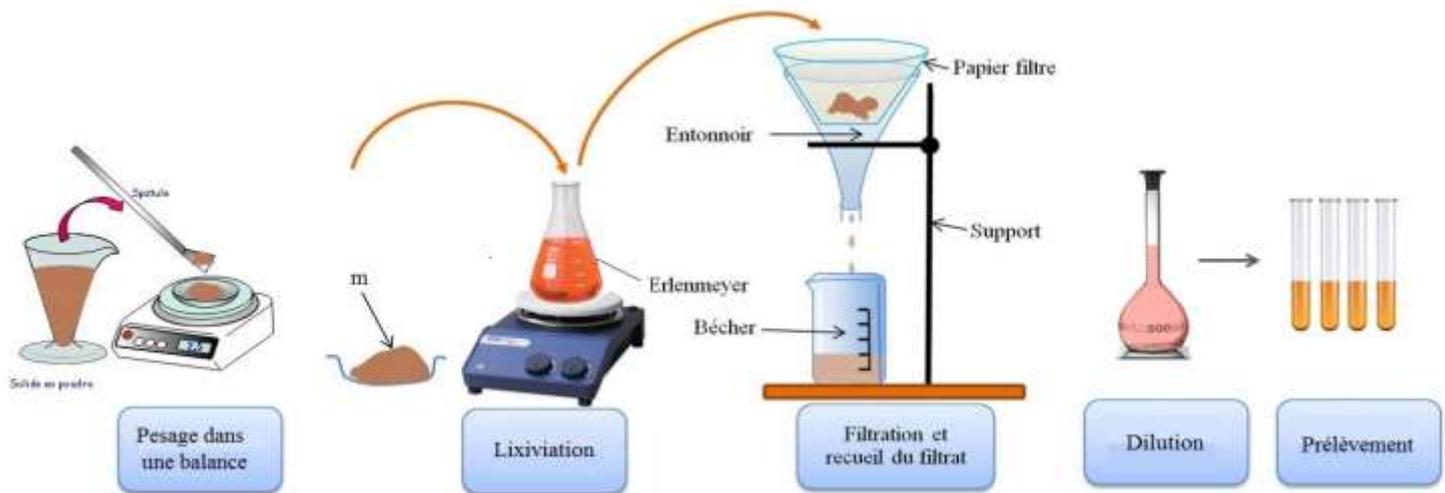


Figure B. 5 Schéma du protocole de lixiviation.

Les lixiviats obtenus dans chaque opération ont subi une caractérisation bien détaillée en utilisant les méthodes suivantes : la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS ; Thermo Fisher, modèle ICAP RQ) et la spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-OES ; Varian Vista Pro série 700 avec torche axiale) après une dilution appropriée.

L'efficacité de la lixiviation des ETRs a été déterminée par l'équation suivante :

$$\text{Efficacité de lixiviation \%} = \frac{m_{\text{lixiviat}}}{m_0} 100\% \quad \text{Équation B. 3}$$

Où : m_{lixiviat} est la masse des ETRs dans le lixiviat ; m_0 : est la masse initiale des ETRs contenant dans le déchet.

B.IV.2.3 Méthode d'extraction par des agents organophosphorés

Avant d'effectuer l'extraction par agents organophosphorés, le passage préalable par la lixiviation est nécessaire afin de démarrer par des solutions liquides contenant les ETRs. Ensuite,

l'extraction est faite en utilisant séparément les deux extractants (D2EHPA et TOPO) à différentes concentrations dans du chloroforme. Le chloroforme est employé car il n'est que faiblement polaire et a donc une affinité relativement faible pour le TOPO et le D2EHPA (la liaison P=O dans le TOPO et les liaisons P=O, C-O-P et P-O-H dans le D2EHPA leur apportent un caractère polaire), ce qui est bénéfique pour l'extraction. En effet, le diluant ne doit pas avoir une affinité trop élevée envers l'extractant car de fortes interactions entre l'extractant et le diluant entraîneraient une concentration plus faible d'extractant " libre " disponible pour réagir avec le métal à l'interface liquide-liquide [6]. Par exemple, Smelov et al. [7] ont signalé une diminution de l'efficacité de l'extraction du zinc lorsque la capacité du solvant à solvater le D2EHPA augmente.

L'extraction par solvant a été réalisée à une température ambiante en agitant des volumes égaux (5,0 ml) de phase organique et de lixiviat aqueux (rapport volumique O/A = 1) pendant 10 minutes en utilisant un agitateur mécanique (100 rpm), et en séparant ensuite la phase aqueuse de la phase organique avec une ampoule à décanter (*Figure B. 6*). Les concentrations des ETRs dans la phase aqueuse avant et après extraction ont été déterminées par ICP-OES.

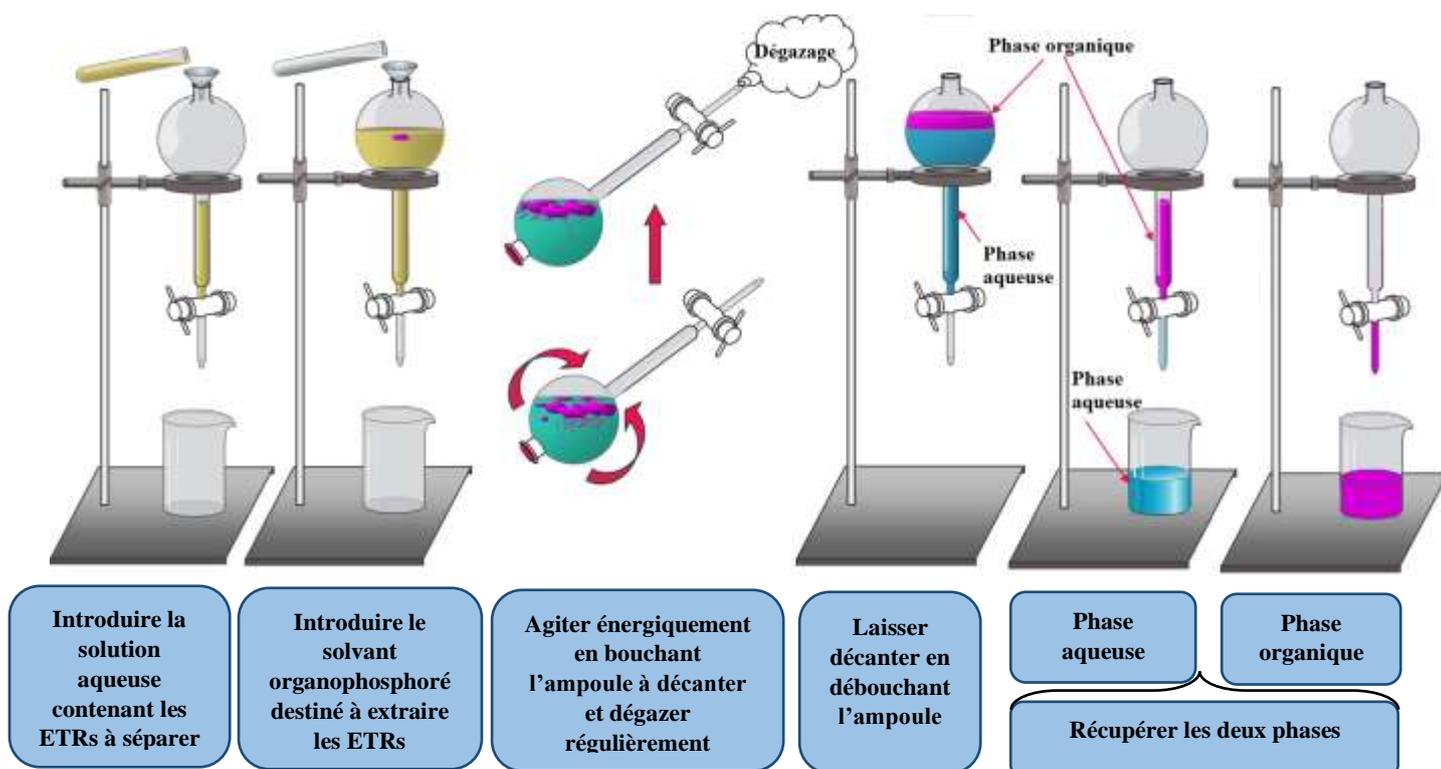


Figure B. 6 Procédure de l'extraction par des agents organophosphorés

Les réactifs chimiques utilisés :

Le chloroforme (marque : **Fluka**) a été utilisé comme diluant pour les extractants. Les extractants organophosphorés : l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO) ont été obtenus auprès de **Sigma-Aldrich** et ils sont utilisés sans purification supplémentaire. Les structures chimiques du D2EHPA et du TOPO sont présentées dans la **Figure B. 7**.

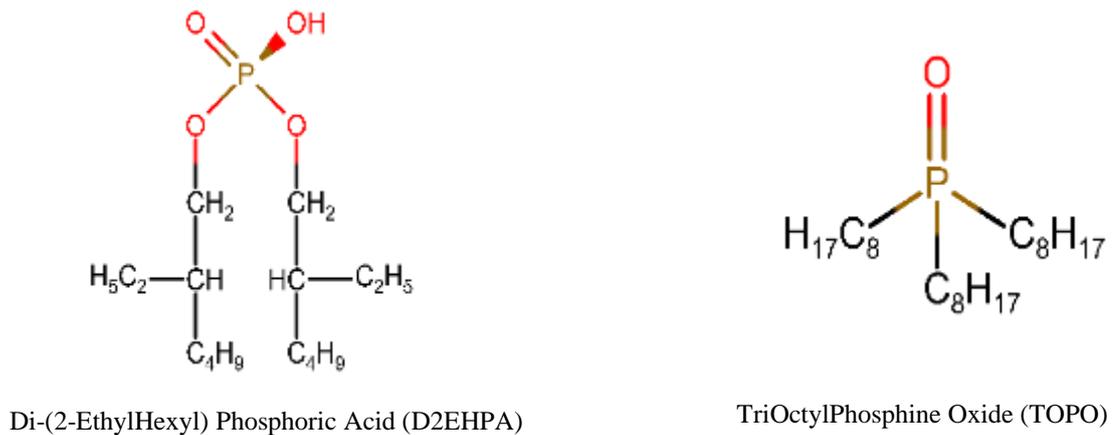


Figure B. 7 Structures chimiques des extractants organophosphorés.

Le coefficient de distribution (D_{ETRs}), l'efficacité d'extraction ($E_{\text{extraction}}$) et le facteur de séparation entre deux ETRs i et j ($FS_{i/j}$) ont été obtenus à partir des équations suivantes [8] :

$$D_{ETRs} = \frac{[ETRs]_{0,lixiviat} - [ETRs]_{lixiviat} \frac{V_{lixiviat}}{V_{org}}}{[ETRs]_{lixiviat}} \quad \text{Équation B. 4}$$

$$E_{\text{extraction}} = 100 \left(1 - \frac{[ETRs]_{lixiviat}}{[ETRs]_{0,lixiviat}} \right) \quad \text{Équation B. 5}$$

$$FS_{i/j} = \frac{D_{ETRs_i}}{D_{ETRs_j}} \quad \text{Équation B. 6}$$

Où : $[ETRs]_{0,lixiviat}$ et $[ETRs]_{lixiviat}$: sont les concentrations en ETRs dans le lixiviat avant et après extraction, respectivement, et $V_{lixiviat}$ et V_{org} : sont les volumes du lixiviat, respectivement, de la phase aqueuse et de la phase organique.

Chapitre V :

Traitement

membranaire :

Dispositif

expérimental

Chapitre V. Traitement membranaire. Dispositif expérimental

Dans la perspective de traiter un minerai pour un objectif particulier, les membranes de filtrations ou de séparation doivent être aussi élaborées. C'est ainsi que nous nous sommes proposés de fabriquer nos propres membranes en optant pour un choix des polymères qui peuvent garantir une certaine sélectivité lors des opérations de séparation. Dans ce chapitre, nous proposons une description de tous les ingrédients permettant l'élaboration des matériaux membranaires, les méthodes de synthèse, les caractérisations de structure, de surface et de perméabilité ainsi que les étapes ultimes de nano-filtration. Par ailleurs, des membranes commerciales de nano-filtrations peuvent subir des modifications de l'état de leur surface et de leurs propriétés par ajout dans des conditions expérimentales appropriées de réactifs chimiques. Ces réactifs possèdent des groupements fonctionnels et des structures leur conférant des affinités particulières vis-à-vis de certains éléments chimiques.

B.V.1 Préparation des membranes

B.V.1.1 Modification des membranes commerciales

Quatre membranes commerciales de nano-filtration (NF) ont été utilisées dans ce travail : NF270, NF90, NP030 et SB90 WET, leurs propriétés données par les fabricants sont indiquées dans le **Tableau B. 4** (voir page 94).

a/ Réactifs chimiques utilisés :

L'hydroxyde de potassium (98%) a été commandé de chez **Prolabo R.P. Normapur**, (Communauté Économique Européenne). Le sulfate de cuivre (II) ($\geq 99\%$) (Inde), la solution de peroxyde d'hydrogène (30% (pt/vol) dans H₂O) (Espagne), le polyéthylèneimine (PEI, ramifié, Mw \sim 800kDa et Mn \sim 600 kDa) (Allemagne), chlorhydrate de dopamine (Allemagne), Tris(hydroxyméthyl)aminométhane (Tris, pH= 7,2, $\geq 99,8\%$) (Suisse) ont été fournis par **Sigma-Aldrich**.

Le polydopamine (PDA) et le polyéthylèneimine (PEI) ont agi comme modificateurs de structure et de surface, le couple CuSO₄/H₂O₂ employés en qualité d'accélérateurs de polymérisation [9] et le Tris a été utilisé dans la préparation de la solution tampon.

Le sel de chlorure de potassium ($>99\%$), les solutions de HCl et de KOH avec 0,1 mol.L⁻¹ ont été utilisés pour ajuster le pH et ils ont été fournis de chez **Fisher Scientific** (Royaume-Uni) de qualité analytique.

b/ Polymères utilisés :

Deux polymères : la polydopamine (PDA) et le polyéthylèneimine (PEI) ramifié ont été utilisés pour la modification des quatre membranes commerciales de nano-filtration (NF)

1. Le polyéthylèneimine (PEI)

Le polyéthylèneimine (PEI) ramifié (liquide transparent) contenant des amines primaires, secondaires et tertiaires. Grâce à sa capacité de modifier la surface, il est utilisé dans de nombreuses applications comme détergent, adhésif, agent de traitement des eaux usées industrielles ou cosmétiques [10].

2. La polydopamine (PDA)

La polydopamine (PDA) (poudre de couleur beige clair) est un polymère important notamment, pour le revêtement de diverses surfaces. Il est formé par oxydation de la dopamine (via l'auto-polymérisation à pH légèrement basique) [11,12]. La réaction de polymérisation est présentée dans la **Figure B. 8**.

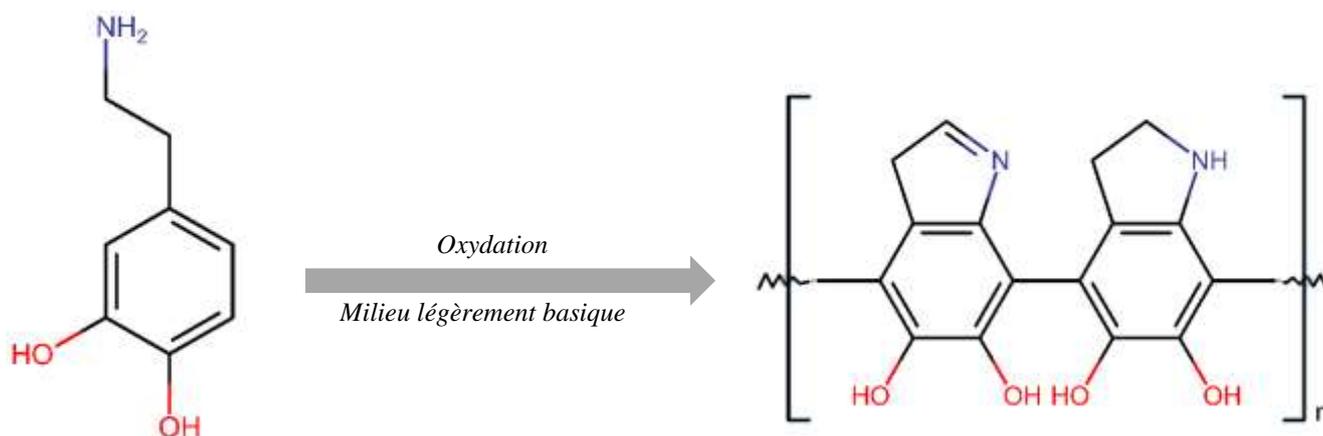


Figure B. 8 Réaction de l'auto-polymérisation de polydopamine.

Les propriétés physico-chimiques des deux polymères sont indiquées dans le **Tableau B. 5** (voir page 95)

c/ Solvant utilisé :

Le Tris (hydroxyméthyl) aminométhane (Tris, pH= 7,2, $\geq 99,8\%$) a été utilisé comme solvant pour dissoudre les deux polymères et aussi comme un tampon en même temps pour garder le pH de la solution stable à 8,5 après l'ajustement du pH avec le KOH. Sa structure chimique est présentée dans la **Figure B. 9**.

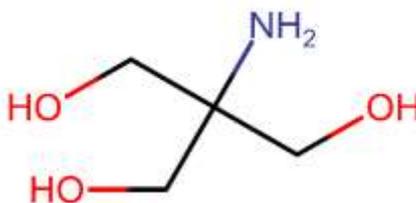
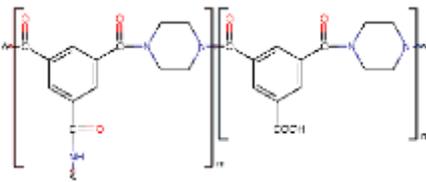
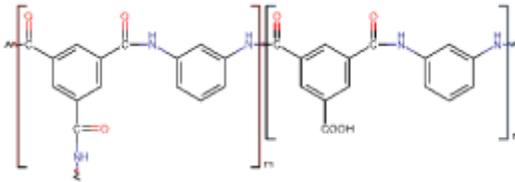
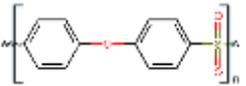
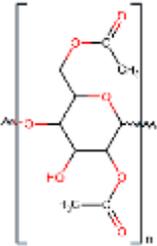


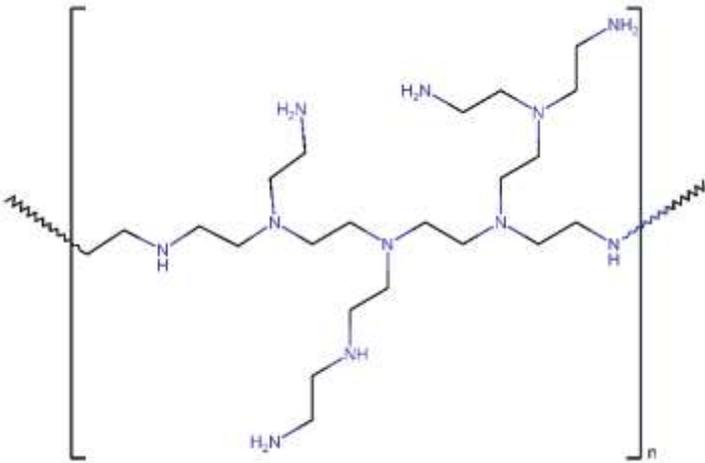
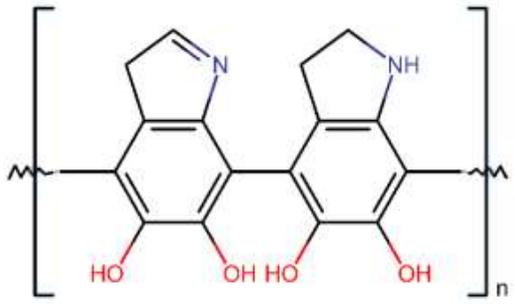
Figure B. 9 Structure chimique de Tris (hydroxyméthyl) aminométhane.

Tableau B. 4 Propriétés des membranes commerciales de nano-filtration (NF) utilisées.

Membrane	NF270	NF90	NP030	SB90 WET
Fournisseur	Dow Filmtec	Dow Filmtec	Microdyn Nadir	Microdyn Nadir
Couche de la membrane en	Composite à couche mince à base de polyamide semi-aromatique	Composite à couche mince à base de polyamide entièrement aromatique	Polyéthersulfone à hydrophilie permanente	Acétate de cellulose
MWCO (Da)	200 – 300	100 – 200	400 – 520	150 – 200
Charge de surface	Négative	Négative	Négative	Négative
Température (max) (°C)	45	45	50	40
pH	2 – 11	2 – 11	1 – 14	2 – 7,5
Structure chimique de la couche active				
Source	Dow Filmtec [13]	Dow Filmtec [14]	Microdyn Nadir [15]	Microdyn Nadir [16]

Abréviation : MWCO : Molecular Weight Cut-Off (seuil de coupure du poids moléculaire).

Tableau B. 5 Propriétés physico-chimiques des polymères utilisés pendant la modification des membranes commerciales de nano-filtration (NF).

Polymère utilisé	Polyéthylèneimine (PEI)	Polydopamine (PDA)
Formule semi développée	$H(NHCH_2CH_2)_nNH_2$	$(C_{16}H_{10}N_2O_4)_n$
Solubilité	Le PEI est soluble dans : l'eau chaude, le méthanol, l'éthanol, le toluène, le xylène et le chloroforme. Insoluble dans : le benzène, l'éther diéthylique et l'acétone.	La PDA soluble dans : l'eau et le DMSO (38 mg/ml) à 25° C, l'alcool (20 mg/ml) et l'éthanol (2 mg/ml). Insoluble dans : l'éther, le chloroforme, le benzène et le toluène.
Poids moléculaire MW (kDa)	600 – 800	189,64
Densité (g/ml)	1,050	1,4
Température de fusion (°C)	60 – 75	128
Température de stockage (°C)	20 – 25 (Température ambiante)	2 – 8
Structure chimique		
Source	Sigma-Aldrich, Alfa Aesar [17,18]	Sigma-Aldrich, Santa Cruz Biotechnology [19,20]

d/ Procédure de la modification :

La modification des membranes commerciales de nano-filtration (NF) à l'aide de PDA et de PEI a été réalisée dans un montage comme indiqué sur la **Figure B. 10**. Le montage a été conçu pour s'assurer que seule la couche supérieure de la membrane réagit avec les solutions de polydopamine (PDA) et de polyéthylèneimine (PEI).

Avant le revêtement, les membranes commerciales de nano-filtration (NF) ont d'abord été trempées dans de l'éthanol à 50 % pendant 30 secondes, puis dans l'eau désionisée pendant une nuit pour éliminer d'éventuels conservateurs [21].

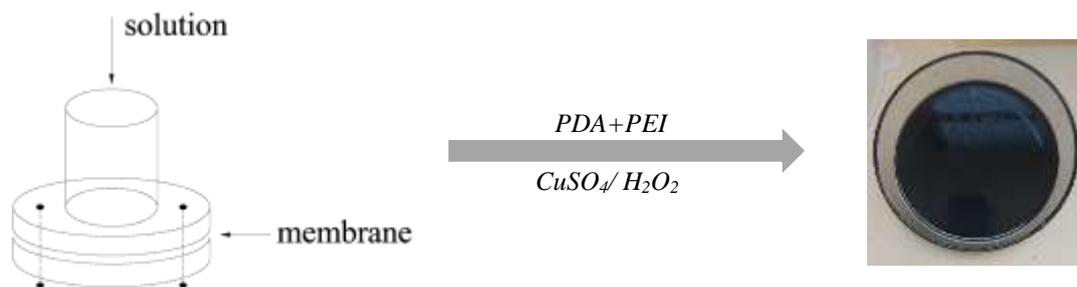


Figure B. 10 Schéma du processus de préparation pour le dépôt rapide de PDA/PEI.

Plus explicitement, le chlorhydrate de dopamine (2 mg ml^{-1}) a été dissous dans 500 ml de solution tampon de Tris (hydroxyméthyl)aminométhane (50 mM , $\text{pH} = 8,5$). Ensuite, CuSO_4 ($8,3 \text{ mM}$) et H_2O_2 ($32,6 \text{ mM}$) comme déclencheur du dépôt rapide ont été mélangés dans la solution, suivie par l'addition de polyéthylèneimine (PEI) (2 mg ml^{-1}) sous agitation magnétique (500 rpm). Par la suite, la solution fraîchement préparée a été versée dans un support de membrane spécifiquement conçu où seule la couche active de la membrane (pré-mouillée avec de l'éthanol) a été exposée à la solution de dopamine pendant une durée déterminée à température ambiante [22,23].

Après la modification, une couche de film mince a été formée par l'auto-polymérisation du PDA+PEI, les membranes ont été ensuite retirées du support et rincées trois fois avec de l'eau désionisée (pour éliminer l'excès de PDA+PEI de la surface supérieure de la membrane) et séchées dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit comme montré dans la **Figure B. 11**.



Figure B. 11 Les membranes commerciales de nano-filtration (NF) après modification.

Les membranes modifiées ont été conservées dans de l'eau avant d'être testées. Les paramètres de fonctionnalisation et les conditions de modification des membranes modifiées utilisées dans cette étude sont résumés dans le **Tableau B. 6**.

Tableau B. 6 Les conditions de modification des membranes.

Membrane	Temps de revêtement (h)	PDA/PEI (rapport massique)	CuSO ₄ (mg)	H ₂ O ₂ (ml)
NF270	/	/	/	/
NF270 2h	2	1 : 1	400	1
NF270 48h	48	1 : 1	400	1
NF90	/	/	/	/
NF90 2h	2	1 : 1	400	1
NF90 48h	48	1 : 1	400	1
NP030	/	/	/	/
NP030 2h	2	1 : 1	400	1
NP030 48h	48	1 : 1	400	1
SB90	/	/	/	/
SB90 2h	2	1 : 1	400	1
SB90 48h	48	1 : 1	400	1

B.V.1.2 Synthèses et élaborations de nouvelles membranes

Faisant suite à la modification des surfaces des membranes commerciales, nous avons continué l'investigation du rôle des matériaux membranaires par l'élaboration complète depuis les principaux constituants de trois membranes. Ces membranes serviront aux applications de valorisation des solutions contenant les terres rares. La procédure détaillée de synthèses est expliquée dans ce qui suit.

a/ Réactifs chimiques utilisés :

Le 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ($\geq 99,0\%$) (Allemagne), l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) ont été achetés chez **Sigma-Aldrich**, le polyvinylpyrrolidone (PVP) K25 pharm a été fourni par **Grosseron** et le polyethersulfone (PES) 3000 MP a été obtenu auprès de **Veradel** (Solvay).

b/ Polymères utilisés :

Deux polymères le polyethersulfone (PES) 3000 MP et le polyvinylpyrrolidone (PVP) K25 ont été utilisés pour la synthèse des nouvelles membranes polymériques.

1. Le polyethersulfone (PES)

Le polyethersulfone (PES) est le polymère de base utilisé pour la préparation des membranes. C'est l'un des matériaux polymères les plus importants et de performance démontrée car il présente d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Il est par ailleurs utilisé pour les applications médicales et pour le traitement des déchets par procédés membranaires [24].

2. Le polyvinylpyrrolidone (PVP)

Le polyvinylpyrrolidone (PVP) est un polymère hydrosoluble synthétique non-ionique. Il se présente sous forme d'une poudre fine blanche (à blanc cassé), inodore, légèrement hygroscopique, amorphe. Il est utilisé dans cette synthèse comme additif.

b/ Solvant utilisé :

Le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) est un liquide incolore peu volatil et ayant une odeur d'amine. C'est un solvant hygroscopique, miscible à l'eau et à la plupart des solvants organiques, et possédant un pouvoir de dissolution élevé pour les substances organiques et inorganiques.

Ce lactame étant un solvant qui a aussi été utilisé dans certain cas en remplacement d'autres solvants comme le dichlorométhane. Cependant ces solvants présentent un degré de toxicité prouvé et peuvent notamment avoir des conséquences néfastes sur l'environnement. Sa structure chimique est présentée dans la *Figure B. 12*.

Puisque cet amide cyclique est stable (ne possède pas d'hydrogène spécifiquement réactif), il est donc considéré comme un solvant aprotique [25].

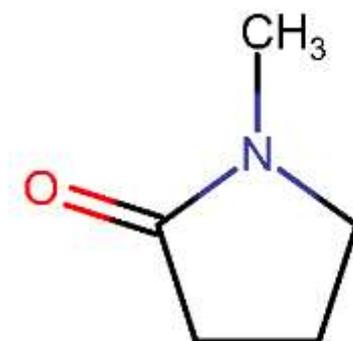


Figure B. 12 Structure chimique de N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP).

c/ Non solvant utilisé :

L'eau déionisée est utilisée comme un non solvant pour toutes les membranes ayant fait l'objet de synthèse par la méthode sélectionnée.

d/ Additifs utilisés :

L'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) et l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA) sont les trois additifs ajoutés dans l'élaboration des trois nouvelles membranes synthétiques.

1. L'oxyde trioctylphosphine (TOPO)

C'est un composé organophosphoré qui se présente sous la forme d'un solide blanc, il est stable à température ambiante et il est utilisé comme agent d'extraction et de stabilisation.

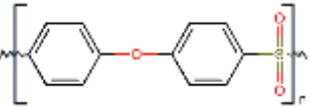
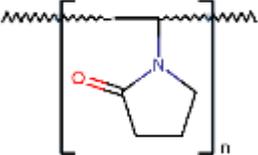
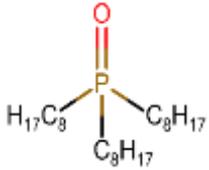
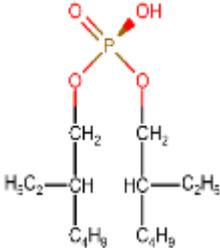
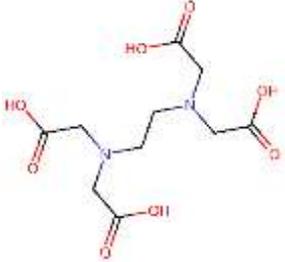
2. L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA)

C'est un composé organophosphoré se présentant comme un liquide incolore (transparent) constitué d'un diester d'acide phosphorique et de 2-éthylhexanol, il est souvent employé dans l'extraction par solvant de l'uranium, ainsi que les ETRs [26].

3. L'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA)

C'est un acide aminopolycarboxylique sous forme d'un solide blanc hexadentate (à six groupements chélatants), il est largement utilisé pour ses propriétés chélatentes, notamment envers les ions fer et calcium. L'EDTA est produit sous forme de plusieurs sels, notamment l'EDTA disodique, l'édétate de calcium sodique et l'EDTA tétrasodique [27]. Les propriétés physico-chimiques des deux polymères et des trois additifs sont regroupés dans le *Tableau B. 7*.

Tableau B. 7 Propriétés physico-chimiques des réactifs utilisés pendant la synthèse des nouvelles membranes.

Réactif utilisé	PES	PVP	TOPO	D2EHPA	EDTA
Formule semi développée	$[C_6H_4OC_6H_4SO_2]_n$	$(CH_2CH)_n C_4H_6NO$	$[CH_3(CH_2)_7]_3PO$	$[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)C(H_2O)_2P(O)OH$	$[(COOH)_2(CH_2)_2N(CH_2)_2]$
Solubilité	Le PES est soluble dans : les solvants hautement polaires tels que la NMP, le DMAc et le DMSO. Insoluble dans : l'eau, mais grâce aux groupes sulfones hygroscopiques, il peut absorber l'humidité	Le PVP est soluble dans : le dichlorométhane, l'eau, l'éthanol, le méthanol, le chloroforme, le glycérol, les acides et les amines. Insoluble dans : les éthers, les hydrocarbures, certains esters, certaines cétones et l'huile minérale.	Le TOPO est soluble dans : les solvants apolaires tels que : le kérosène, le toluène, le chloroforme et moins soluble dans l'hexane. Insoluble dans : les solvants polaires tels que : l'eau et les alcools.	Le D2EHPA est soluble dans : l'eau, dans les bases les très diluées et dans l'éthanol (100 mg/ml). Insoluble dans : les bases fortes (plus forte que 2% de NaOH).	L'EDTA est soluble dans : l'eau (1g/l à 25 °C et 400 mg/l à 20°C) et dans les hydroxydes alcalins. Insoluble dans : les solvants organiques communs (classiques).
Poids moléculaire MW (Da)	3000	40000	386,635	322,42	292,24
Densité (g/ml)	1,37	1,20	0,88	0,965	0,86
Température de fusion (°C)	227– 238	150	51 – 52	– 60	245
Point d'ébullition (°C)	550	217,6	212 – 213	393	614,2
Structure chimique					
Références	[28–31]	[32,33]	[34–37]	[38–40]	[41–43]

e/ Procédure d'élaboration :

Les membranes ont été fabriquées en utilisant la méthode d'inversion de phase humide (Non-solvant Induced Phase Separation (NIPS)) dans un dispositif comme montré sur la **Figure B.13**. Il permet le dépôt ou la coulée du mélange des polymères dans une surface plate où le passage d'un bras fixé à une faible hauteur du support de coulée permet l'obtention d'épaisseurs préalablement choisies.

Le **Tableau B. 8** récapitule les noms et la composition de toutes les membranes préparées.



Figure B. 13 L'appareillage utilisé pour la coulée des membranes synthétisées.

Tableau B. 8 Conditions d'élaboration des membranes.

Membrane	PES (%)	PVP (%)	TOPO (%)	D2EHPA (%)	EDTA (%)	NMP (%)
M-TOPO	13,5	10	6,5	/	/	70
M-D2EHPA	13,5	10	/	6,5	/	70
M-EDTA	13,5	10	/	/	6,5	70

La synthèse des membranes se fait en deux étapes :

1. Préparation des solutions de collodion

- Au départ, une quantité de 2 g de polyéthylènesulfone (PES) a été dissoute dans 10 ml de 1-méthyl -2- pyrrolidone (NMP) pendant une heure sous agitation magnétique avec une vitesse de 750 rpm à une température ambiante jusqu'à la dissolution complète du polymère ;
- Ensuite, 1,5 g de polyvinylpyrrolidone (PVP) et 1 g de l'un des additifs : l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) ou l'acide éthylène diamine tétra-acétique (EDTA). Le mélange est ajouté à la solution pour chaque membrane ;
- Enfin, les solutions de collodion de polymère ont été agitées magnétiquement à une température ambiante pendant 24 heures avec une vitesse de 250 rpm.

2. Coulée des membranes

- D'abord, la suspension homogène obtenue a été coulée uniformément (applicateur automatique de film ; K4340, Elcometer, France) sur une plaque de verre. L'épaisseur du film coulé a été fixée à 250 μm tandis que la vitesse de coulée et la température de la plaque de coulée étaient égales respectivement à 5 (20 mm s^{-1}) et 25°C ;
- Ensuite, la plaque de verre a été instantanément immergée dans un bain de coagulation de non solvant (eau déionisée) pendant 5 min à une température ambiante pour la solidification des membranes et aussi pour assurer l'inversion de phase humide parfaite ;
- Enfin, les membranes obtenues ont été conservées dans de l'eau désionisée pendant au moins 24 h avant utilisation, sinon elles sont conservées dans une solution de méta bisulfite de sodium (NaS_2O_5) à 5 g/L pour un stockage de plus de 24h.

B.V.2 Applications des procédés membranaires

Les expériences de séparations membranaires ont été menées soit sous l'effet d'un gradient de pression (nano-filtration) ou soit sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique (dialyse).

B.V.2.1 La nano-filtration

Lors des essais expérimentaux de nano-filtration, douze membranes de nano-filtration (quatre membranes commerciales vierges et huit membranes commerciales modifiées) ont été utilisées dans le cadre de cette étude de valorisation des ETR lourds. Un montage (Lab Self-Made) a été conçu à cet effet. La **Figure B 14** représente l'appareillage qui se compose de trois parties :

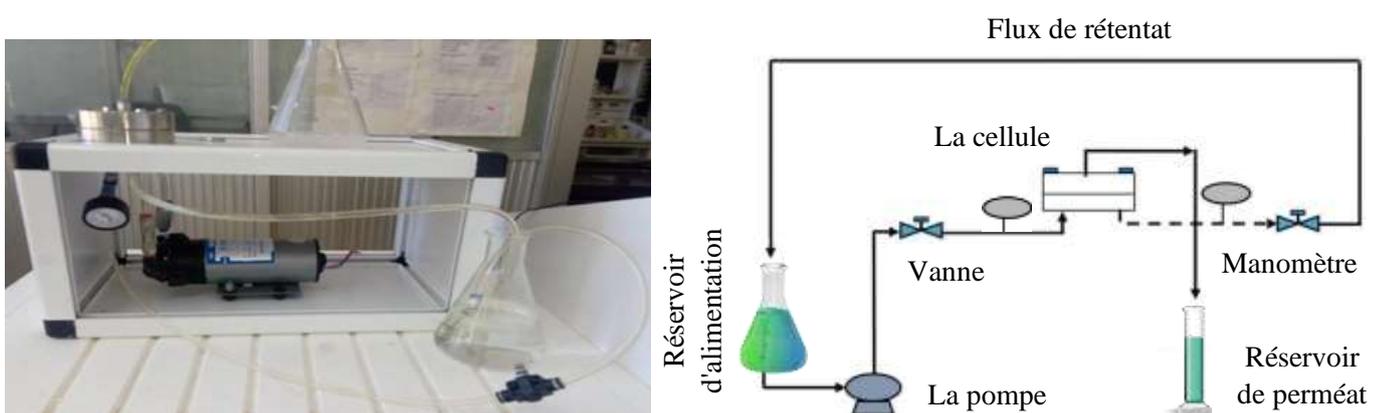


Figure B. 14 L'appareillage de nano-filtration (NF) utilisé.

Partie 1 : Pompe (générateur de pression)

Une pompe volumétrique de type **Xylem Flojet Diaphragme Electrique, AD4/90**, a été mise en place avec une tension d'alimentation nominale de 230 V. Les caractéristiques techniques de la pompe sont données dans le **Tableau B. 9 [44]**.

Afin d'étudier l'effet de la pression sur l'efficacité du processus, il est nécessaire donc de contrôler la valeur de la pression transmembranaire par le biais des régulateurs (deux manomètres connectés au circuit).

Tableau B. 9 Caractéristiques techniques de la pompe utilisée dans la nano-filtration(NF).

Attribut	Type de pompe	Débit maximal	Pression maximale	Température du fluide maximum
Valeur	Diaphragme	3 L/min	20 bars	+77 °C

Partie 2 : La cellule

Elle se compose de deux couvercles en acier inoxydable. Entre ces deux couvercles, sont placés une membrane (sa surface active : $16,62 \text{ cm}^2$ avec un diamètre = $4,6 \text{ cm}$) et un joint torique en caoutchouc (pour assurer la bonne fermeture de la cellule et éviter d'éventuelles fuites). Le mode de filtration utilisé est de type tangential (cross flow) [45,46].

Le perméat correspond à la solution ayant traversé la membrane et recueillie dans des récipients où des prélèvements permettent l'analyse et la quantification. La **Figure B. 15** représente la cellule de filtration.

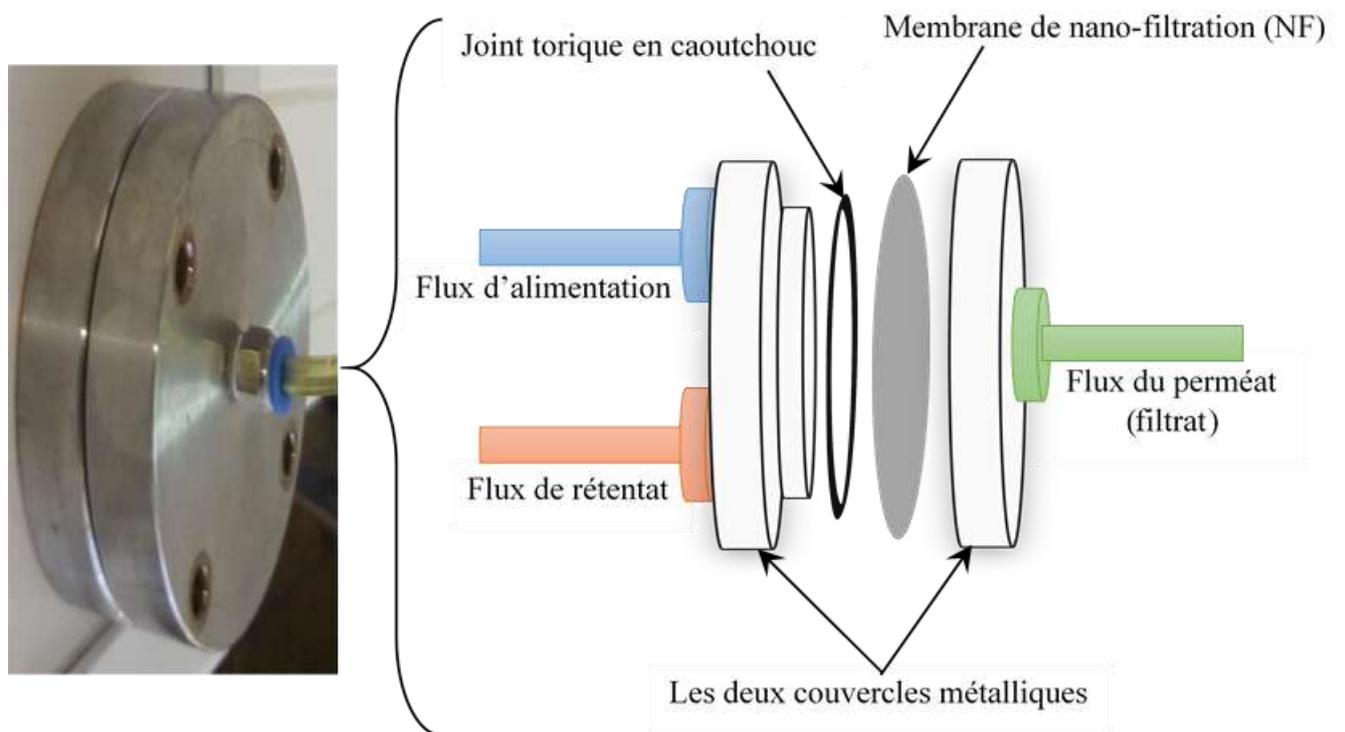


Figure B. 15 La cellule métallique utilisée dans la nano-filtration (NF).

Partie 3 : Un réservoir (erlenmeyers)

Le réservoir constitue le réceptacle de la solution à traiter, ou solution d'alimentation qui fait le circuit du va et vient avec la cellule contenant la membrane. Ce réservoir est connecté au système grâce à des tuyaux flexibles en PVC via ce circuit fermé permettant l'entrée et la sortie de la solution à traiter.

B.V.2.2 La dialyse

La dialyse signifie la diffusion d'un soluté à travers une membrane perméable sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique créé par une différence d'activité ou de concentration de l'espèce chimique de part et d'autre du film membranaire. Dans la dialyse, ce sont les solutés qui migrent à travers la membrane, qui est imperméable à l'eau. Pour rappel, la distinction entre les différents processus se fait principalement par la force motrice impliquée (différence de pression, concentration ou potentiel électrique) et par le type de membrane utilisé.

Pour cette application, trois nouvelles membranes synthétisées, élaborées et caractérisées ont été utilisées dans la récupération des ETR lourds. La **Figure B 16** représente la cellule de dialyse ainsi que le système d'agitation.

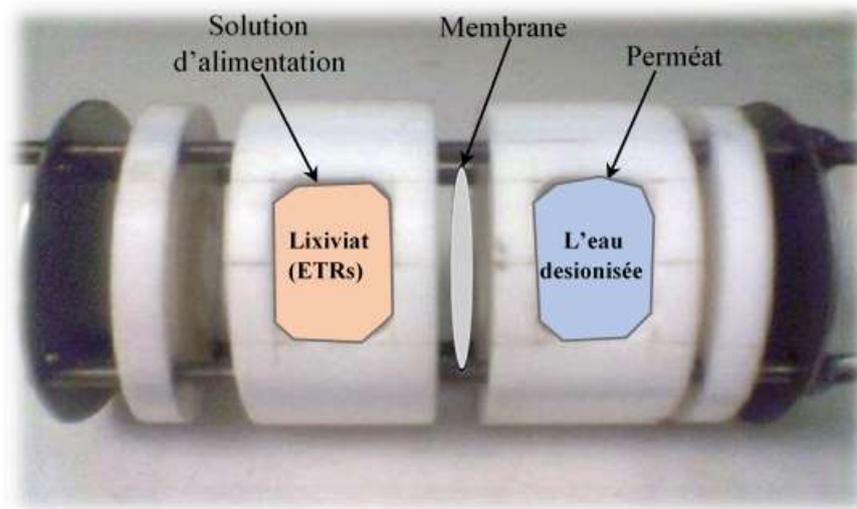


Figure B. 16 La cellule de dialyse utilisée.

La cellule se compose de deux compartiments dans lesquels la membrane est placée. L'un d'eux contient la solution d'alimentation (lixiviat, une solution riche en ETRs issue du traitement d'acide) et l'autre (perméat) contient l'eau desionisée. Le passage des éléments (la force motrice) d'un compartiment à l'autre est assuré par le gradient de la concentration. L'ensemble est placé dans un système d'agitation magnétique pour homogénéiser les solutions. Des prélèvements réguliers sont effectués dans les deux compartiments à l'aide d'une micropipette à des temps précis. Le coefficient de distribution (D_{ETRs}), l'efficacité d'extraction ($E_{\text{extraction}}$) et le facteur de séparation entre deux ETRs i et j ($FS_{i/j}$) ont été obtenus à partir des équations suivantes [47] :

$$D_{ETRs} = \frac{[ETRs]_{0,lixiviat} - [ETRs]_{t,lixiviat} \frac{V_{t,lixiviat}}{V_{0,lixiviat}}}{[ETRs]_{0,lixiviat}} \quad \text{Équation B. 7}$$

$$E_{extraction} = 100 \left(1 - \frac{[ETRs]_{t,lixiviat}}{[ETRs]_{0,lixiviat}} \right) \quad \text{Équation B. 8}$$

$$FS_{i/j} = \frac{D_{ETRs_i}}{D_{ETRs_j}} \quad \text{Équation B. 9}$$

Où :

- $[ETRs]_{0,lixiviat}$ et $[ETRs]_{t,lixiviat}$: sont respectivement les concentrations en ETRs dans le compartiment d'alimentation et le compartiment de récupération ;
- $V_{t,lixiviat}$ et $V_{0,lixiviat}$: sont respectivement les volumes prélevés du lixiviat dans le compartiment de récupération et dans le compartiment d'alimentation.

Chapitre VI.

Les techniques

de caractérisation

et d'analyse

Chapitre VI. Techniques de caractérisation et d'analyse

Il est nécessaire bien entendu, de préciser que les matériaux élaborés ou ceux modifiés doivent subir une batterie de caractérisation dans le but de confirmer l'état de surface ou de la structure polymérique du film obtenu. C'est ainsi que nous avons utilisé pas moins de 10 techniques d'analyses afin de mettre en évidence les caractéristiques recherchées.

B.VI.1 Fluorescence des rayons X (XRF)

Principe :

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une méthode d'émission atomique, qui présente des similitudes à la spectroscopie d'émission optique (OES), à la spectrométrie d'émission plasma (ICP) et à l'analyse par activation neutronique (spectroscopie gamma). C'est une technique d'analyse et d'identification élémentaire pour la détermination de la composition chimique d'une grande variété de types d'échantillons solides et liquides (minéraux, céramiques, ciments, métaux, huiles, eau, verres...). Elle est en outre employée pour l'évaluation de l'épaisseur et de la composition des couches et des revêtements. Elle permet l'analyse quantitative de tous les éléments chimiques allant du Bore (B) à l'Uranium (U) dans des gammes de concentration avoisinant le ppm avec des résultats précis et surtout reproductibles.

En fluorescence X, l'irradiation par un faisceau de rayons X primaire sur un échantillon provoque l'émission de rayons X fluorescents dotés d'énergies discrètes caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. Chaque élément va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. Ce phénomène de fluorescence X qui constitue l'émission secondaire de rayons X est caractéristique des atomes constituant l'échantillon.

Conditions opératoires :

La composition chimique du résidu de minerai de phosphate a été déterminée par la fluorescence des rayons X (FRX) avec une analyse dispersive en longueur d'onde (WD-XRF) au moyen d'un spectromètre séquentiel PANalytical PW2400 WD-XRF (matériau de l'anode du tube à rayons X : Rh ; puissance : 3 kW).



Figure B. 17 Spectromètre de fluorescence X (XRF) utilisé.

B.VI.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Principe :

La diffraction des rayons X est une technique de caractérisation non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide [48].

La diffraction des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) consiste à appliquer un rayonnement sur un échantillon argileux orienté ou non orienté. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a alors une absorption d'une partie de l'énergie engendrant une excitation des atomes avec émission de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques en état de phases vont générer un faisceau cohérent détectable. La loi de Bragg conditionne l'état des radiations en phase.

La loi de Bragg s'écrit :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Équation B. 10

d_{hkl} : distance inter-réticulaires d'indice de Miller (hkl), (Å).

θ : Angle de diffraction (degré).

λ : longueur d'onde du rayonnement de l'anticathode en cuivre (1,5406 Å)

n : Ordre de diffraction (nombre entier).

La loi empirique de Scherrer permet d'estimer la taille moyenne des cristallites (D) [49] :

$$D = K\lambda / \beta \cos\theta$$

Équation B. 11

β : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic le plus intense, (Radian) ;

K : Constante ($\approx 0,9$).



Figure B. 18 Diffractomètre des rayons X (DRX)

Conditions opératoires :

L'analyse minéralogique du résidu de minerai de phosphate T1 a été réalisée par la diffraction des rayons X (XRD). Les données XRD ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre à rayons X BRUKER-binary V3 (Raw) en utilisant la radiation Cu $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406$ Å), fonctionnant à 40 kV et 40 mA, avec une détection de 2θ dans la gamme $10 - 90^\circ$. Cette analyse servira à l'identification de la structure cristalline et à la nature de l'apatite étudiée. Les spectres sont identifiés par rapport aux fiches standards **ASTM**, **COD**, **ICDS** et **JCPDS** qui constituent une sorte d'empreinte digitale du composé sous l'utilisation de deux logiciels : **X-ray** et **X'Pert HighScore Plus**.

B.VI.3 Mesures du potentiel zêta

Principe :

La charge électrique d'une particule ou nano particule en suspension ou en solution est représentée par le potentiel Zéta. Celui-ci mesure l'intensité de la répulsion / attraction électrostatique ou électrique entre particules. Cette différence de potentiel (électrocinétique) se met en place entre la surface de la particule, recouverte d'ions opposés et solidement fixés, et le point de neutralité [50].

La mesure du potentiel zéta donne une vision détaillée des causes de dispersion, d'agrégation ou de floculation et est appliquée pour l'optimisation des formulations de dispersions, d'émulsions ou de suspensions.

La mesure du potentiel zéta trouve ses terrains d'applications dans de nombreux domaines tels que l'industrie de la céramique, l'industrie pharmaceutique, la médecine, l'extraction minière, l'électronique et le traitement des eaux. Les variations de potentiel zéta peuvent résulter en sédimentation, crémage ou agglomération de particules, influençant donc la viscosité et les propriétés d'écoulement.



Figure B. 19 Appareillages de mesure du potentiel zéta.

Conditions opératoires :

Les deux échantillons de membrane (d'une surface de $2 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$) ont été fixés dans deux porte-échantillons avec du ruban adhésif double face et l'espace a été ajusté manuellement (cellule à espace réglable) à $100 \pm 5 \text{ mm}$. La charge de la surface a été déterminée par l'analyseur électrocinétique SurPASS, Anton Paar, (Autriche), avec une solution de KCl 1 mM comme électrolyte sur une plage de pH de 3 – 9 (le pH a été ajusté à l'aide des solutions de HCl et de KOH

0,05 M) à une température ambiante en utilisant le logiciel VisioLab pour SurPASS version 2.2 pour l'enregistrement des données.

B.VI.4 Spectroscopie ATR-FTIR

Principe :

Il existe différents modes de FTIR : en transmission, en réflexion ou en réflectance totale atténuée, communément appelée ATR (Attenuated Total Reflection).

La réflectance totale atténuée est une technique de spectroscopie infrarouge qui permet l'étude des films minces et des poudres, des polymères ou des liquides, elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé.

Cette technique de spectroscopie infrarouge est très utile pour l'analyse de la structure chimique d'un film polymère. Elle est souvent employée pour caractériser la surface des matériaux membranaires. Les énergies de vibrations des liaisons chimiques mesurées permettent d'identifier la nature des groupements fonctionnels présents dans l'échantillon.

Conditions opératoires :

L'analyse par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier totale atténuée de réflexion (ATR-FTIR) a été appliquée dans le but d'identifier les groupes fonctionnels au niveau de la surface de la membrane. Un spectre intégré de transmission de différentes membranes a été obtenu suite à 20 balayages réalisés dans la plage de 4 000 à 600 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} en utilisant le spectromètre Perkin-Elmer Spectrum™ 100 (Allemagne) équipé d'un élément de réflectance totale atténuée (cristal) en diamant (mono-réflexion ; angle d'incidence : 45°).



Figure B. 20 Spectromètre ATR-FTIR utilisé.

B.VI.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Principe :

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) se base sur l'émission par un canon d'un fin faisceau d'électrons sur un échantillon donné. Ce faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon grâce à des lentilles électromagnétiques.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon cible induit la création d'électrons secondaires de plus faible énergie. Un signal électrique est obtenu après amplification et détection. Ce phénomène est produit en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux enregistrés permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Il est à noter que la préparation des échantillons est assez contraignante. Les échantillons doivent être complètement déshydratés pour ensuite subir un traitement pour les rendre conducteurs (fixation des tissus, nettoyage). Dans notre cas, la MEB a été utilisée pour caractériser la morphologie de la membrane (dense ou poreuse).

Conditions opératoires :

La morphologie de la surface des membranes et leur section transversale ont été caractérisées par la microscopie électronique à balayage (MEB) à l'aide d'un microscope JEOL (JSM-7100 FEG EDS EBSD Oxford). Pour l'imagerie en coupe transversale, les échantillons de membrane ont été

fracturés après qu'ils aient été trempés dans l'azote liquide. Les échantillons de membranes ont été recouverts d'un alliage Au/Pd avant l'analyse.



Figure B. 21 Microscope électronique à balayage (MEB).

B.VI.6 Microscopie à force atomique (AFM)

Principe :

La microscopie à force atomique (AFM) permet de reproduire l'état de la surface et la topographie d'un matériau qu'il soit conducteur ou isolant tel qu'un polymère ou un oxyde métallique. Ce type de microscope est composé de trois parties : un porte-échantillon, une pointe très fine fixée sur un levier et un dispositif de contrôle connecté à un ordinateur. Lorsque la pointe balaie la surface à étudier, les forces interatomiques entre la pointe et la surface de l'échantillon provoquent le déplacement de la pointe en z (ou en hauteur) et par conséquent, la déflexion du levier sur lequel est focalisé un faisceau laser. Celui-ci est renvoyé vers un quadrant de photodiodes. La déflexion du levier entraîne un déplacement du rayon réfléchi sur les photodiodes et donc une variation de tension.

Conditions opératoires :

Les mesures topographiques des propriétés de rugosité de la surface de la membrane ont été évaluées à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM, NTEGRA Aura Spectra, NT-MDT Instruments, Russie) ; les images ont été enregistrées en mode tapotement avec une sonde en silicium gravée (constante de force : 1,6 N/m, fréquence de résonance : 50 – 80 kHz) sur une zone de balayage de $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ en utilisant le logiciel Gwyddion.



Figure B. 22 Microscope à force atomique (AFM).

B.VI.7 Angle de contact avec l'eau**Principe :**

L'angle de contact (autrement nommé angle de mouillage ou angle de raccordement) est l'angle que forme une goutte de liquide posée sur la surface d'un solide. Cet angle dépend de l'interaction entre la matière déposée et la surface du solide. L'angle de contact est d'autant plus grand que l'interaction est faible. Le mouillage du solide est alors difficile, signifiant que la surface est hydrophobe (angle de contact supérieur à 90°) [51].



Figure B. 23 Appareillage de mesure de l'angle de contact

Conditions opératoires :

L'hydrophilie de la surface de la membrane a été estimée par l'analyseur de forme de goutte DIGIDROP GBX-DS en se basant sur la méthode de la goutte sessile et en utilisant une micro-seringue en verre. Celle-ci laisse tomber des gouttelettes d'eau déionisée de taille contrôlée (10 μ l) à au moins dix points différents sur la surface de la membrane à une température ambiante. L'analyseur de forme de goutte est équipé d'une caméra CCD Nikon afin de déterminer les angles de contact en capturant la vidéo, le tout est piloté par le logiciel Windrop++ dans le système d'acquisition.

B.VI.8 Perméabilité de l'eau pure

Principe :

Par la méthode en mode dead-end, les tests de perméabilités renseignent sur le pouvoir transférant de la membrane vis-à-vis de l'eau désionisée. A température constante, les tests doivent être effectués à différentes pressions et pendant que les débits sont mesurés régulièrement.

Conditions opératoires :

Les tests de perméabilité ont été réalisés avec une cellule Millipore agitée (mode dead-end) et 300 ml d'eau déionisée. La surface active des échantillons de membrane était de 32,5 cm². Les expériences ont été réalisées à différentes pressions de travail allant de 1 à 5 bars et à une température ambiante.

Les valeurs de perméabilité sont données à 20°C après correction de la viscosité. Avant les mesures, les membranes ont été préalablement compactées à 5 bars avec de l'eau déionisée pendant au moins 4 h jusqu'à l'obtention d'un flux constant.

B.VI.9 Absorption d'eau et porosité de la membrane

Principe :

Il s'agit de connaître par le biais de la pesée après séchage de la quantité d'eau retenue par la membrane. Bien entendu, cette quantité d'eau est celle absorbée par le matériau membranaire et ne constitue pas un élément de la structure chimique.

Conditions opératoires :

L'absorption d'eau, connue sous le nom de teneur en eau des échantillons de membrane, a été mesurée en immergeant un morceau carré défini de dimensions 2 cm × 2 cm des échantillons de membrane dans de l'eau déionisée pendant 24 h. Le poids humide a été mesuré après qu'on ait essuyé l'eau de surface avec un papier filtre. En revanche, le poids sec a été mesuré en maintenant les membranes sous vide pendant 48 heures pour obtenir un poids constant. L'absorption d'eau (%) et la porosité (%) des échantillons de membrane ont été calculées en utilisant les deux équations *Équation B. 12* et *Équation B. 13* respectivement :

$$\text{Absorption d'eau (\%)} = \frac{(W_{\text{humide}} - W_{\text{sèche}})}{W_{\text{sèche}}} \times 100 \quad \text{Équation B. 12}$$

$$\text{Porosité (\%)} = \frac{(W_{\text{humide}} - W_{\text{sèche}})}{Ad\rho} \times 100 \quad \text{Équation B. 13}$$

Ou :

- *Whumide* et *Wsèche* : sont les poids de la membrane humide et de la membrane sèche, respectivement ;
- *A* : est la surface de la membrane ;
- *d* : est l'épaisseur de la membrane ;
- ρ : est la densité de l'eau.

B.VI.10 Spectroscopie ICP

Principe :

Cette technique se base sur l'émission de rayonnements par des atomes excités dans une atmosphère de plasma d'Argon. Cette technique dite de plasma à couplage induit permet d'atteindre des températures pouvant dépasser les 8000 K, engendrant par conséquent la possibilité de détection de la plupart des éléments chimiques.

Combinée à la spectroscopie de masse, les teneurs détectées sont de l'ordre du ppb. Cette technique permet outre la détermination des éléments à l'échelle de l'ultra-trace, mais aussi la quantification des rapports isotopiques. Le spectre est très facile à interpréter car il montre les fragments massiques produits correspondants aux espèces élémentaires présentées dans le milieu d'analyse.

L'échantillon traverse le nébuliseur, le plasma, la chambre vide, une déflexion de 90° pour l'élimination des molécules de gaz neutres, la cellule de collision/réaction, le filtre des masses quadripôle et enfin le détecteur.

Cette technique est certes couteuse, mais reste la plus fiable en termes d'analyse de traces du plus grand nombre d'éléments chimiques [52].



Figure B. 24 Spectromètres ICP utilisées A : ICP-OES et B : ICP-MS.

Conditions opératoires :

L'analyse par spectroscopie d'émission à couplage inductif a été effectuée pour déterminer la concentration des ETR dans les solutions aqueuses avant et après l'application du procédé de nanofiltration. Les analyses ont été réalisées avec un spectromètre ICP-OES Varian Vista Pro série 700 avec torche axiale et un spectromètre ICP-MS modèle ICAP RQ Thermo Fisher. Les différents étalons utilisés pour l'ICP et les conditions d'analyse sont indiqués dans le Tableau B. 10.

Les standards (nitrates des ETRs) (marque : **Sigma-Aldrich**, Etats-Unis d'Amérique) ont été utilisés pour la calibration de l'ICP. Toutes les solutions aqueuses ont été préparées en utilisant de l'eau déionisée.

Tableau B. 10 Les conditions et les standards utilisés pour les analyses de l'ICP.

Standard	Eu(NO₃)₃	Gd(NO₃)₃	Y(NO₃)₃	Yb(NO₃)₃	Ce(NO₃)₃	La(NO₃)₃
M_w (g/mol)	337,98	343,26	274,92	359,06	326,12	324,92
Pureté (%)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Elément	Eu	Gd	Y	Yb	Ce	La
Longueur d'onde (nm)	420,504	342,246	361,104	369,419	407,347	333,749
Intensité	241902,8	56269,0	121194,4	420567,9	10588,0	86890,7

Références
bibliographiques
partie B

Références partie B

- [1] MANAL spa (Groupe Manadjim El Djazair), (n.d.). <http://groupemanal.dz/somiphos>.
- [2] L. Bilali, M. Kouhila, M. Benchanaa, A. Mokhlisse, A. Belghit, Experimental study and modelling of isotherms of sorption of humid natural phosphate, *Energy Convers. Manag.* 42 (2001) 467–481. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00071-6](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00071-6).
- [3] M. Chettibi, A.A. Abramov, A. Boutrid, Physicochemical modeling of galena flotation system, *J. Min. Sci.* 50 (2014) 1069–1078. <https://doi.org/10.1134/S106273911406009X>.
- [4] D. Nettour, M. Chettibi, A. Bouhedja, G. Bulut, Determination of physicochemical parameters of Djebel Onk phosphate flotation (Algeria), *Nauk. Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu.* (2018) 43–49. <https://doi.org/10.29202/nvngu/2018-4/8>.
- [5] Y. Zhang, T. Ma, M. Yan, J. Jin, X. Liu, F. Xu, X. Miao, C. Liu, Squareness factors of demagnetization curves for multi-main-phase Nd-Ce-Fe-B magnets with different Ce contents, *J. Magn. Mater.* 487 (2019) 165355. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2019.165355>.
- [6] P.K. Kuipa, M.A. Hughes, Diluent effect on the solvent extraction rate of copper, *Sep. Sci. Technol.* 37 (2002) 1135–1152. <https://doi.org/10.1081/SS-120002246>.
- [7] V.V. Smelov, V.S.; Lanin, V.P.; Smyk, Z.A.; Chubukov, The Extraction of Zinc by Di-2-ethylhexylphosphoric Acid from Nitric and Perchloric Acid Solutions, *Radiokhimiya.* 14 (1972) 352–356.
- [8] S. Wu, L. Wang, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhao, L. Zhang, Z. Feng, Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA, *Hydrometallurgy.* 175 (2018) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.025>.
- [9] C. Zhang, Y. Ou, W.-X. Lei, L.-S. Wan, J. Ji, Z.-K. Xu, CuSO₄/H₂O₂-Induced Rapid Deposition of Polydopamine Coatings with High Uniformity and Enhanced Stability, *Angew. Chemie.* 128 (2016) 3106–3109. <https://doi.org/10.1002/ange.201510724>.
- [10] D.N. Roark, B.C. McKusick, U. Steuerle, Aziridines, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2000). https://doi.org/10.1002/14356007.a03_239.

-
- [11] M.E. Lyngé, R. Van Der Westen, A. Postma, B. Städler, Polydopamine - A nature-inspired polymer coating for biomedical science, *Nanoscale*. 3 (2011) 4916–4928. <https://doi.org/10.1039/c1nr10969c>.
- [12] W. Wang, R. Wang, M. Liao, M.T. Kidd, Y. Li, Rapid detection of enrofloxacin using a localized surface plasmon resonance sensor based on polydopamine molecular imprinted recognition polymer, *J. Food Meas. Charact.* 2021 154. 15 (2021) 3376–3386. <https://doi.org/10.1007/S11694-021-00913-X>.
- [13] M.J. López-Muñoz, A. Sotto, J.M. Arsuaga, B. Van der Bruggen, Influence of membrane, solute and solution properties on the retention of phenolic compounds in aqueous solution by nanofiltration membranes, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 194–201. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2008.11.001>.
- [14] S. Yüksel, N. Kabay, M. Yüksel, Removal of bisphenol A (BPA) from water by various nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) membranes, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 307–310. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.05.020>.
- [15] K. Schlackl, R. Herchl, W. Samhaber, Nanofiltration of succinic acid in strong alkaline conditions, *Membranes (Basel)*. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/membranes9110147>.
- [16] PRODUCT SPECIFICATION-TRISEP® SB90 TRISEP® SB90 Cellulose Acetate (CA) NF Elements MEMBRANE CHARACTERISTICS DESIGN INFORMATION Model Part Number Permeate Flow m³ /day (GPD) a Membrane Area m² (ft²) Feed Spacer Thickness (mil) b, (n.d.). <https://www.microdyn-nadir.com/wp-content/uploads/SB90.pdf>.
- [17] Polyethylenimine, branched average Mw ~800 by LS, average Mn ~600 by GPC | 25987-06-8, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/aldrich/408719?context=product>.
- [18] 9002-98-6 - Polyethyleneimine, branched, M.W. 600, 99% - 40527 - Alfa Aesar, (n.d.). <https://www.alfa.com/en/catalog/040527/>.
- [19] Dopamine hydrochloride | 62-31-7, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/sigma/h8502>.
- [20] 3-Hydroxytyramine, Hydrochloride | CAS 62-31-7 | SCBT - Santa Cruz Biotechnology, (n.d.). <https://www.scbt.com/fr/p/3-hydroxytyramine-hydrochloride-62-31-7>.
-

-
- [21] S. Li, J. Luo, Y. Wan, Regenerable biocatalytic nanofiltration membrane for aquatic micropollutants removal, *J. Memb. Sci.* 549 (2018) 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.075>.
- [22] J. Wang, J. Zhu, M.T. Tsehaye, J. Li, G. Dong, S. Yuan, X. Li, Y. Zhang, J. Liu, B. Van Der Bruggen, High flux electroneutral loose nanofiltration membranes based on rapid deposition of polydopamine/polyethyleneimine, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 14847–14857. <https://doi.org/10.1039/c7ta02661g>.
- [23] H. Guo, Y. Deng, Z. Tao, Z. Yao, J. Wang, C. Lin, T. Zhang, B. Zhu, C.Y. Tang, Does Hydrophilic Polydopamine Coating Enhance Membrane Rejection of Hydrophobic Endocrine-Disrupting Compounds?, *Environ. Sci. Technol. Lett.* 3 (2016) 332–338. <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.6b00263>.
- [24] N.A. Alenazi, M.A. Hussein, K.A. Alamry, A.M. Asiri, Modified polyether-sulfone membrane: A mini review, *Des. Monomers Polym.* 20 (2017) 532–546. <https://doi.org/10.1080/15685551.2017.1398208>.
- [25] M. Voituriez, Compendium de terminologie chimique et lexique anglais-français , préparé par J.C. Richer, *Babel. Rev. Int. La Trad. / Int. J. Transl.* 40 (1994) 253–253. <https://doi.org/10.1075/babel.40.4.17voi>.
- [26] T. Sato, Liquid-liquid extraction of rare-earth elements from aqueous acid solutions by acid organophosphorus compounds, *Hydrometallurgy.* 22 (1989) 121–140. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(89\)90045-5](https://doi.org/10.1016/0304-386X(89)90045-5).
- [27] J.R. Hart, Ethylenediaminetetraacetic Acid and Related Chelating Agents, *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2011). https://doi.org/10.1002/14356007.a10_095.pub2.
- [28] Veradel® 3000MP | Solvay, (n.d.). <https://www.solvay.com/en/product/veradel-3000mp>.
- [29] Veradel® 3000MP polyethersulfone, (2021). <https://catalog.ides.com/datasheet.aspx?I=42041&FMT=PDF&E=137203>.
- [30] Unfilled Polyethersulfone (Pes), *Polymerdatabase.Com.* (2020). [polymerdatabase.com/Commercial Polymers/PES.html](https://polymerdatabase.com/Commercial%20Polymers/PES.html).
-

-
- [31] POLYSULFONE | 25135-51-7, (n.d.).
https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3266948.htm.
- [32] F. Warren, Handbook of Pharmaceutical Excipients, Libros Digitales-Pharmaceutical Press, 1987. <https://doi.org/10.1093/ajhp/44.8.1946>.
- [33] M. Kurakula, G.S.N.K. Rao, Pharmaceutical assessment of polyvinylpyrrolidone (PVP): As excipient from conventional to controlled delivery systems with a spotlight on COVID-19 inhibition, J. Drug Deliv. Sci. Technol. 60 (2020) 102046. <https://doi.org/10.1016/j.jddst.2020.102046>.
- [34] (Oct)3PO | C24H51OP | ChemSpider, (n.d.). <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.59020.html>.
- [35] Phosphorus | Trioctylphosphine Oxide | CAS Number 78-50-2 | Min 90%, (n.d.). https://www.strem.com/catalog/v/15-6660/52/phosphorus_78-50-2.
- [36] E.K. Watson, W.A. Rickelton, A review of the industrial and recent potential applications of trioctylphosphine oxide, Solvent Extr. Ion Exch. 10 (1992) 879–889. <https://doi.org/10.1080/07366299208918141>.
- [37] APExBIO - Voreloxin|Topo II inhibitor|CAS# 175414-77-4, (n.d.). https://www.apexbt.com/voreloxin.html#chemical_property.
- [38] Bis(2-ethylhexyl) phosphate 97% | 298-07-7, (n.d.). <https://www.sigmaaldrich.com/DZ/fr/product/aldrich/237825?context=product>.
- [39] Di-(2-Ethyl Hexyl) Phosphoric Acid TOPS®-99 | Heavy Water Board, Government of India, (n.d.). <https://www.hwb.gov.in/di-2-ethyl-hexyl-phosphoric-acid-tops®-99>.
- [40] J.M. Schmitt, C.A. Blake Jr, Purification of Di (2-ethylhexyl) phosphoric Acid, Oak Ridge National Lab., Tenn., 1964. <https://www.osti.gov/servlets/purl/4094710>.
- [41] ChemIDplus - 60-00-4 - KCXVZYZYPLLWCC-UHFFFAOYSA-N - Edetic acid [INN:BAN:NF] - Similar structures search, synonyms, formulas, resource links, and other chemical information., (n.d.). <https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/60-00-4>.
- [42] National Library of Medicine, Edetic acid C10H16N2O8 - PubChem, (2021). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Edetic-acid>.
-

-
- [43] Ethylenediaminetetraacetic acid - Chemistry LibreTexts, (n.d.). [https://chem.libretexts.org/Under_Construction/Stalled_Project_\(Not_under_Active_Development\)/Walker/Chemicals/Substance_E/Ethylenediaminetetraacetic_acid](https://chem.libretexts.org/Under_Construction/Stalled_Project_(Not_under_Active_Development)/Walker/Chemicals/Substance_E/Ethylenediaminetetraacetic_acid).
- [44] 416989 | Pompe volumétrique Xylem Flojet Diaphragme Electrique, 3L/min., 20 bars, 230 V AD4/90 | RS Components, (n.d.). <https://fr.rs-online.com/web/p/pompes-volumetriques/4463483/>.
- [45] J. Álvarez-Sánchez, G.E. Romero-López, S. Pérez-Sicairos, G.E. Devora-Isiordia, R.G. Sánchez-Duarte, G.A. Fimbres-Weihs, Development, Characterization, and Applications of Capsaicin Composite Nanofiltration Membranes, *Desalin. Water Treat.* (2018). <https://doi.org/10.5772/intechopen.76846>.
- [46] GE Healthcare, Cross Flow Filtration Method Handbook, *J. Chem. Inf. Model.* 53 (2013) 1689–1699. <https://www.cytivalifesciences.co.kr/wp-content/uploads/2020/04/Cross-flow-filtration-method.pdf>.
- [47] H. Yan, S. Xue, C. Wu, Y. Wu, T. Xu, Separation of NaOH and NaAl(OH)₄ in alumina alkaline solution through diffusion dialysis and electrodialysis, *J. Memb. Sci.* 469 (2014) 436–446. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.002>.
- [48] N. Broll, Par : Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X L ', Ed. Techniques Ingénieur, 2013.
- [49] H. Lipson, Elements of X-ray diffraction, *Contemp. Phys.* 20 (1979) 87–88.
- [50] A. Le Hir, J. Chaumeil, D. Brossard, Pharmacie galénique bonnes pratiques de fabrication des médicaments, Elsevier Masson, 2012.
- [51] C. Zhao, J. Xue, F. Ran, S. Sun, Modification of polyethersulfone membranes - A review of methods, *Prog. Mater. Sci.* 58 (2013) 76–150. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002>.
- [52] M. Amara, Introduction à l'analyse par spectroscopie atomique, AlphaDoc, 2022.

Partie C :
Résultats et
Discussion

Chapitre VII :

Valorisation des

ETRs « Lourds »

C. Résultats et Discussion

Cette partie est consacrée à la valorisation des ETR lourds contenus dans les ressources secondaires (les déchets miniers de phosphates et les déchets électroniques). Les échantillons récoltés ont subi une caractérisation afin de sélectionner la source la plus riche en ces éléments.

Ensuite une caractérisation complète de l'échantillon choisi a été réalisée pour déterminer sa composition minéralogique et chimique. Des essais de la micro-flottation ont été appliqués à cet échantillon en utilisant deux collecteurs. Par la suite une étude de lixiviation a été mise en œuvre avec plusieurs acides afin d'optimiser le bon lixiviant avec les paramètres optimaux. Une fois le meilleur rendement de lixiviation obtenu, des agents phosphorés phosphoriques ont été utilisés pour l'extraction liquide- liquide des ETRs.

Enfin, des membranes synthétisées au laboratoire ainsi que des membranes commerciales fonctionnalisées ont été caractérisées puis utilisées en dialyse et en nanofiltration afin de séparer et de concentrer les ETRs contenus dans les lixiviats.

Chapitre VII. Valorisation des ETRs « Lourds »

C.VII.1 Caractérisation des ressources secondaires des ETRs

C.VII.1.1 Choix du déchet électronique

Nous nous sommes intéressés aux ETRs contenus dans les déchets électroniques précisément dans les aimants des disques durs de type HDD. Pour cette étude, nous avons sélectionné 11 échantillons dont 7 disques durs d'ordinateur de bureau et 4 disques durs d'ordinateur portable qui sont nommés : (G1 – G7) et (P1 – P2) respectivement, leurs détails et leurs caractéristiques sont mentionnés dans la partie **B.IV.1.2** pages : 75 – 77.

Une lixiviation a été effectuée avec différents acides des 11 échantillons selon la réaction de lixiviation *Équation C. 1* permettant le passage des ETRs de la phase solide vers la phase liquide comportant les substances ioniques trivalentes (ETR^{3+}) [1] :



Les taux de lixiviation et les masses avant et après lixiviation ainsi que le lixiviant utilisé pour chaque cas sont récapitulés dans le *Tableau C. 1*.

Tableau C. 1 Taux de lixiviation des aimants des disques durs d'ordinateur de bureau et portable.

Disque dur HDDs	Masse de l'aimant avant lixiviation (g)	Lixiviant	Masse de l'aimant après lixiviation (g)	Taux de lixiviation (%)
G1	07,3814	HNO ₃ 1 :2 (20 min)	00,0000	100,00
G2	06,4675	HNO ₃ (3N)	06,3432	001,92
G3	20,0758	HNO ₃ (3N)	17,0595	015,02
G4	03,8029	HNO ₃ (3N)	03,6793	003,25
G5	02,7088	Eau régale	01,3870	048,80
G6	17,6550	HNO ₃ pur 1 :0 (10 min)	00,0000	100,00
G7	06,3655	Eau régale	05,2713	017,19
P1	02,2575	Eau régale	01,2005	046,82
P2	02,7128	HCl (3N)	02,4826	008,49
P3	02,8783	HCl (3N)	02,2655	021,29
P4	03,2492	HCl (3N)	03,1081	004,34

Les lixiviats des 11 échantillons qui contiennent des éléments valorisables en terres rares ont été analysés par ICP-MS afin de déterminer leur concentration. Les résultats sont représentés dans le **Tableau C. 2**. Ils sont donnés en pourcentage massique dans le but de réaliser une étude comparative ramenés à un point commun et ce malgré les différentes prises d'échantillons initiales.

Tableau C. 2 Concentration des ETRs (% en masse) contenus dans les aimants des disques durs.

Disque dur HDDs	Concentration (% en poids)							ΣETRs	ΣETR lourds
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu			
G1	00,03	/	03,78	17,91	00,01	/	21,73	/	
G2	00,03	/	05,59	18,61	00,01	/	24,24	/	
G3	00,02	00,02	05,62	25,5	00,01	/	31,17	/	
G4	00,01	00,02	05,16	26,44	/	/	31,63	/	
G5	00,01	00,02	07,19	24,91	/	/	32,13	/	
G6	00,01	00,01	05,31	27,97	00,01	/	33,31	/	
G7	00,02	00,02	05,64	25,53	00,01	/	31,22	/	
P1	00,14	00,03	17,07	27,17	00,01	/	17,25	/	
P2	00,12	/	00,54	27,15	/	/	00,66	/	
P3	00,14	00,01	16,06	20,19	00,01	/	16,23	/	
P4	00,03	/	00,11	31,81	/	/	00,14	/	

D'après l'analyse quantitative, le néodyme (Nd) est l'élément dominant par rapport aux autres ETRs avec des concentrations (% en masse) comprises entre : 17 – 28 % et 20 – 32 % pour les aimants des ordinateurs de bureau et les aimants des ordinateurs portables respectivement. Des concentrations en praséodyme (Pr) comprises entre : 4 – 7 % et 1 – 17 % ont été trouvées dans les aimants des ordinateurs de bureau et portables respectivement. Quelques traces des ETR légers (La, Ce et Sm) comprises entre : 0,01 – 0,14 %, 0 – 0,02 % et 0 – 0,01 respectivement, elles ont été détectées dans les lixiviats des différents aimants.

Suite aux résultats de caractérisation préliminaires, et vu la prédominance des terres rares légères dans les disques durs d'ordinateurs et les teneurs traces voire absence des terres rares lourdes, nous nous sommes abstenus de poursuivre les investigations de cette ressource pour nous focaliser sur les ressources secondaires issus des activités minières.

C.VII.1.2 Choix du déchet minier

Les ETRs contenus dans divers produits de résidus miniers (**T1** jusqu'à **T6**) feront l'objet de notre étude, ces derniers sont générés lors de l'enrichissement des phosphates de Djebel Onk par les différentes méthodes de traitement utilisées par la société Somiphos (Voir **B.IV.1.1** pages : 73 – 74).

Les ETRs contenus dans ces échantillons ont été quantifiés afin de sélectionner les sources les plus enrichies en ces éléments.

Les échantillons prélevés (**T1** jusqu'à **T6** avec 20 g de chacun) ont été analysés dans les mêmes conditions par l'ICP-OES après avoir effectué une lixiviation totale par une solution d'acide nitrique très concentrée. Les résultats sont récapitulés dans le **Tableau C. 3**.

Tableau C. 3 Concentration des ETRs contenus dans les produits de résidus miniers.

Elément	Concentration (ppm)					
	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Y	6,09	4,43	5,05	4,85	3,34	4,02
Eu	0,17	0,12	0,14	0,13	1,29	0,11
Gd	0,71	0,51	0,58	0,55	0,19	0,46
Tb	0,10	0,07	0,08	0,07	0,03	0,06
Dy	0,61	0,43	0,51	0,47	0,20	0,40
Ho	0,13	0,09	0,10	0,10	0,05	0,08
Er	0,36	0,26	0,31	0,29	0,16	0,24
Tm	0,05	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03
Yb	0,26	0,19	0,22	0,21	0,12	0,17
Lu	0,05	0,03	0,04	0,04	0,02	0,03
La	3,98	2,91	3,31	3,13	0,43	2,68
Ce	5,90	4,17	4,77	4,48	0,15	3,82
Pr	0,96	0,68	0,78	0,73	0,67	0,62
Nd	4,15	2,93	3,39	3,14	0,12	2,37
Sm	0,70	0,49	0,57	0,53	0,03	0,45
∑ETRs	24,22	17,34	19,89	18,75	6,83	15,53
∑ETR lourds (De l'Y à Lu)	8,53	6,16	7,07	6,74	5,43	5,60

D'après les résultats de l'analyse quantitative des ETRs par l'ICP-OES, on remarque que l'échantillon **T1** (déchet minier stérile) contient la plus grande quantité d'ETRs ainsi que les ETR lourds. Dans la même chaîne de production avec le **T1**, les échantillons **T3** et **T4** qui sont enrichis par un traitement par voie sèche sont classés en deuxième et troisième positions respectivement en quantité d'ETRs. Donc nous pouvons conclure que l'enrichissement de phosphates par voie sèche permet de concentrer les ETRs.

L'échantillon **T2** et le rejet **T6** qui ont subi un traitement par voie humide sont classés en quatrième et cinquième positions respectivement en quantité d'ETRs. Le rejet **T5** est le moins riche en ETRs. Pour les rejets **T5** et **T6**, des tests de micro-flottations ont été également réalisés.

Comme les échantillons **T2**, **T3** et **T4** sont des produits marchands en dépit de leurs teneurs en phosphate considérable, ils sont néanmoins moins importants que ceux contenus dans le rejet **T1** qui est la source la plus riche en ETRs.

C.VII.1.3 Caractérisation des déchets du minerai de phosphate

Dans cette étude, l'échantillon T1 a été caractérisé par deux méthodes :

- La Diffraction des Rayons X (DRX) pour déterminer la structure cristalline et la morphologie de l'échantillon ;
- La Fluorescence des Rayons X (FRX) pour identifier et quantifier les éléments chimiques.

a) La Diffraction des Rayons X (DRX)

Le diffractogramme (*Figure C. 1*) du résidu de minerai de phosphate a été déterminé par la DRX.

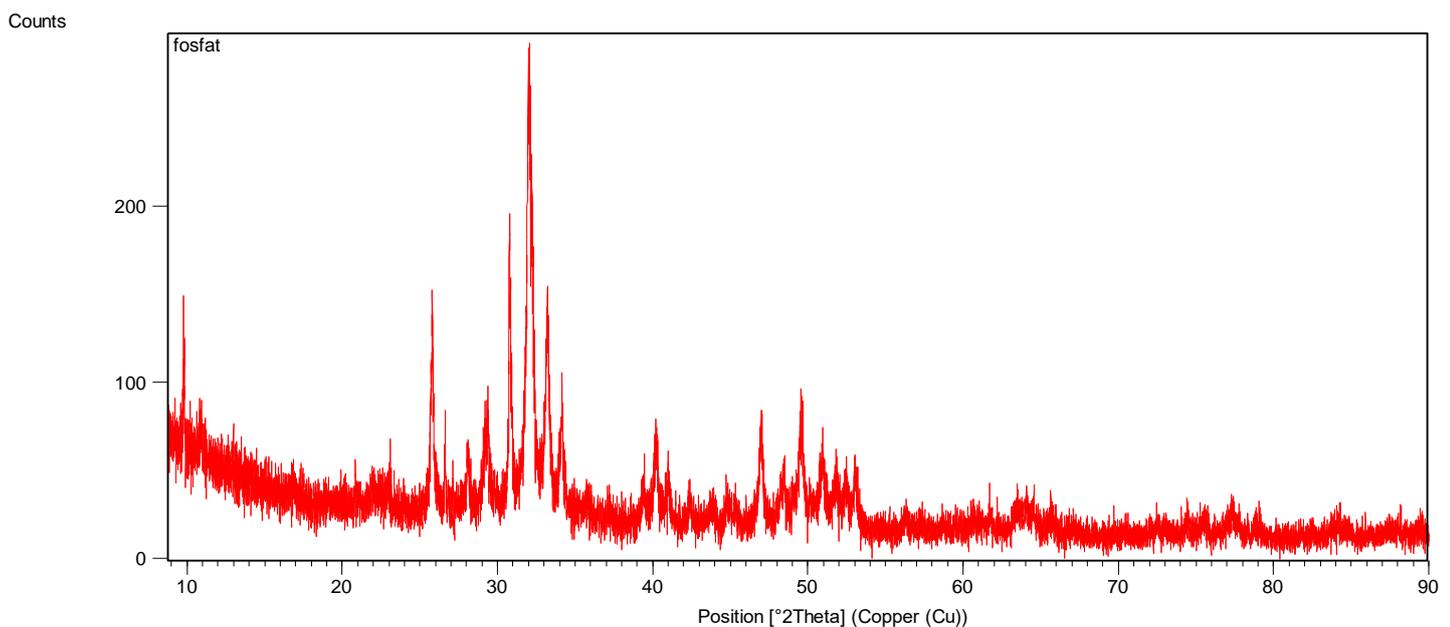


Figure C. 1 Diffractogramme de rayons X de l'échantillon T1.

La *Figure C. 2* montre une grande similitude entre les diffractogrammes XRD de l'échantillon T1 (**Peak List**) et la carbonate-fluorapatite pure ([98-003-4653](#)), ce qui indique que la carbonate-fluorapatite est la principale phase cristalline du résidu de minerai de phosphate T1. De plus, il nous a été donné de constater la présence de quartz (SiO_2) en quantité substantielle, comme déjà signalé par (Chegrouche et al. 2018) [2].

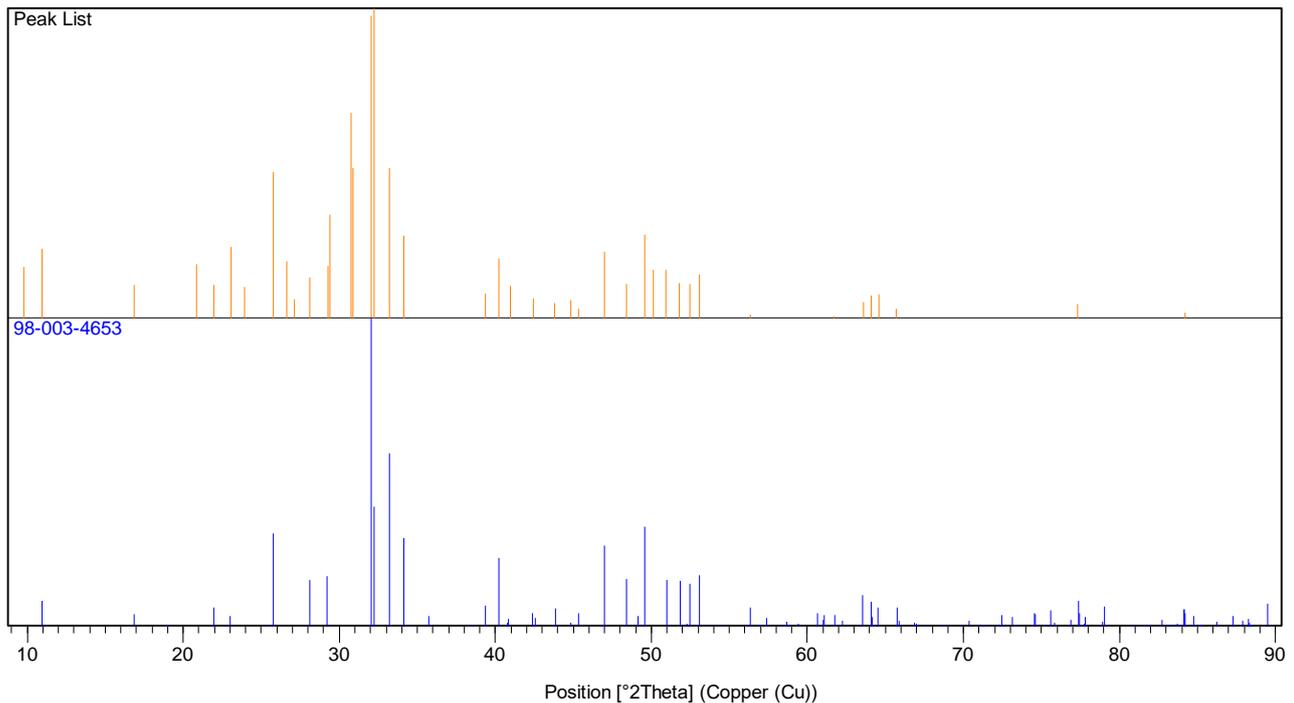


Figure C. 2 Comparaison des données expérimentales de la DRX du **T1** avec les données DRX de la fiche ASTM référence 98-003-4653.

Les analyses DRX permis d'identifier la carbonate-fluorapatite comme phase cristalline majoritaire du résidu de minerai de phosphate T1 ainsi que sa formule chimique.

Suite à ces investigations préliminaires, la formule chimique stœchiométrique est donnée dans le **Tableau C. 4**.

Tableau C. 4 La structure cristalline de l'échantillon T1.

Code de la référence	Nom du composé	Formule chimique
98-003-4653	Carbonate-fluorapatite	$C_{1,483} Ca_{9,35} F_{1,98} O_{23,329} P_{4,72}$

b) La Florescence des Rayons X (FRX)

La composition chimique du résidu de minerai de phosphate a été déterminée par la FRX. Les deux tableaux **Tableau C. 5** & **Tableau C. 6** montrent les proportions massiques ainsi que les teneurs chimiques en oxydes des éléments majeurs et mineurs de l'échantillon T1.

Tableau C. 5 Les éléments majeurs de l'échantillon T1 par Fluorescence X.

Compoun	Poids %	StdErr	Elément	Poids %	StdErr
CaO	50,0300	0,5500	Ca	35,77	0,4000
P₂O₅	23,8000	0,2100	P	10,39	0,0900
SiO₂	14,3000	0,1800	Si	06,69	0,0800
Al₂O₃	3,5900	0,0900	Al	01,90	0,0500
MgO	2,7900	0,0800	Mg	01,68	0,0500
SO₃	2,4300	0,1700	S	0,972	0,0680
FeO	1,2700	0,1200	Fe	0,888	0,0870
K₂O	0,6040	0,0670	K	0,501	0,0550
Na₂O	0,4200	0,1500	Na	0,320	0,1100
SrO	0,2930	0,0150	Sr	0,248	0,0120
TiO₂	0,1070	0,0060	Ti	0,0643	0,0035
Cr₂O₃	0,0905	0,0071	Cr	0,0619	0,0049
Cl	0,0845	0,0050	Cl	0,0845	0,0050
Y₂O₃	0,0461	0,0027	Y	0,0363	0,0021
La₂O₃	0,0328	0,0068	La	0,0280	0,0058
ZnO	0,0326	0,0036	Zn	0,0262	0,0029
V₂O₅	0,0220	0,0061	V	0,0123	0,0034

Tableau C. 6 Les éléments mineurs de l'échantillon T1 par fluorescence X.

Compound	Poids %	StdErr	Elément	Poids %	StdErr
CeO₂	0,0180	0,0140	Ce	0,0140	0,0120
Gd₂O₃	0,0090	0,0077	Gd	0,0078	0,0066
Dy₂O₃	0,0082	0,0084	Dy	0,0071	0,0073
WO₃	0,0059	0,0049	W	0,0047	0,0039
Yb₂O₃	0,0056	0,0052	Yb	0,0049	0,0046
As₂O₃	0,0050	0,0061	As	0,0038	0,0046
RuO₄	0,0039	0,0038	Ru	0,0030	0,0029
Rh₂O₃	0,0038	0,0033	Rh	0,0031	0,0027
PtO₂	0,0035	0,0028	Pt	0,0030	0,0024
U₃O₈	0,0032	0,0020	U	0,0027	0,0017
NiO	0,0029	0,0030	Ni	0,0023	0,0023
Ag₂O	0,0027	0,0028	Ag	0,0025	0,0026
SeO₂	0,0025	0,0020	Se	0,0018	0,0014
IrO₂	0,0025	0,0030	Ir	0,0021	0,0026
Ga₂O₃	0,0015	0,0018	Ga	0,0011	0,0013
In₂O₃	0,0013	0,0027	In	0,0011	0,0022
ZrO₂	0,0011	0,0029	Zr	0,0008	0,0021
Br	0,0007	0,0013	Br	0,0007	0,0013
Eu₂O₃	0,0005	0,0073	Eu	0,0004	0,0063
Re₂O₇	0,0005	0,0047	Re	0,0004	0,0036
Rb₂O	0,0004	0,0015	Rb	0,0004	0,0013

L'analyse chimique utilisant la technique FRX montre que la poudre native de l'échantillon **T1** contient des éléments majeurs (principaux constituants de l'apatite) de concentrations élevées en : CaO : **50 %** ; P₂O₅ : **24 %** ; SiO₂ : **14 %** ; Al₂O₃ : **4 %** et MgO : **3 %**. Par ailleurs, nous signalons la présence d'éléments de terres rares (ETRs) dans l'ordre décroissant des teneurs (en pourcentage d'oxyde) : Y₂O₃ : **0,0461 %** ; La₂O₃ : **0,0328 %** ; CeO₂ : **0,0180 %** ; Gd₂O₃ : **0,0090 %** ; Dy₂O₃ : **0,0082 %** ; Yb₂O₃ : **0,0056 %** et Eu₂O₃ : **0,0005 %**.

L'analyse XRF de l'échantillon **T1** considéré comme un rejet d'usine nous permet de conclure que les éléments de terres rares lourdes (ETR lourds) pourraient atteindre **565 ppm** dans l'échantillon **T1** et environ **985 ppm** pour l'ensemble des éléments de terres rares (ETRs). Les résultats sont résumés dans le *Tableau C. 7*.

Tableau C. 7 Concentration des ETRs dans l'échantillon T1.

Elément	Concentration (ppm)
Y	363
Gd	78
Dy	71
Yb	49
Eu	4
La	280
Ce	140
∑ETRs	985
∑ETR lourds (De l'Y à Eu)	565

C.VII.2 Extraction des ETRs

C.VII.2.1 Extraction physico-chimique par flottation

Les essais de flottation ont été appliqués aux échantillons : **T1**, **T5** et **T6**. Ces derniers sont des rejets de l'usine et sont considérés comme des produits stériles potentiellement valorisables. L'échantillon **T1** a subi un tamisage sur un tamis à maille de 102 µm. Nous avons obtenu deux tranches granulométriques dont la première **T1'** est [- 102 µm] avec un rendement de 83 % et la deuxième **T1''** est [+102 µm] avec un rendement de 17 %. Un total de 5 échantillons ont été exploités : **T1**, **T1'**, **T1''**, **T5** et **T6**. Les tests de la micro-flottation ont été effectués à l'aide de deux collecteurs : l'oléate de sodium (C₁₈H₃₃NaO₂) et l'acide alkylhydroxamique (AERO 6493).

a) Flottation dans la condition de l'oléate de sodium

Les résultats expérimentaux de la micro-flottation des 5 échantillons avec l'oléate de sodium ($C_{18}H_{33}NaO_2$) en tant que collecteur et moussant en même temps, à différentes concentrations de 10^{-4} à 10^{-3} M sont récapitulés dans le *Tableau C. 8*.

Tableau C. 8 Tableau récapitulatif des résultats de test de la micro flottation en utilisant l'oléate de sodium.

[$C_{18}H_{33}NaO_2$]	10^{-4} (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,73	19,7	15,66
T1'	8,53	18,0	17,36
T1''	8,53	18,0	7,58
T5	8,53	18,0	5,42
T6	8,53	18,0	4,72
[$C_{18}H_{33}NaO_2$]	$2.5 \cdot 10^{-4}$		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,50	18,0	27,34
T'	8,75	18,0	31,06
T''	8,15	18,0	9,18
T5	8,44	18,0	7,10
T6	8,69	18,0	5,23
[$C_{18}H_{33}NaO_2$]	$5 \cdot 10^{-4}$ (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,09	18,7	83,76
T1'	8,15	17,0	98,56
T1''	8,50	18,2	80,50
T5	8,76	17,6	68,52
T6	8,80	17,6	48,51

[C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂]	7.5*10 ⁻⁴ (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,10	18,0	40,60
T1'	8,20	17,8	53,01
T1''	8,00	17,9	27,40
T5	8,24	18,1	22,36
T6	8,24	18,3	19,05
[C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂]	10 ⁻³ (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,89	18,1	30,54
T1'	8,53	18,0	44,36
T1''	8,42	19,8	19,47
T5	8,37	17,7	14,76
T6	8,45	19,6	9,65

Les tests de micro flottation ont été réalisés à température ambiante et à pH naturel de la pulpe entre 8 et 9. Les taux de récupération de phosphate calculés sont présentés dans le *Tableau C. 9*. On remarque que les valeurs de récupération sont assez basses, presque pour toutes les concentrations sauf pour la concentration de **5.10⁻⁴ M** qui correspondent à **83,76 %**, **98,56 %**, **80,50 %**, **68,52 %** et **48,51 %** pour les échantillons : **T1**, **T1'**, **T1''**, **T5** et **T6** respectivement.

Tableau C. 9 Taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'Oléate de Sodium.

[C ₁₈ H ₃₃ NaO ₂]	10 ⁻⁴ (M)	2,5*10 ⁻⁴ (M)	5*10 ⁻⁴ (M)	7,5*10 ⁻⁴ (M)	10 ⁻³ (M)
	R%	R%	R%	R%	R%
T1	15,66	27,34	83,76	40,60	30,54
T1'	17,36	31,06	98,56	53,01	44,36
T1''	7,58	9,18	80,50	27,40	19,47
T5	5,42	7,10	68,52	22,36	14,76
T6	4,72	5,23	48,51	19,05	9,65

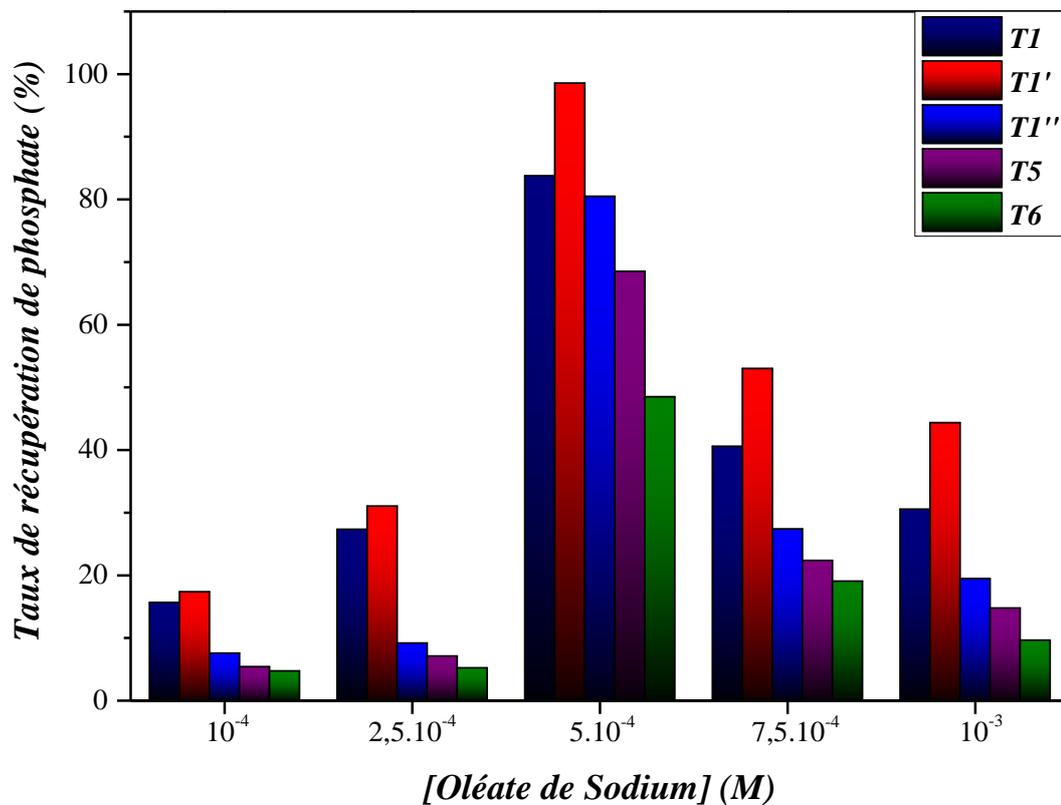


Figure C. 3 Histogramme des taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'Oléate de Sodium.

Une augmentation progressive de la flottabilité des particules de phosphate à une concentration du collecteur oléate de sodium $5 \cdot 10^{-4}$ M est bien montrée dans le **Tableau C. 9** et la **Figure C. 3**, Il est remarqué que l'augmentation de la concentration du collecteur augmente la flottabilité des particules de phosphate où elle atteint un maximum à $5 \cdot 10^{-4}$ M de concentration de l'Oléate de Sodium, au-delà de cette valeur la flottabilité des particules de phosphate devient de moins en moins importante.

Théoriquement, le rôle du collecteur est de rendre la surface minérale hydrophobe [3] mais dans la condition d'une concentration micellaire critique (CMC) [4], il y aura la création d'une monocouche du collecteur qui assure une hydrophobicité optimale de la surface minérale. Au-delà de cette valeur commencera la formation de multicouches qui sont nuisibles pour la flottation (elles peuvent augmenter l'hydrophilie de la surface ou bien la masse de la particule).

Comme l'oléate de sodium appartient aux collecteurs hétéropolaires ayant une chaîne hydrocarbonique et une tête polaire « groupe fonctionnant », alors, lors de l'adsorption du collecteur, la partie polaire s'adsorbe à la surface minérale tandis que la chaîne hydrocarbonique s'oriente vers la phase liquide tout en augmentant l'hydrophobicité de la surface minérale [5]. Dans notre cas, la concentration 5.10^{-4} M de l'oléate de Sodium correspond à la valeur CMC qui assure une monocouche de collecteur et une flottabilité maximale. La baisse de la récupération du concentré à des valeurs de concentrations inférieures à celle de 5.10^{-4} M est due la neutralisation insuffisante de la surface minérale.

En outre, malgré l'augmentation de la concentration du collecteur au-delà de 5.10^{-4} M, on remarque une régression de la récupération, cela peut s'expliquer par la création d'un collecteur multicouche qui augmente l'hydrophilie de la surface minérale ainsi la densité des particules. Par conséquent, le transport de ces particules vers la surface de la pulpe sera difficile pour les bulles d'air [6].

b) Flottation dans la condition de l'acide alkylhydroxamique

L'acide alkyl hydroxamique (AERO 6493) est utilisé en tant que collecteur et moussant en même temps, les résultats expérimentaux obtenus de la micro-flottation des 5 échantillons à différentes concentrations de 10^{-4} à 10^{-3} M sont récapitulés dans le *Tableau C. 10*.

Tableau C. 10 Tableau récapitulatif des résultats du test de la micro flottation en utilisant l'acide alkylhydroxamique.

[AERO 6493]	10^{-4} (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,75	18,7	90,45
T1'	8,83	18,5	93,27
T1''	8,70	18,4	86,78
T5	8,65	18,9	24,21
T6	8,68	18,7	17,83

[AERO 6493]	$2.5 \cdot 10^{-4}$		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,69	18,4	93,22
T1'	8,77	18,9	96,90
T1''	8,55	18,5	90,30
T5	8,64	18,6	31,31
T6	8,76	18,8	27,26
[AERO 6493]	$5 \cdot 10^{-4}$ (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,78	18,7	97,84
T1'	8,75	18,7	99,18
T1''	8,82	18,2	94,03
T5	8,76	18,6	80,04
T6	8,81	18,6	56,67
[AERO 6493]	$7.5 \cdot 10^{-4}$ (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,71	18,0	89,60
T1'	8,72	18,8	91,99
T1''	8,79	18,9	80,87
T5	8,74	18,1	49,35
T6	8,76	18,3	42,04
[AERO 6493]	10^{-3} (M)		
	pH	T (°C)	R%
T1	8,85	18,3	85,54
T1'	8,76	18,2	88,25
T1''	8,74	18,8	74,53
T5	8,73	18,7	41,34
T6	8,75	18,6	27,03

Les taux de récupération de phosphate calculés sont présentés dans le *Tableau C. 11*. Les valeurs de récupération sont élevées pour les échantillons **T1** et **T1'** de l'ordre de **90%** pour toutes les concentrations. Par contre les taux sont assez bas pour les échantillons **T5** et **T6** avec une valeur maximale à la concentration de **5.10⁻⁴ M** de l'acide alkylhydroxamique à **80,04 %** et **56,67 %** respectivement.

Tableau C. 11 Taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'acide alkylhydroxamique.

[AERO 6493]	10 ⁻⁴ (M)	2,5*10 ⁻⁴ (M)	5*10 ⁻⁴ (M)	7,5*10 ⁻⁴ (M)	10 ⁻³ (M)
	R%	R%	R%	R%	R%
T1	90,45	93,22	97,84	89,60	85,54
T1'	93,27	96,90	99,18	91,99	88,25
T1''	86,78	90,30	94,03	80,87	74,53
T5	24,21	31,31	80,04	49,35	41,34
T6	17,83	27,26	56,67	42,04	27,03

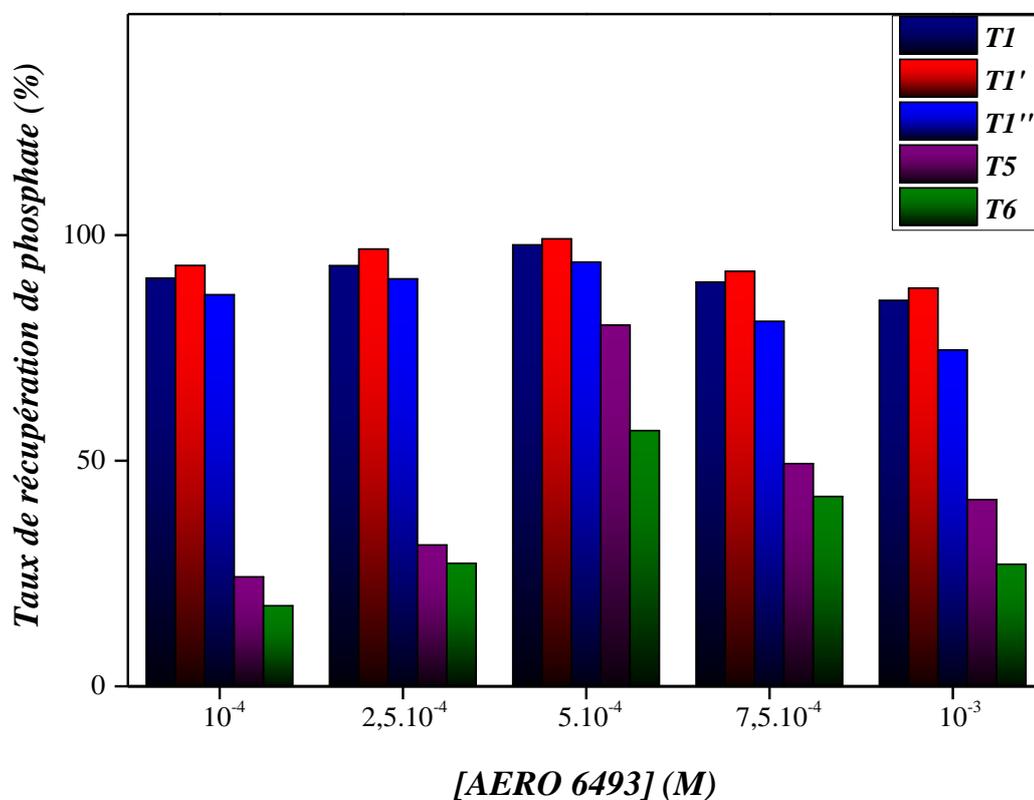


Figure C. 4 Histogramme des taux de récupération de phosphate en fonction de la concentration de l'acide alkylhydroxamique.

Une flottabilité très importante des 5 échantillons a été démontrée avec l'utilisation de l'acide alkyl hydroxamique comme collecteur jusqu'à une récupération maximale à une concentration de 5.10^{-4} M voir *Figure C. 4* et les Tableaux *Tableau C. 10* et *Tableau C. 11*, ce qui peut s'expliquer par une adsorption optimale des molécules du collecteur sur la surface minérale [7].

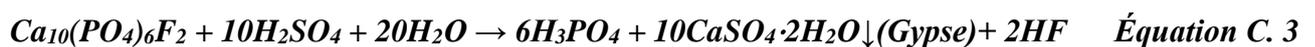
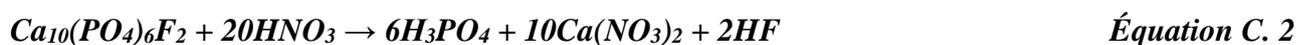
En analysant les résultats de la micro flottation, on remarque que la concentration 5.10^{-4} M du collecteur AERO 6493 correspond à la CMC, car au-delà de cette valeur la flottation régresse. La granulométrie des particules de phosphate influence fortement le procédé de flottation [8]. Il est clair que la fraction plus fine de granulométrie 102 μ m a présenté un comportement très encourageant pour la flottation en comparant avec les deux derniers échantillons **T5** et **T6**.

L'analyse comparative des résultats des essais de flottation des 5 échantillons par l'oléate de sodium ($C_{18}H_{33}NaO_2$) et l'acide alkylhydroxamique (AERO 6493), à différentes concentrations, montre que la récupération est meilleure avec l'AERO 6493 à la concentration de 5.10^{-4} M. Ces résultats sont confortés par d'autres études montrant que l'acide alkyl hydroxamique (AERO 6493) est un meilleur collecteur pour la flottation de l'apatite [9–11].

C.VII.2.2 Extraction chimique des ETRs par lixiviation

a) Efficacité des différents acides lixiviants

Trois acides inorganiques, HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4 , ont été utilisés pour la lixiviation du résidu de minerai de phosphate. Les réactions attendues entre la fluorapatite et ces acides peuvent être représentées comme suit [12–14] :



La **Figure C. 5 (a)** montre les concentrations d'ETRs dans le lixiviat après 3 heures de lixiviation dans des solutions acides de HNO_3 , H_3PO_4 et H_2SO_4 avec une concentration de 3N chacun. L'acide phosphorique (H_3PO_4) s'est avéré inefficace pour la lixiviation des ETRs, résultat en accord qualitatif avec Stone et al. (2016) [15] qui ont étudié la lixiviation des ETRs de la fluorapatite en utilisant HClO_4 , HCl , HNO_3 et H_3PO_4 . Ces auteurs ont conclu que la dissolution des ETRs dans H_3PO_4 était plus faible que dans les trois autres acides [15]. L'acide sulfurique (H_2SO_4) a permis une lixiviation partielle des ETRs à partir du résidu de minerai de phosphate. Cependant, l'efficacité de la lixiviation avec H_2SO_4 a été trouvée significativement plus faible comparativement à l'acide nitrique (HNO_3) confirmant des travaux rapportés dans la littérature antérieure [16–21]. Le rendement inférieur obtenu avec H_2SO_4 résulte de la précipitation du gypse (voir réaction **Équation C. 3**) qui a tendance à piéger par incorporation les ETRs. Par exemple, (Ogata et al.) ont rapporté que, à des concentrations élevées de H_2SO_4 (jusqu'à 6 M), la plupart des ETRs contenus dans les échantillons d'apatite étaient perdus en raison de la coprécipitation avec le gypse formé [19]. La **Figure C. 5 (b)** montre l'efficacité de la lixiviation après 3 heures de traitement dans les différents acides (concentration : 3 N). Lorsque la lixiviation a été effectuée avec l'acide nitrique (HNO_3), l'Europium (Eu) a été presque complètement libéré du résidu de minerai de phosphate tandis qu'une efficacité modérée ($\sim 50 - 75 \%$) a été obtenue pour La, Eu, Gd et Y. Il est à noter que l'efficacité de la lixiviation a été très faible pour Yb (moins de 5 %), quel que soit l'acide utilisé. On peut donc conclure qu'il n'y a pas de corrélation entre l'efficacité de lixiviation et la catégorie d'ETRs, c'est-à-dire les éléments de terres rares légers (ETR légers), les éléments de terres rares moyens (ETR moyens) et les éléments de terres rares lourds (ETR lourds).

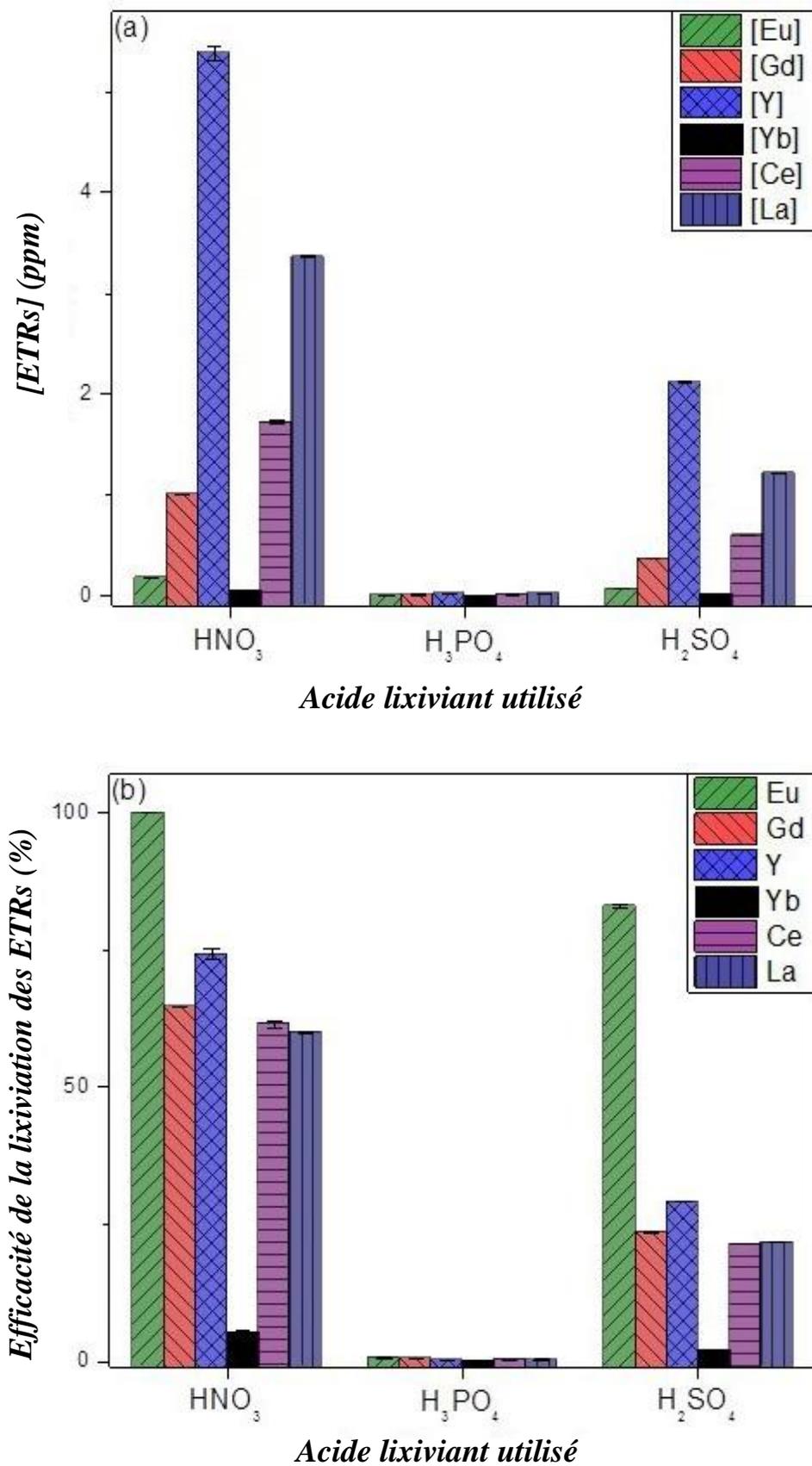


Figure C. 5 Concentrations d'ETRs dans le lixiviat(a) et l'efficacité de la lixiviation(b) pour les trois différents acides (concentration d'acide : 3 N ; temps de lixiviation : 3 h).

b) Impact de la concentration de l'acide nitrique (HNO₃)

L'acide nitrique (HNO₃) a été sélectionné pour le reste de cette étude car il a affiché les meilleurs résultats. La **Figure C. 6** montre l'efficacité de la lixiviation dans des solutions HNO₃ de différentes concentrations allant de 0,5 à 3 N pour un temps de lixiviation de 0,5 h. La lixiviation du résidu de minerai de phosphate augmente avec l'augmentation de la concentration en acide nitrique, en bon accord avec la littérature [14]. Il faut cependant souligner qu'une augmentation trop importante de la concentration en acide serait préjudiciable à l'extraction des ETRs par un extractant échangeur de cations tel que le D2EHPA [22]. L'Europium (Eu) a été lixivié plus efficacement que les autres ETRs, quelle que soit la concentration en acide, et a été complètement libéré du solide à partir d'une concentration en acide nitrique de 2 N. La concentration en acide n'a pas eu d'impact sur la séquence globale de l'efficacité de la lixiviation.

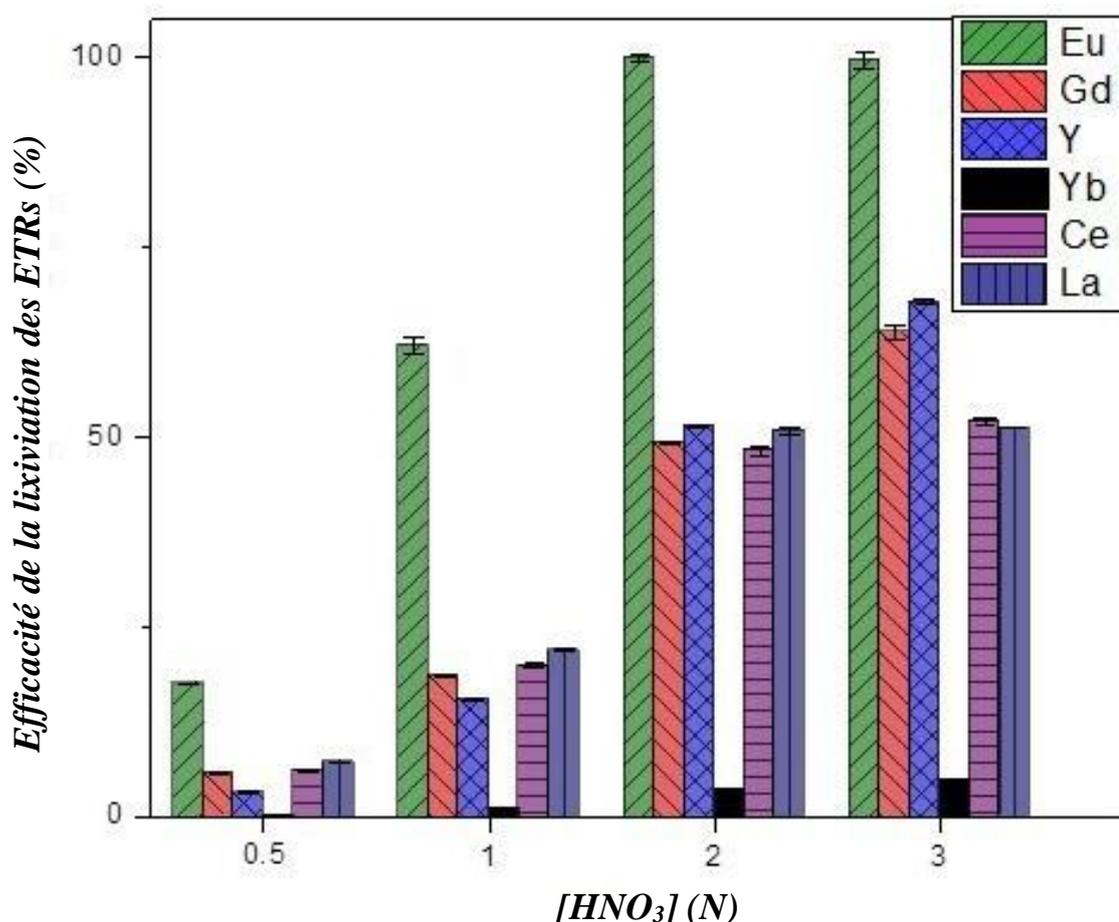


Figure C. 6 Efficacité de lixiviation à différentes concentrations de HNO₃ (temps de lixiviation : 0,5 h).

c) Cinétique de lixiviation avec l'acide nitrique (HNO_3)

La *Figure C. 7* rapporte l'impact du temps de lixiviation sur la libération des ETRs. Toutes les expériences ont été réalisées dans l'acide nitrique (HNO_3) avec la concentration 3 N à une température ambiante. L'élément Eu a été totalement libéré du solide après 0,5 h. En revanche, seulement ~ 50 – 70 % de La, Ce, Gd et Y ont été libérés dans ces mêmes conditions opératoires. (Walawlakar et al.) ont rapporté des efficacités de lixiviation similaires pour La, Ce et Y contenus dans des échantillons de phosphogypse lixivié avec l'acide nitrique ($[\text{HNO}_3] = 3 \text{ N}$) en seulement 20 min mais en travaillant à des températures de l'ordre de 50 à 80°C [23]. De plus, (Banihashemi et al.) ont utilisé du HNO_3 avec 65 wt. % à 90 °C pour lixivier des minerais de phosphate riches en fer et ils ont rapporté des efficacités de lixiviation ne dépassant pas 40 % pour La, Ce et Y après 1,5 h [24]. Concernant l'effet de la concentration, nous n'avons observé qu'une légère amélioration de l'efficacité de lixiviation pour La, Ce, Gd et Y après 3 h. Cependant, en prolongeant le temps de lixiviation jusqu'à 24 h, nous avons obtenu une lixiviation presque totale de La, Ce, Gd et Y. Enfin, l'acide nitrique (HNO_3) s'est avéré relativement inefficace pour la lixiviation de l'Yb à partir du résidu de minerai de phosphate, l'efficacité de lixiviation ne dépassant pas 10 % après 24 h.

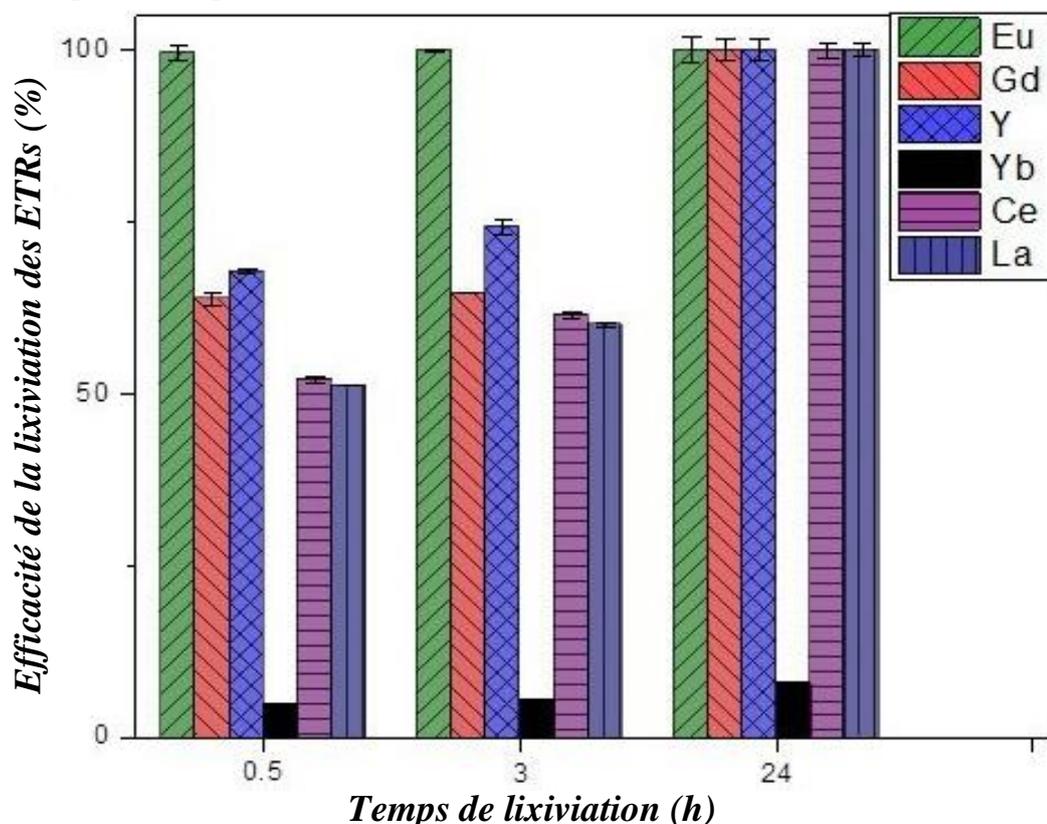


Figure C. 7 Efficacité de la lixiviation à différents temps de lixiviation (concentration de l'acide nitrique : 3 N).

C.VII.2.3 Extraction des ETRs par des agents organophosphorés

L'extraction des ETRs a été réalisée à la suite de la lixiviation du résidu de minerai de phosphate avec l'acide nitrique (HNO₃) de concentration 3N pendant 24 h à température ambiante.

a) Extraction des ETRs par le TOPO

La *Figure C. 8* montre l'efficacité de l'extraction des différents ETRs par le TOPO dans le chloroforme. Le TOPO est un extractant à solvation neutre. Dans les systèmes nitriques hautement concentrés comme ceux considérés dans cette étude, les ETRs ont une coordination autour du groupe phosphoryle du TOPO (le caractère donneur d'électrons de l'atome d'oxygène du groupe phosphoryle est renforcé par les trois longues chaînes alkyles), donnant un complexe phosphoré neutre extractible. La réaction globale peut être représentée comme suit [22,25] :



Où : \overline{TOPO} et $\overline{REE(NO_3)_3(TOPO)_3}$: désignent respectivement l'agent d'extraction et le complexe dans la phase organique.

Comme prévu par la réaction *Équation C. 5* l'efficacité d'extraction a augmenté avec la concentration du TOPO conduisant à une extraction quasi totale de Eu, Gd, Y et Yb obtenue avec 0,3 M d'extractant. Ces résultats sont d'un grand intérêt pratique pour la valorisation des déchets de l'industrie du phosphate car Y et Eu ont été désignés comme des ETRs critiques annonçant à une pénurie dans les années à venir [26]. Les deux éléments La et Ce ont été beaucoup moins extraits, avec un rendement ne dépassant pas 38 et 55 %, respectivement. Des résultats qualitativement similaires ont été rapportés pour le tributylphosphate, un autre extractant à solvation neutre avec lequel seuls les ETRs plus légers que Sm ont été efficacement extraits des systèmes nitriques [22]. Il convient de noter que des efficacités d'extraction beaucoup plus faibles ont été signalées pour les ETR légers et les ETR lourds (~10 et 20 %, respectivement) lorsque le TOPO dissout dans le kérosène a été employé pour extraire les terres rares de minerais d'apatite lixiviés à l'acide sulfurique [20]. Ceci confirme l'impact majeur de la nature de l'acide utilisé dans l'étape de lixiviation et le type de diluant sur l'extraction liquide/liquide.

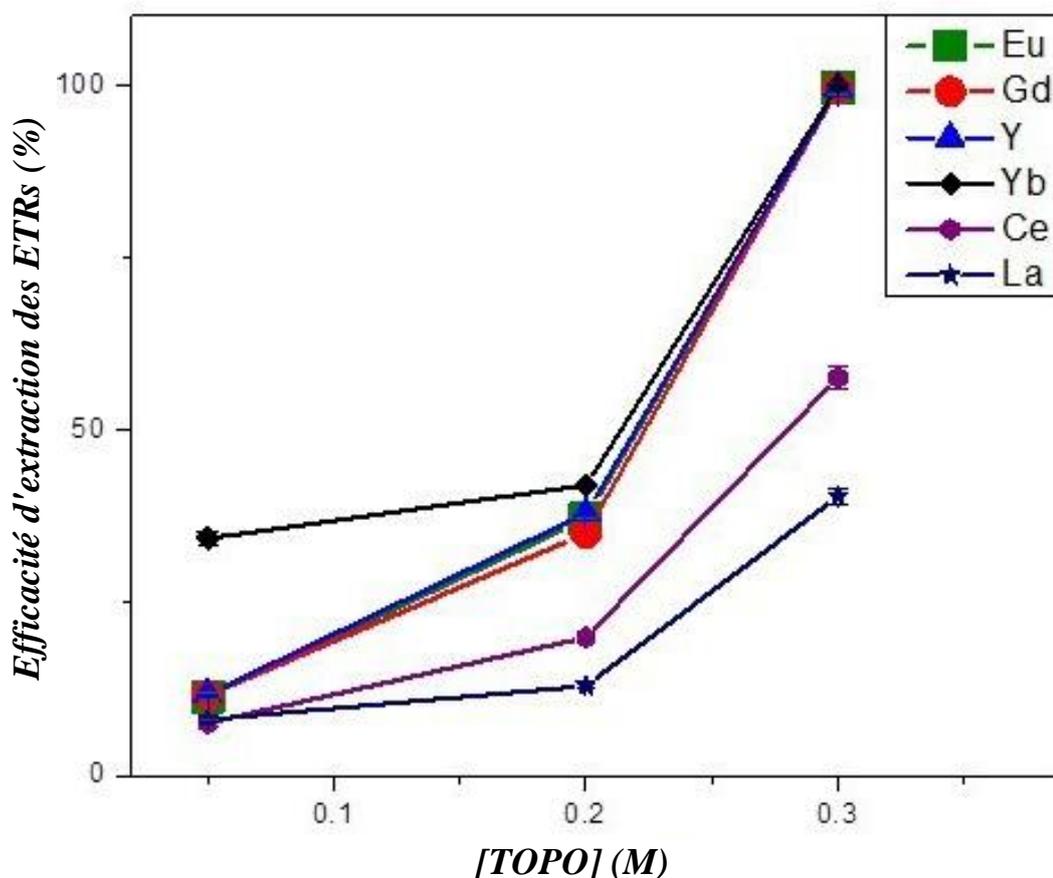


Figure C. 8 Efficacité d'extraction des ETRs en fonction de la concentration de TOPO.

La **Figure C. 9** montre les facteurs de séparation (calculés à partir de l'**Équation B. 9** entre les trois catégories des ETRs (ETR légers, ETR moyens et ETR lourds) en fonction de la concentration du TOPO. La sélectivité entre ETR lourds et ETR légers s'est avérée croissante avec la concentration du TOPO (**Figure C. 9 (a)**). Elle a atteint des valeurs de l'ordre de 150 – 750 pour 0,3 M, offrant ainsi d'excellentes capacités de séparation sélective des ETR lourds et ETR légers. On peut toutefois noter que des facteurs de sélectivités beaucoup plus faibles (ne dépassant pas 6) ont été obtenus en utilisant des concentrations du TOPO plus faibles (0,05 et 0,2 M). La sélectivité entre les ETR lourds et les ETR moyens est très faible, indépendamment de la concentration du TOPO (**Figure C. 9 (b)**), tandis que la sélectivité entre les ETR légers et ETR moyens augmente avec la concentration du TOPO et dépasse la valeur de 100 pour la plus forte concentration du TOPO (**Figure C. 9 (c)**). Enfin, comme le montre la **Figure C. 9 (d)**, le TOPO n'a pas été capable de séparer sélectivement les ETRs appartenant à la même catégorie (ETR légers, ETR moyens ou ETR lourds).

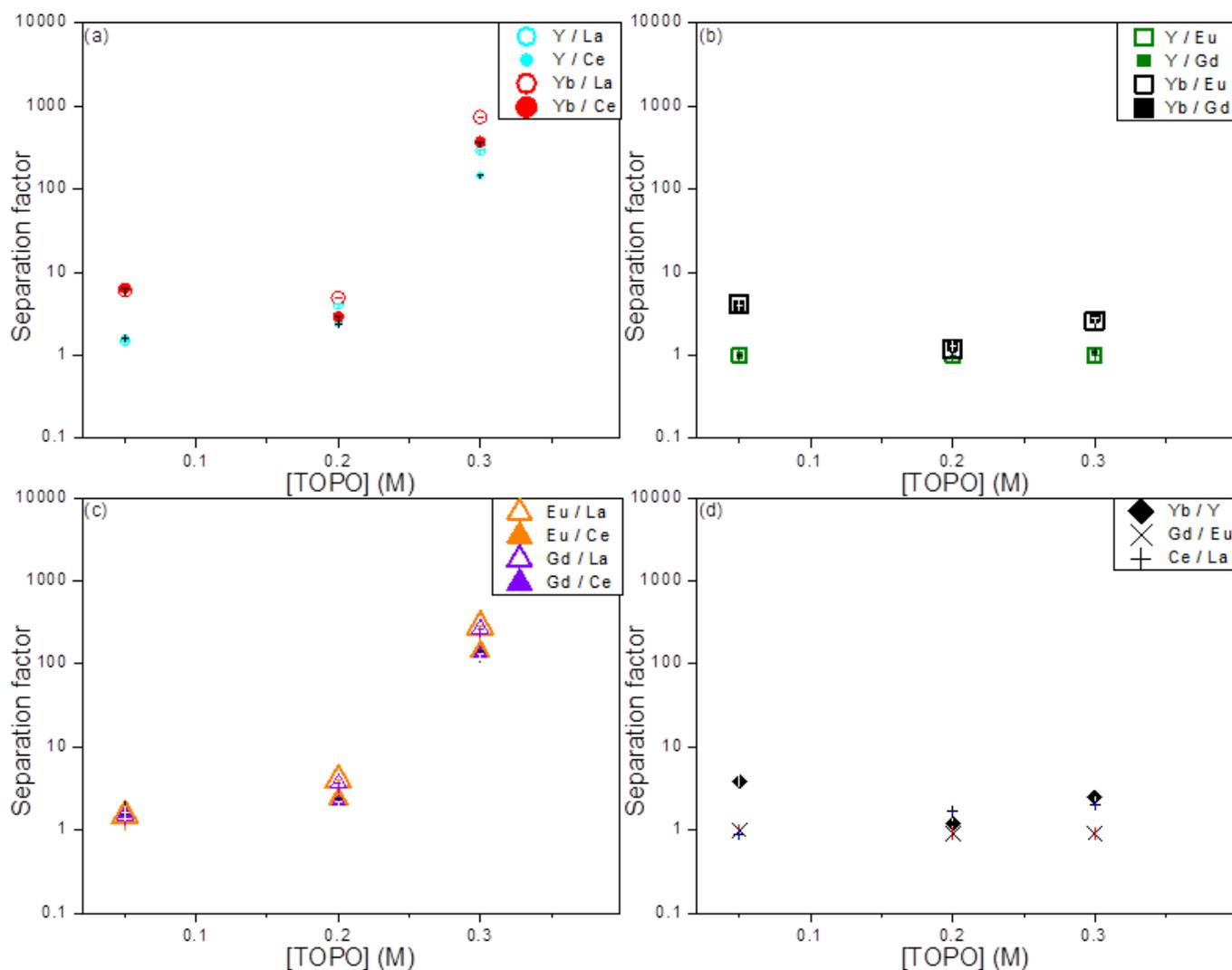


Figure C. 9 Facteurs de séparation entre les ETRs en fonction de la concentration du TOPO.

- (a) sélectivité entre les ETR lourds et les ETR légers ;
- (b) sélectivité entre les ETR lourds et les ETR moyens ;
- (c) sélectivité entre les ETR moyens et les ETR légers ;
- (d) sélectivité entre les ETRs appartenant à la même catégorie.

b) Extraction des ETRs par le D2EHPA

La **Figure C. 10** montre l'efficacité d'extraction des différents ETRs par le D2EHPA dans le chloroforme. Comme pour le TOPO, l'efficacité de l'extraction des ETRs augmente avec la concentration du D2EHPA dans la phase organique. Il convient toutefois de mentionner que l'augmentation de la concentration de l'agent d'extraction entraîne une augmentation de la viscosité de la phase organique et qu'une concentration trop élevée de l'agent d'extraction peut donc entraîner une difficulté de séparation des phases [27].

Les résultats présentés dans la *Figure C. 10* permettent de conclure que l'efficacité d'extraction du D2EHPA augmente avec la diminution du rayon ionique des ETRs [28]. Des résultats similaires ont été rapportés dans des travaux cités dans la littérature [20,22,29,30]. Ceci peut être interprété grâce à la théorie HSAB [31] puisque le D2EHPA peut être considéré comme une base forte (Lewis) en raison de sa structure chimique avec des charges partielles localisées. L'acidité des ETRs (acides de Lewis) augmente lorsque leur rayon ionique diminue, ce qui entraîne des interactions plus fortes avec le D2EHPA et donc une meilleure efficacité d'extraction.

Les efficacités d'extraction ont été généralement plus faibles avec le D2EHPA qu'avec le TOPO avec une efficacité maximale de 88 % pour l'Yb (l'acide le plus fort parmi les différents ETRs considérés) et moins de 3 et 4 % pour le La et le Ce, respectivement. La moindre performance du D2EHPA est en partie due à la forte acidité de la solution d'acide nitrique-phosphorique obtenue par la lixiviation de la fluorapatite avec l'acide nitrique (réaction *Équation C. 1*). En effet, le D2EHPA appartient à la catégorie des extractants échangeurs de cations dont l'action peut être représentée sous la forme générale et simplifiée suivante (les acides organophosphoriques ont tendance à former des dimères dans les milieux faiblement polaires) [32] :



Où : \overline{HL} et $\overline{REE(HL)_{n-3}L_3}$ désignent respectivement le D2EHPA et le complexe métal-extractant dans la phase organique.

Le D2EHPA fonctionne donc principalement par échange d'ions (proton vs. métal), ce qui est thermodynamiquement moins favorable en milieu fortement acide comme le montre la réaction *Équation C. 6* [22,33]. C'est aussi pourquoi des concentrations beaucoup plus élevées de D2EHPA ont été nécessaires (supérieur à 1,8 M) par rapport au TOPO (maximum de 0,3 M).

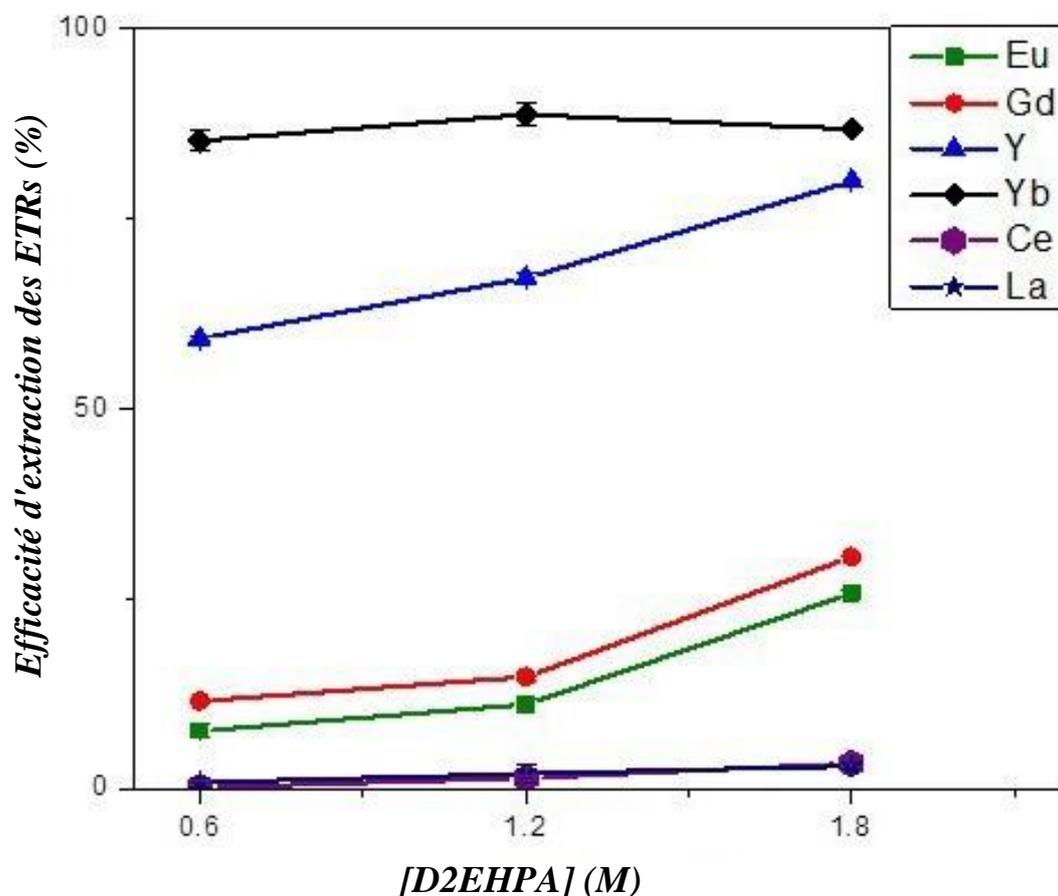


Figure C. 10 Efficacité d'extraction des ETRs en fonction de la concentration de D2EHPA.

Bien que le TOPO ait conduit à des efficacités d'extraction des ETRs plus élevées que le D2EHPA, ce dernier a permis des séparations plus sélectives entre les différentes catégories d'ETRs comme le montre la **Figure C. 11** qui rapporte les différents facteurs de séparation en fonction de la concentration du D2EHPA. Dans l'ensemble, il a été observé que les facteurs de sélectivité diminuent lorsque la concentration du D2EHPA augmente, contrairement au TOPO. Des facteurs de sélectivité dans la gamme 100 – 5600 ont été obtenus entre les ETR lourds et les ETR légers (**Figure C. 11 (a)**), soulignant ainsi l'excellente capacité du D2EHPA à séparer ces deux catégories d'ETRs. La sélectivité entre les ETR lourds et les ETR moyens était plus faible mais toujours intéressante avec des valeurs dans la gamme 9 – 71 (**Figure C. 11 (b)**), c'est-à-dire beaucoup mieux qu'avec le TOPO. Une séparation équitable a été obtenue entre les ETR moyens et les ETR légers avec des facteurs de séparation autour de 10 (atteignant jusqu'à ~ 100 pour Eu / Ce et Gd / Ce avec 0,6 M de concentration du D2EHPA) (**Figure C. 11 (c)**). Enfin, comme le montre la **Figure C. 11 (d)**, le D2EHPA n'a pas permis une séparation efficace entre les ETRs appartenant à la même catégorie (tout comme le TOPO).

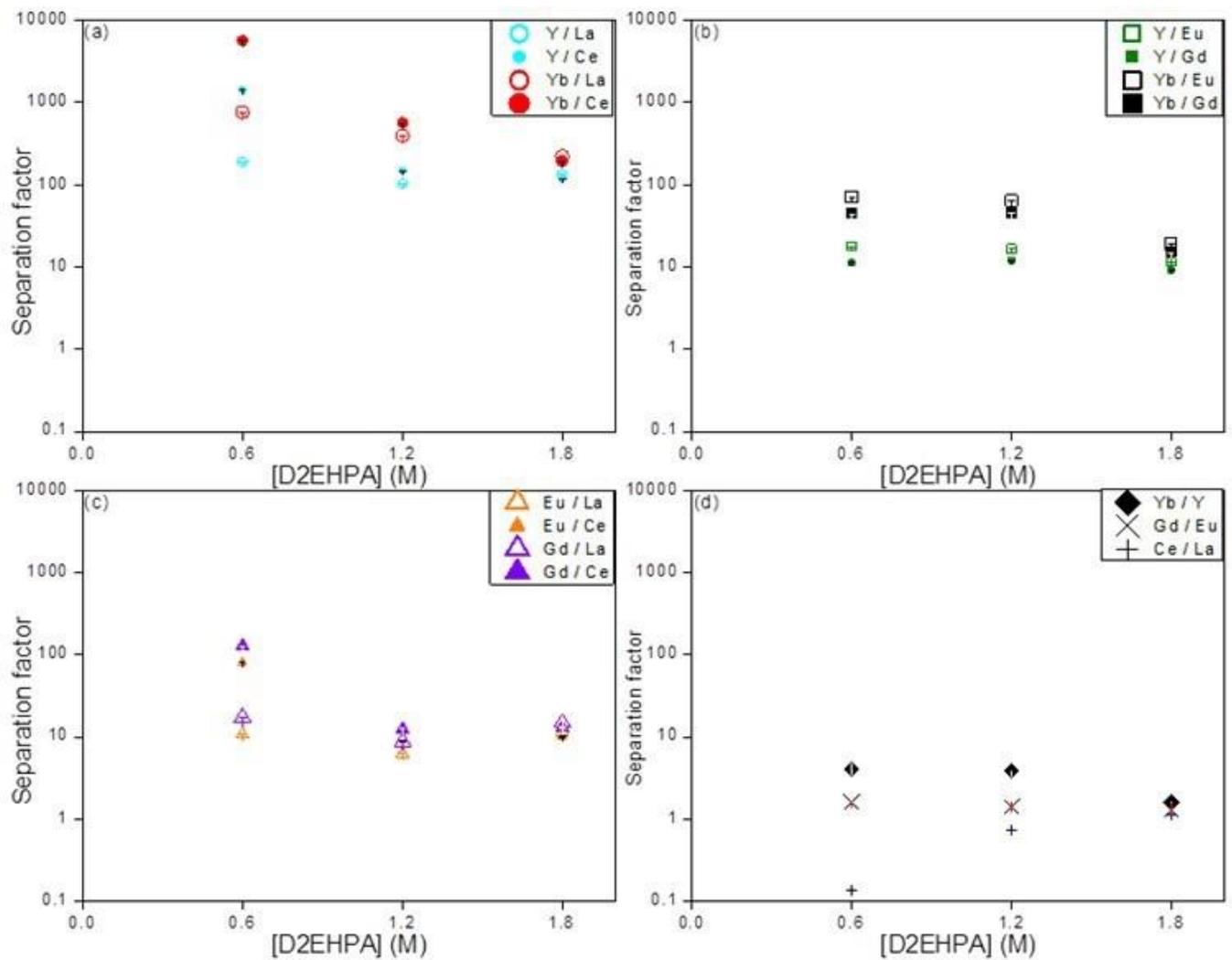


Figure C. 11 Facteurs de séparation entre les ETR en fonction de la concentration de D2EHPA.
 (a) sélectivité entre les ETR lourds et les ETR légers ;
 (b) sélectivité entre les ETR lourds et les ETR moyens ;
 (c) sélectivité entre les ETR moyens et les ETR légers ;
 (d) sélectivité entre les ETRs appartenant à la même catégorie.

C.VII.3 Caractérisation des membranes utilisées

C.VII.3.1 Caractérisation des membranes modifiées

a) La spectroscopie (ATR-FTIR)

La spectroscopie (ATR-FTIR) a été utilisée dans le but d'étudier les groupements fonctionnels à la surface des membranes de nanofiltration vierges (non modifiées) et modifiées par PDA+PEI. La caractérisation de la structure chimique par ATR-FTIR permet de mettre en évidence la réaction du PDA et du PEI, se produisant via une réaction d'addition de Michael ou une réaction de base de Schiff entre les groupes catéchols et les groupes amines [34].

Les figures : *Figure C. 12*, *Figure C. 13*, *Figure C. 14* et *Figure C. 15* représentent les spectres ATR-FTIR des membranes de nanofiltration vierges et modifiées par PDA+PEI : (NF270, NF270 2h et NF270 48h), (NF90, NF90 2h et NF90 48h), (NP030, NP030 2h et NP030 48h) et (SB90, SB90 2h et SB90 48h), respectivement.

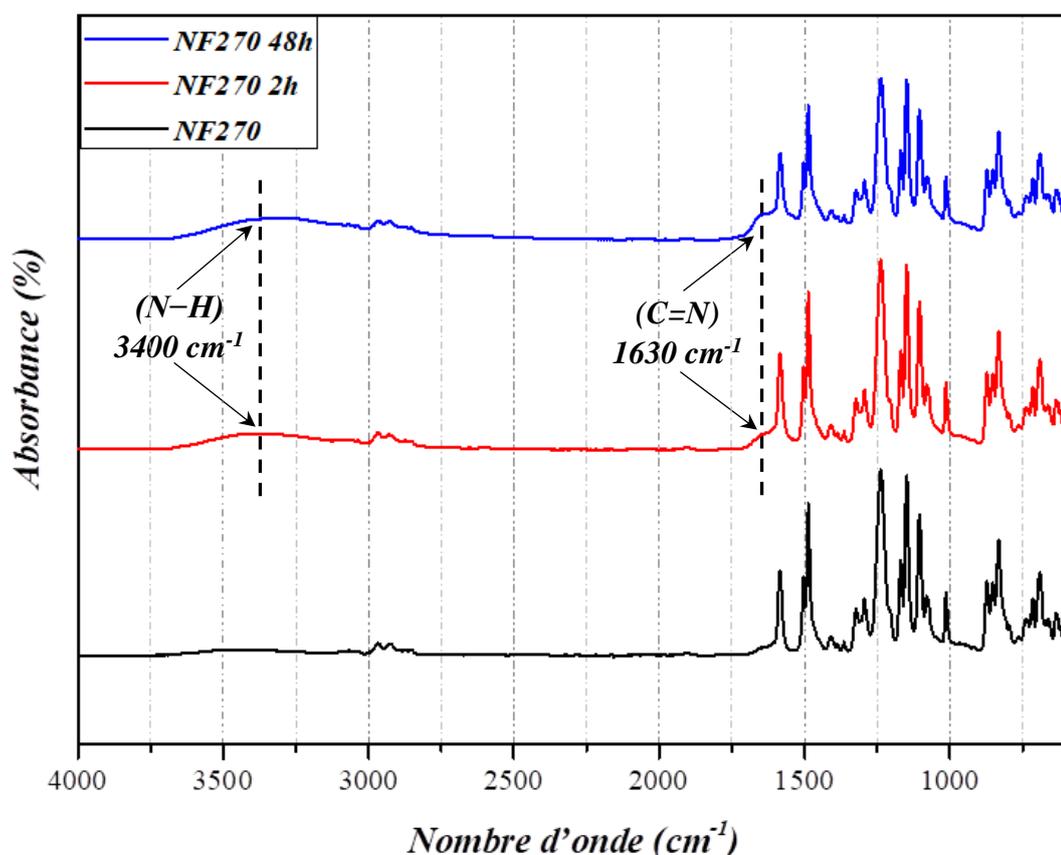


Figure C. 12 Spectres ATR-FTIR des membranes : NF270, NF270 2h et NF270 48h.

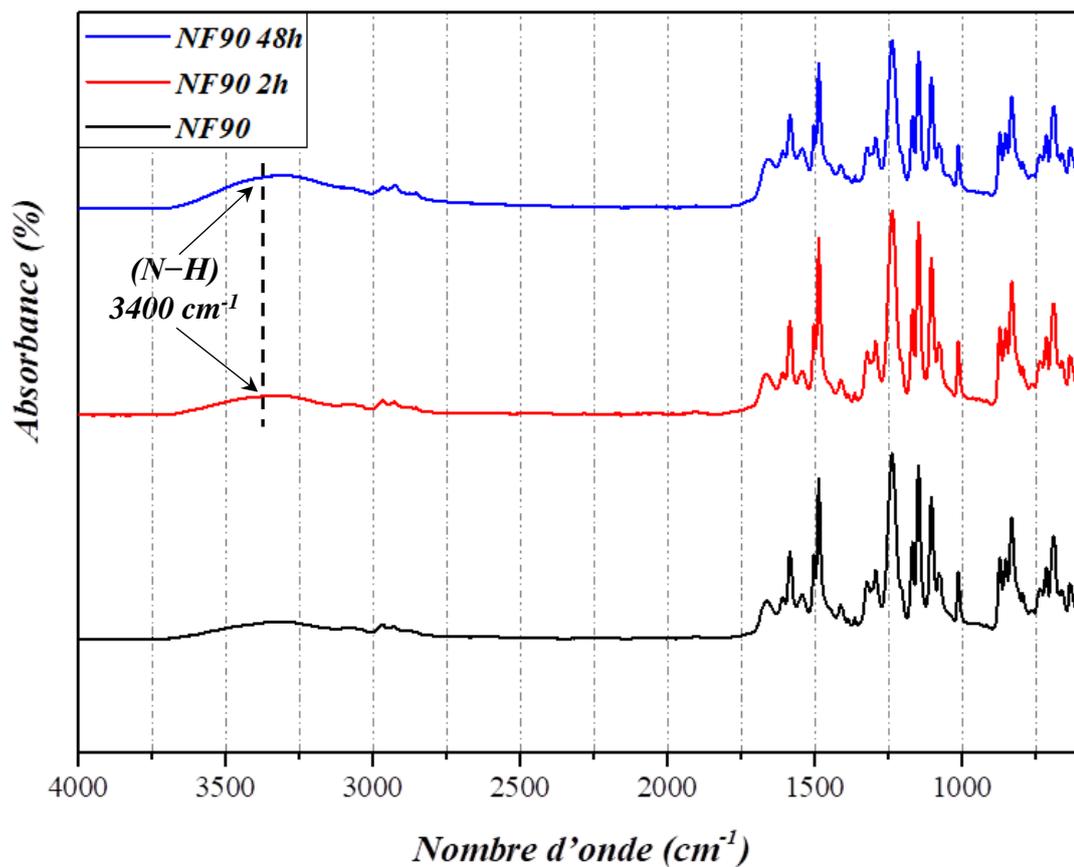


Figure C. 13 Spectres ATR-FTIR des membranes : NF90, NF90 2h et NF90 48h.

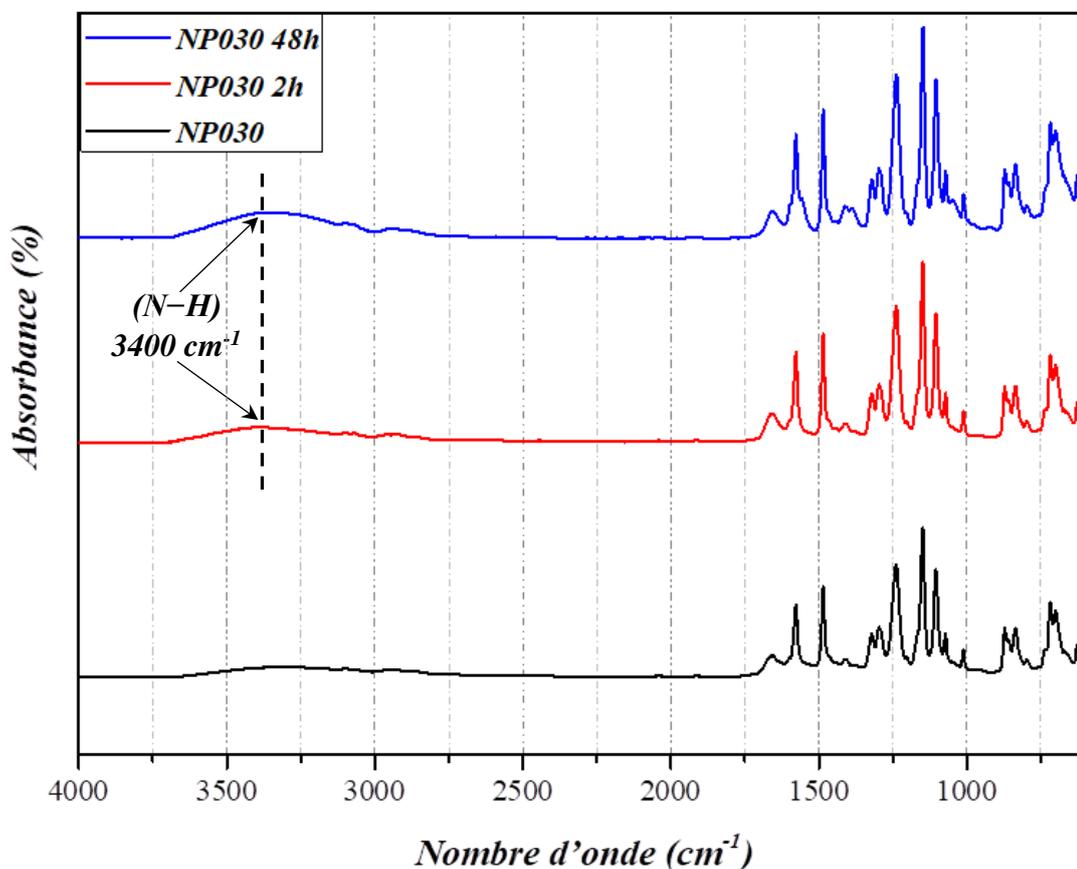


Figure C. 14 Spectres ATR-FTIR des membranes : NP030, NP030 2h et NP030 48h.

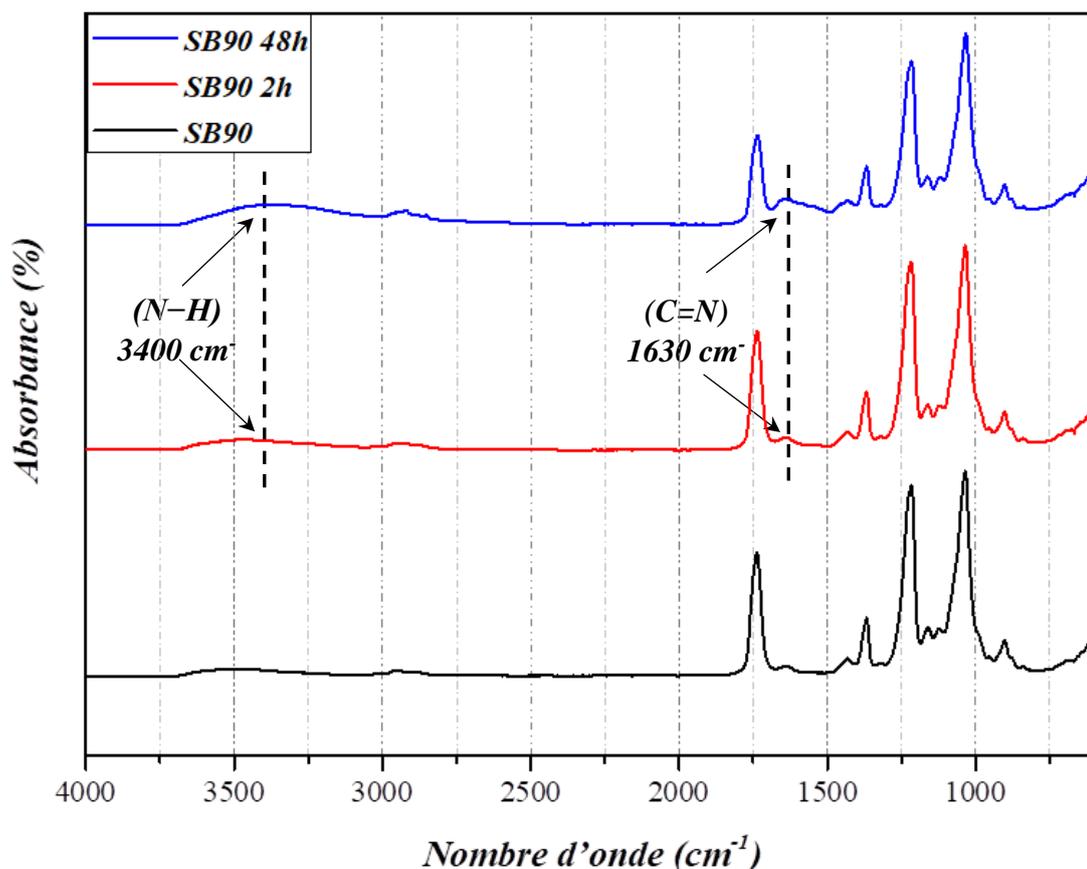


Figure C. 15 Spectres ATR-FTIR des membranes : SB90, SB90 2h et SB90 48h.

Concernant les membranes NF90 (qui sont en polyamide entièrement aromatique), la présence de bandes aux nombres d'onde spécifiques de 1659 cm^{-1} (bande amide I), 1611 cm^{-1} (bande amide aromatique) et 1547 cm^{-1} (bande amide II) confirme l'existence des dits groupements [35]. Le polyamide semi-aromatique constituant les membranes NF270 (qui ont une surface relativement lisse), sont caractérisés par l'absence de la bande amide aromatique et de la bande amide II [35]. L'ensemble des bandes : 1149 cm^{-1} (éther sulfone), 1239 cm^{-1} (éther), 1105 cm^{-1} , 1485 cm^{-1} et 1577 cm^{-1} (cycle aromatique) indiquent l'existence des bandes caractéristiques du PES pour toutes les membranes NP030 étudiées [36]. Les membranes SB90 sont des membranes d'acétate de cellulose avec une surface lisse et elles sont caractérisées par des bandes d'absorption intenses à 1368 cm^{-1} (vibration de flexion (-OH)) et 1034 cm^{-1} (liaison éther (C-O-C) des groupes glycosidiques) [37]. De plus, le large pic observé entre 3000 cm^{-1} et 3600 cm^{-1} sur la surface de toutes les membranes modifiées pourrait être attribué à l'étirement (N-H) et à l'étirement (O-H) des groupes fonctionnels amine et hydroxyle présents au niveau de leurs surfaces [38,39]. Le pic d'absorption de l'étirement (N-H) à 3400 cm^{-1} a été attribué à une grande quantité de N-H présents dans la membrane modifiée PDA-PEI [40,41]. En revanche, un pic intense à 1630 cm^{-1} attribué aux vibrations de la liaison (C=N) a été observé

uniquement pour les membranes NF270 et SB90 modifiées due à la vibration du groupe azométhine (où le carbone n'est lié qu'à un seul hydrogène) de la base de Schiff. Cette bande suggère que l'amine primaire du polyéthylèneimine (PEI) et le groupe carbonyle (catéchol) ont formé une base de Schiff, confirmant l'incorporation de PDA/PEI à la surface de la membrane [41–43].

b) Le potentiel zêta

Les mesures de courant d'écoulement tangentiel ont été utilisées pour déterminer le potentiel zêta de la surface des différentes membranes. Pour éviter toute contribution potentielle de la conduction électrique à travers l'épaisseur de la membrane, nous avons préféré utiliser la technique du courant d'écoulement plutôt que celle du potentiel d'écoulement.

Les variations du potentiel zêta en fonction du pH des membranes de nanofiltration vierges et modifiées par PDA+PEI : (NF270, NF270 2h et NF270 48h), (NF90, NF90 2h et NF90 48h), (NP030, NP030 2h et NP030 48h) et (SB90, SB90 2h et SB90 48h) sont représentées dans les figures *Figure C. 16*, *Figure C. 17*, *Figure C. 18* et *Figure C. 19*, respectivement.

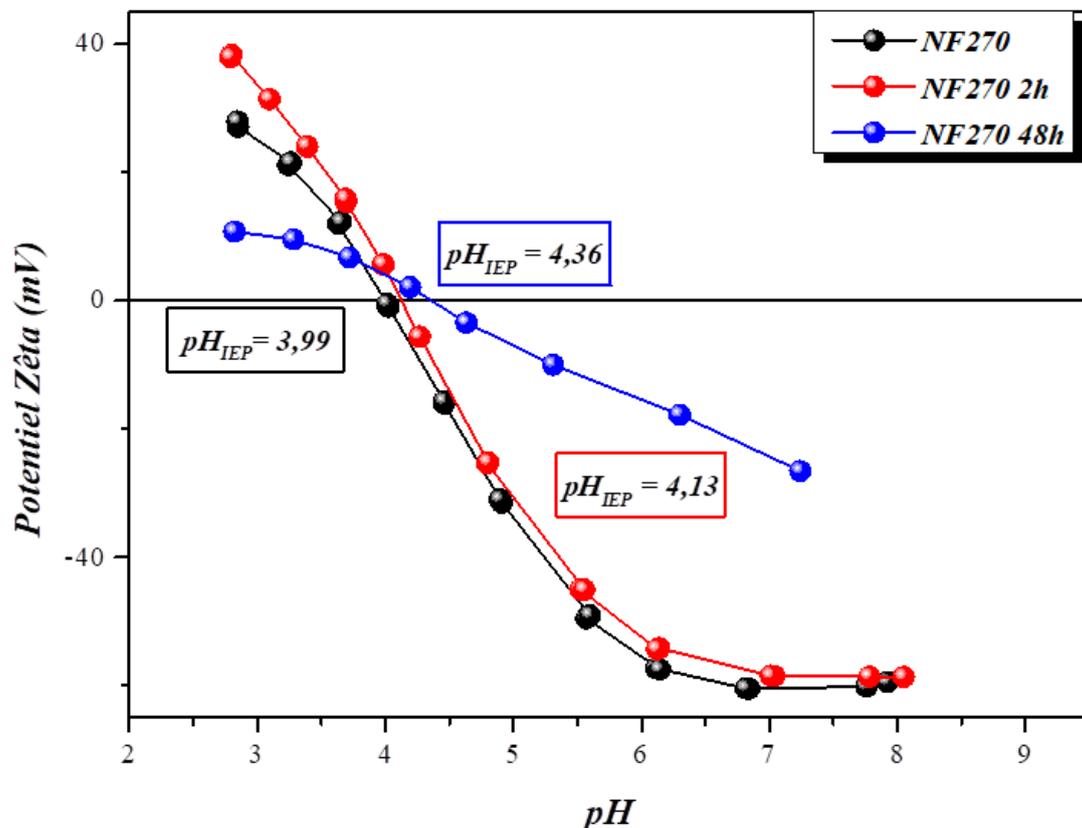


Figure C. 16 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.

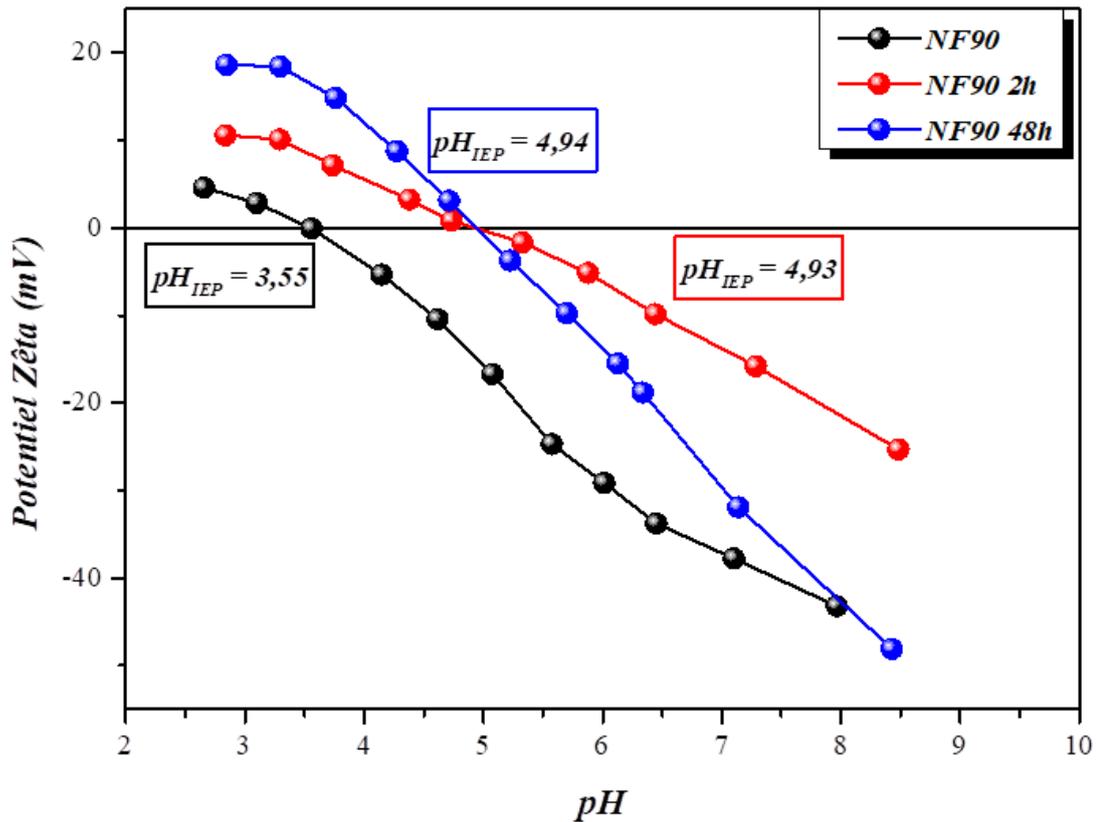


Figure C. 17 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.

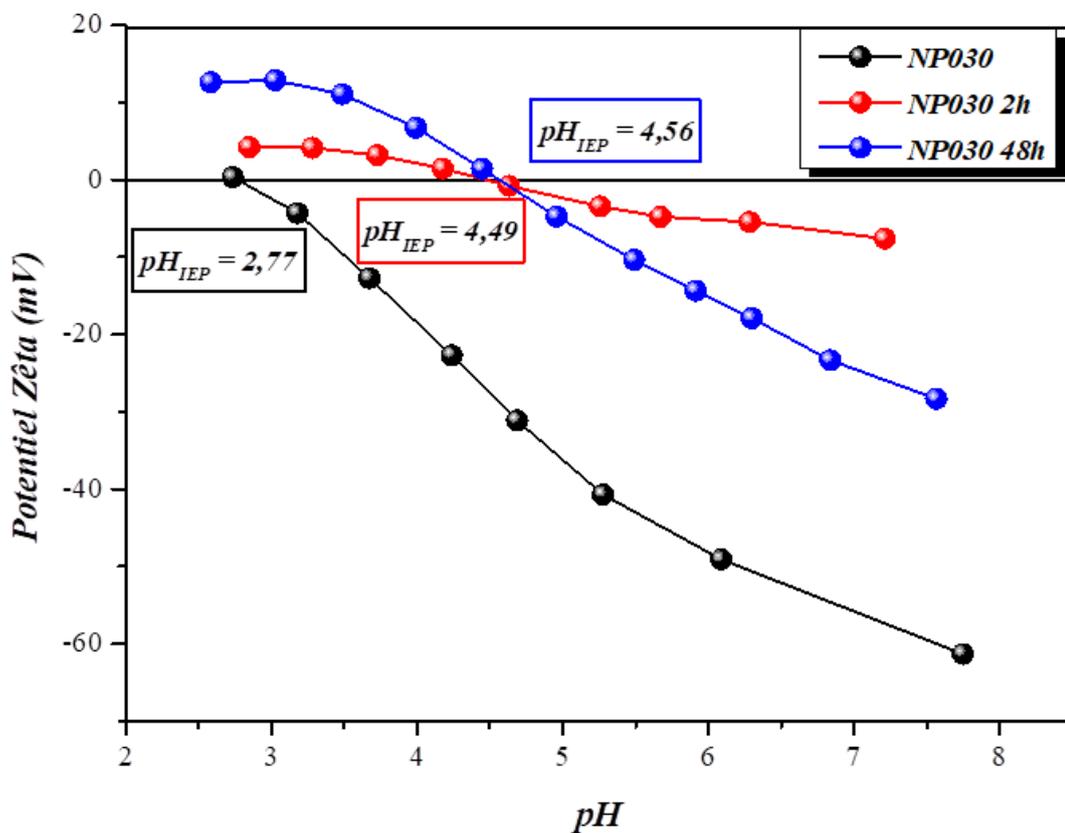


Figure C. 18 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.

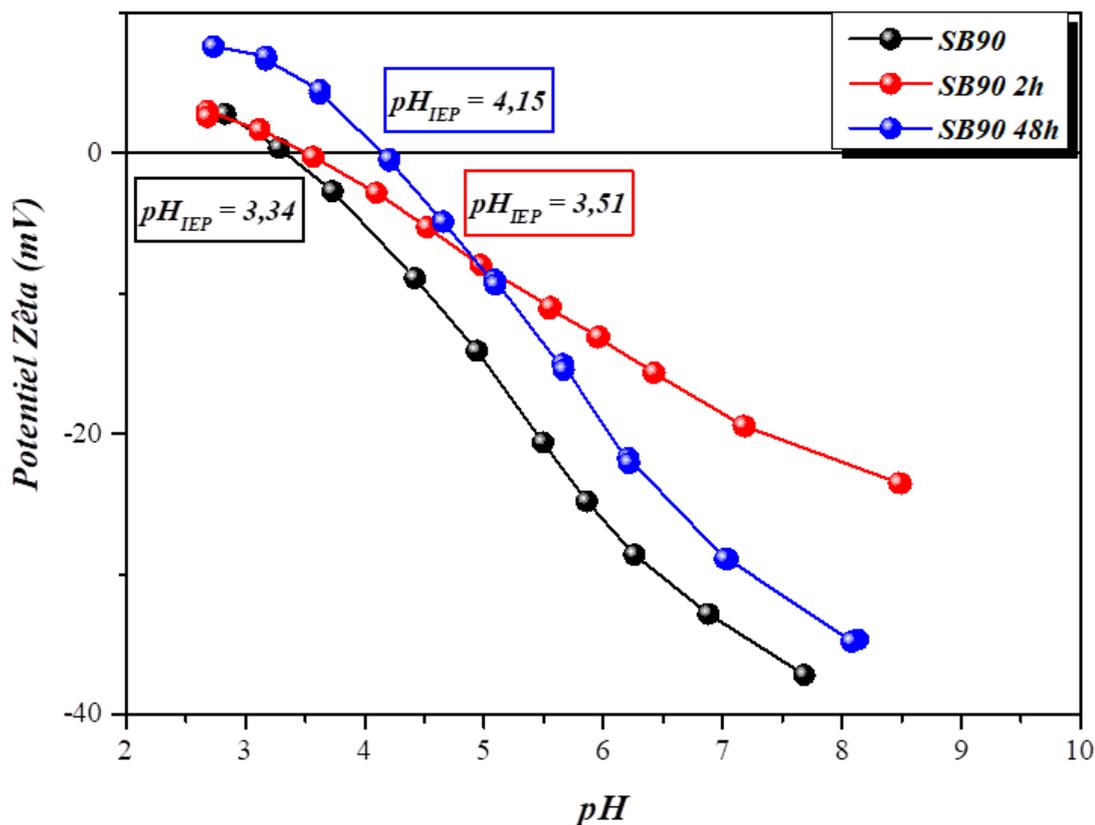


Figure C. 19 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.

Les figures **Figure C. 16**, **Figure C. 17**, **Figure C. 18** et **Figure C. 19** montrent clairement que les charges positives portées par les membranes modifiées sont plus importantes que celles des membranes vierges. Selon les travaux de la littérature, les points isoélectriques (IEP) des membranes vierges : NF270 et NF90 se situent dans l'intervalle [3,3 – 4] du pH qui sont en accord avec les résultats obtenus : $pH_{IEP} = 3,99$ pour NF270 et $pH_{IEP} = 3,55$ pour NF90 [44,45]. Après modification, les nouveaux points isoélectriques deviennent : $pH_{IEP} = 4,13$, $pH_{IEP} = 4,36$, $pH_{IEP} = 4,93$ et $pH_{IEP} = 4,94$ pour les membranes NF270 2h, NF270 48h, NF90 2h et NF90 48h respectivement. Les points isoélectriques de membranes modifiées : NP030 2h et NP030 48h sont : $pH_{IEP} = 4,49$ et $pH_{IEP} = 4,56$ respectivement, sachant que le point isoélectrique de cette membrane vierge NP030 a été trouvé à $pH_{IEP} = 2,77$, comparément avec d'autres chercheurs qu'ils ont trouvé un pH_{IEP} inférieur à 3,5 dans les mêmes conditions opératoires [46,47]. Le point isoélectrique de la membrane vierge SB90 est : $pH_{IEP} = 3,34$ tandis que ceux des membranes modifiées SB90 2h et SB90 48h sont : $pH_{IEP} = 3,51$ et $pH_{IEP} = 4,15$ respectivement.

c) Propriétés de mouillage et d'hydrophilie

Les résultats des mesures de l'angle de contact, la perméabilité de l'eau pure, l'adsorption d'eau et la porosité des membranes vierges et modifiées sont récapitulés dans le **Tableau C. 12** suivant :

Tableau C. 12 Tableau récapitulatif des propriétés de mouillage et d'hydrophilie.

Membrane	Angle de contact (°)	Perméabilité de l'eau pure (L m ⁻² h ⁻¹)
NF270	55,0 ± 1,0	13,5 ± 2,5
NF270 2h	46,0 ± 2,0	8,5 ± 1,5
NF270 48h	40,0 ± 2,5	7,0 ± 0,5
NF90	80,0 ± 2,0	11,0 ± 1,0
NF90 2h	75,0 ± 3,0	7,5 ± 1,0
NF90 48h	73,0 ± 2,0	6,5 ± 0,5
NP030	88,0 ± 1,0	6,4 ± 0,5
NP030 2h	78,0 ± 3,5	2,0 ± 0,2
NP030 48h	70,0 ± 2,0	1,5 ± 0,1
SB90	98,0 ± 2,5	2,5 ± 0,2
SB90 2h	85,0 ± 1,5	1,5 ± 0,1
SB90 48h	79,0 ± 2,0	1,0 ± 0,1

L'hydrophilie a été mesurée pour toutes les membranes vierges et modifiées par l'angle de contact avec l'eau. L'angle de contact des membranes est passé de : (55 ± 1,0 à 40, ± 2,5), (80 ± 2,0 à 73 ± 2,0), (88 ± 1,0 à 70 ± 2,0) et (98 ± 2,5 à 79 ± 2,0) pour les membranes : (NF270 – NF270 48h), (NF90 – NF90 48h), (NP030 – NP030 48h) et (SB90 – SB90 48h) indiquant une augmentation de l'hydrophilie des membranes après modification de la surface. Ceci confirme l'apport des amines hydrophiles fixées au niveau de la surface membranaire, engendrant une interaction plus favorable de l'eau avec la surface des membranes [48]. La présence de groupes fonctionnels polaires amine et hydroxyle de la PDA/PEI a conféré un caractère hydrophile à la surface des membranes modifiées. De plus, la surface hiérarchique de la membrane a été modifiée de manière à ce qu'elle soit hydrophile. En outre, la structure agencée de la surface a renforcé les effets hydrophiles [49]. Les groupements hydrophiles de la couche greffée ont pu interagir fortement avec les molécules d'eau environnantes ainsi qu'avec d'autres molécules polaires pour former des liaisons hydrogène, ce qui a donné lieu à une couche d'hydratation interfaciale.

La perméabilité à l'eau a diminué, par contre, l'absorption d'eau et la porosité ont augmenté de façon spectaculaire après la modification avec PDA+PEI 2h et 48h. Le revêtement de PDA a augmenté les propriétés de mouillage en raison de la résistance élevée à la diffusion de l'eau à travers la membrane. Dans le greffage du PEI, des groupes hydrophiles se sont attachés à la surface de la membrane, ce qui a permis d'augmenter les propriétés de mouillage.

d) La microscopie à force atomique (AFM)

La surface tridimensionnelle des membranes a été exploitée dans le calcul de la masse par unité de surface et elle a été obtenue en appliquant un balayage en trois points différents de la surface de la membrane avant et après modification. La rugosité de surface des membranes a été quantifiée en termes de rugosité moyenne (Ra) [50]. Les images AFM pour les membranes non modifiées et modifiées par PDA+PEI et les paramètres de rugosité de surface sont présentés dans les figures *Figure C. 20*, *Figure C. 21*, *Figure C. 22* et *Figure C. 23*.

Les valeurs Ra des membranes vierges (NF270, NF90, NP030 et SB90) sont passées de : (36 ± 1 nm, 63 ± 2 nm, 25 ± 1 nm et 52 ± 1 nm) à (138 ± 20 nm, 83 ± 2 nm, 50 ± 5 nm et 118 ± 5 nm) après 48h de modification par PDA+PEI, respectivement. La rugosité de la surface a significativement augmenté après le revêtement PDA et le greffage PEI. Ce constat peut être dû à l'ajout de chaînes de PEI à la surface de la membrane. Il convient également de mentionner que l'augmentation de la rugosité de surface risque de favoriser le colmatage des membranes.

Le changement de rugosité par le revêtement PDA sur la surface de la membrane a également été constaté par d'autres chercheurs [51]. Après l'étape de greffage du PEI, la structure en brosse de la couche de PEI a fait augmenter la rugosité de la surface.

Il est clairement observé aussi que les membranes (NF270 et NF90) non modifiées et modifiées présentent la structure caractéristique à pics et vallées du polyamide [52]. Aucun changement remarquable avant et après la modification ne peut être relevé. Ce résultat indique que la modification n'a pas endommagé la surface du substrat à pic et vallée.

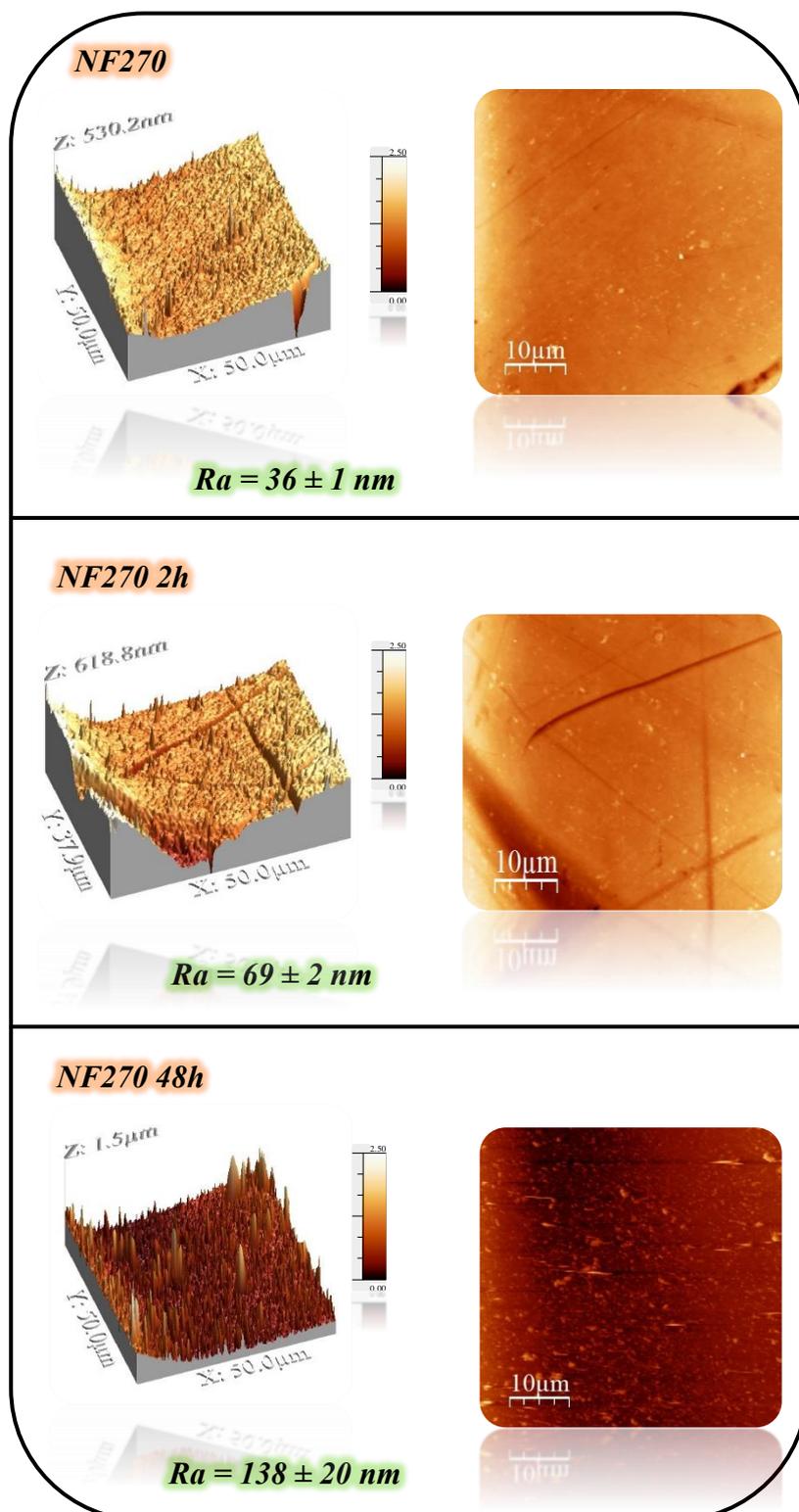


Figure C. 20 Micrographies à force atomique des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.

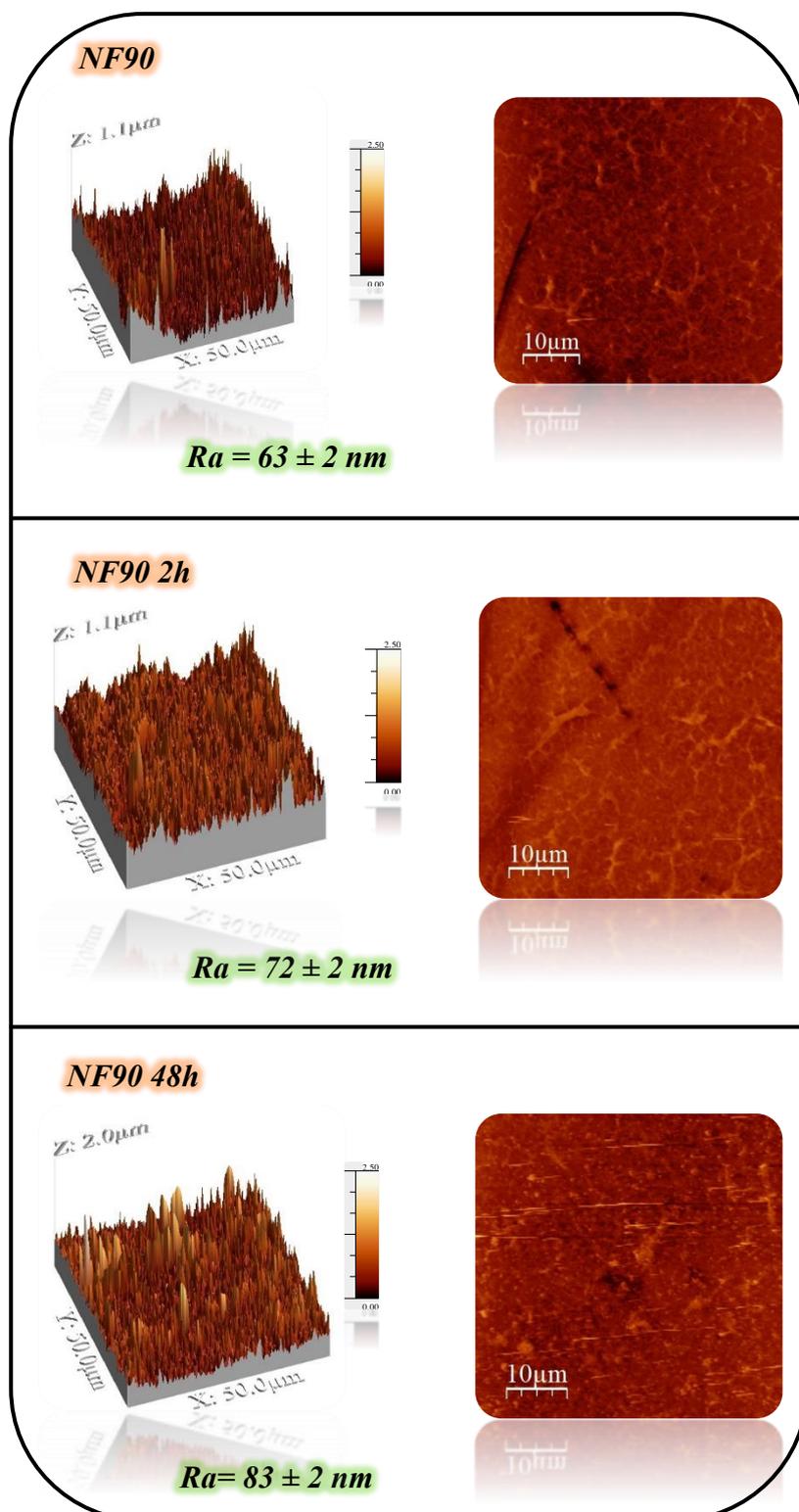


Figure C. 21 Micrographies à force atomique des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.

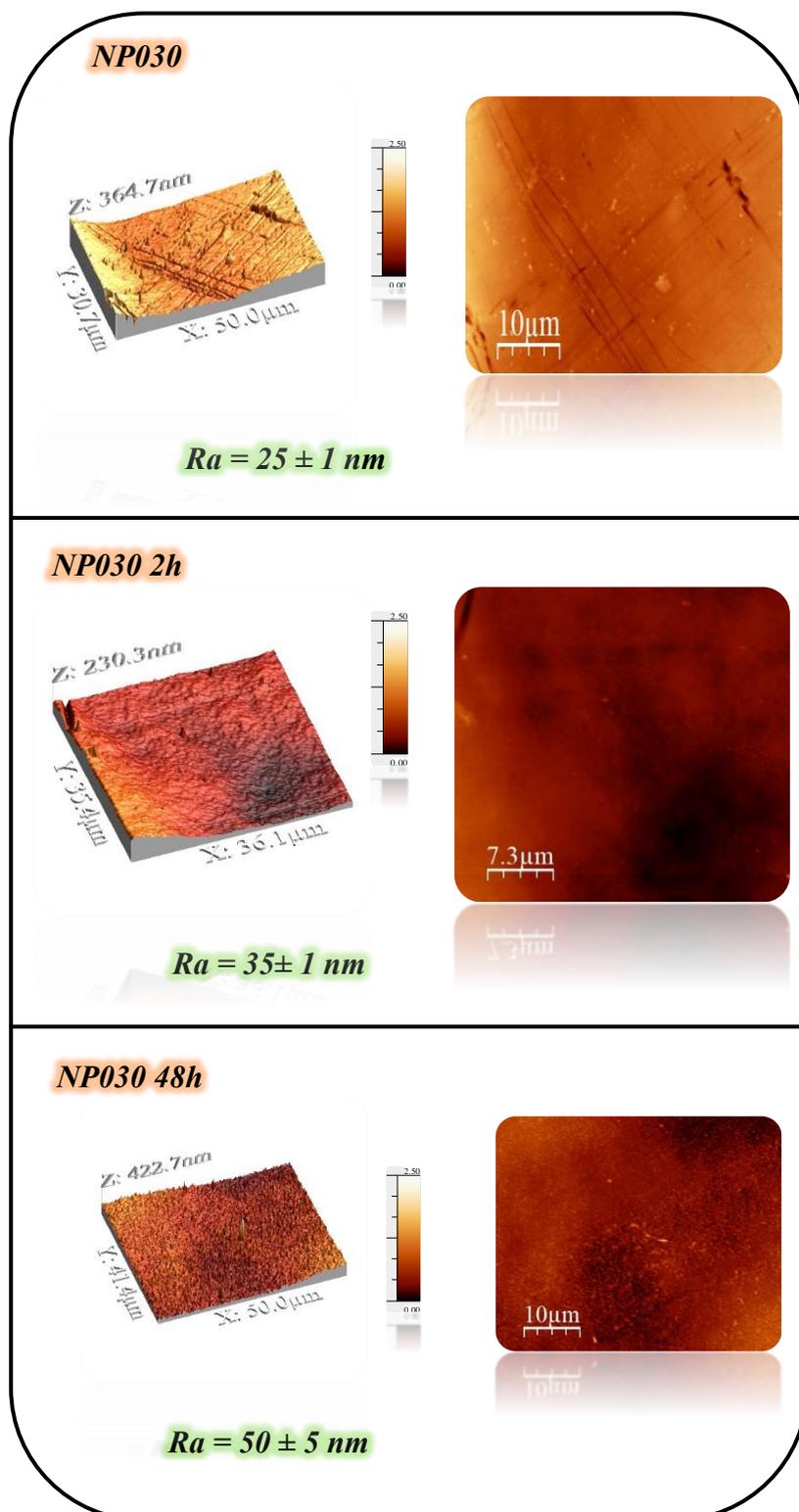


Figure C. 22 Micrographies à force atomique des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.

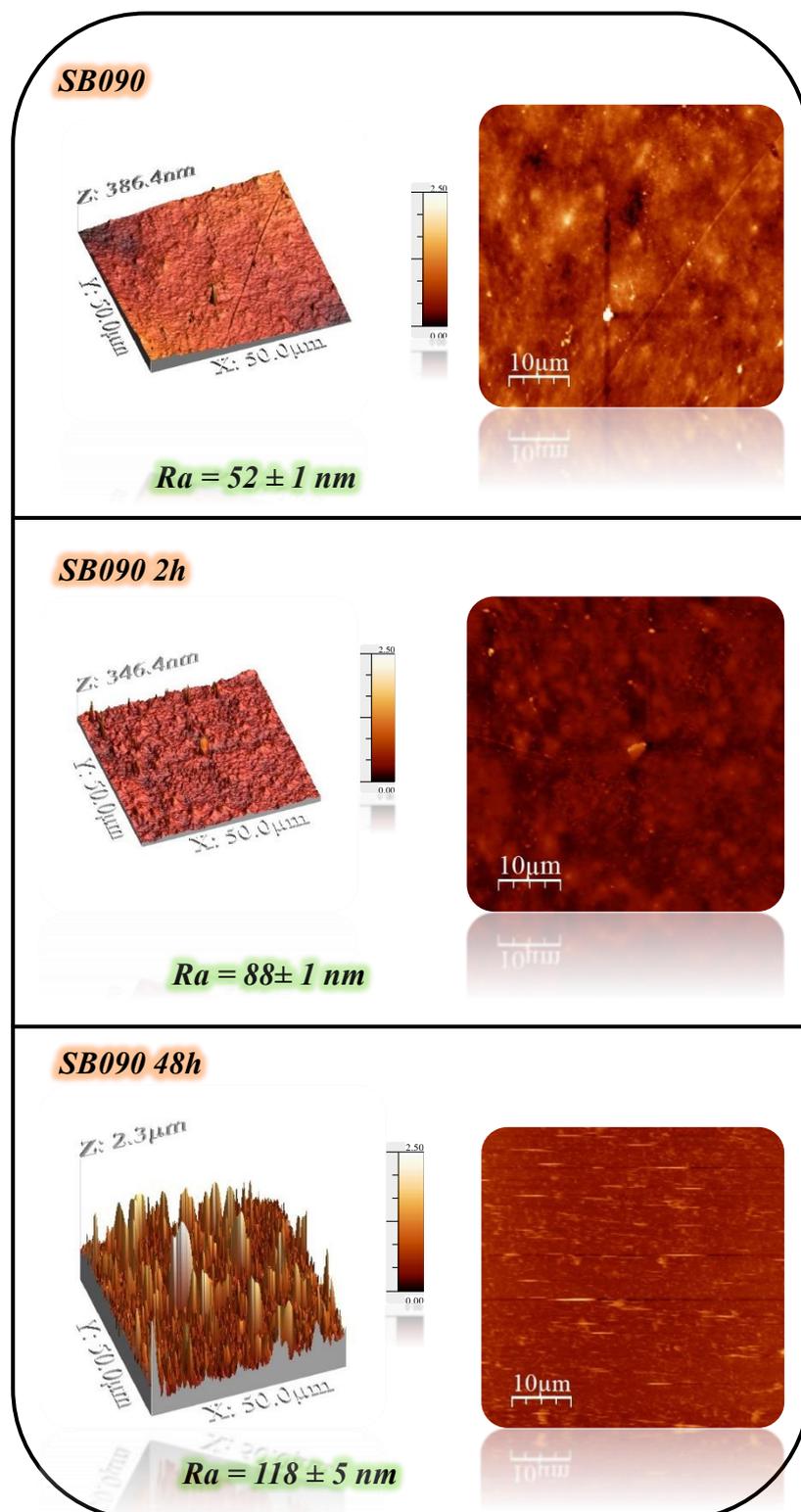


Figure C. 23 Micrographies à force atomique des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.

e) La microscopie électronique à balayage (MEB)

Le changement de morphologie des membranes modifiées a été examiné par la microscopie électronique à balayage (MEB) d'électron secondaire. Les micrographies électroniques à balayage de la surface et de la section transversale des membranes vierges et modifiées par PDA+PEI ((NF270, NF270 2h et NF270 48h), (NF90, NF90 2h et NF90 48h), (NP030, NP030 2h et NP030 48h) et (SB90, SB90 2h et SB90 48h)) sont représentées respectivement dans les figures *Figure C. 24*, *Figure C. 26*, *Figure C. 28*, *Figure C. 30* et *Figure C. 25*, *Figure C. 27*, *Figure C. 29*, *Figure C. 31*.

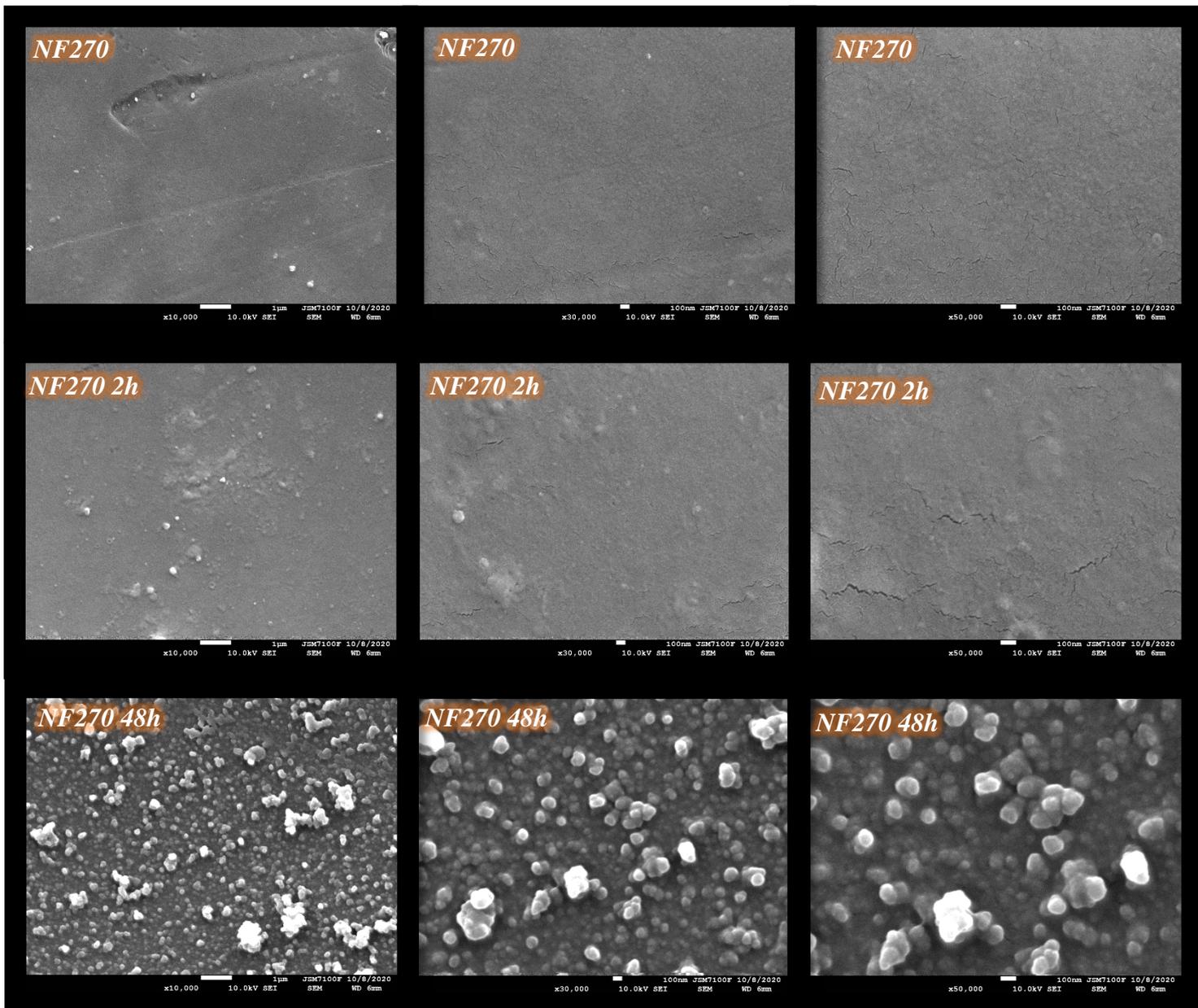


Figure C. 24 Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.

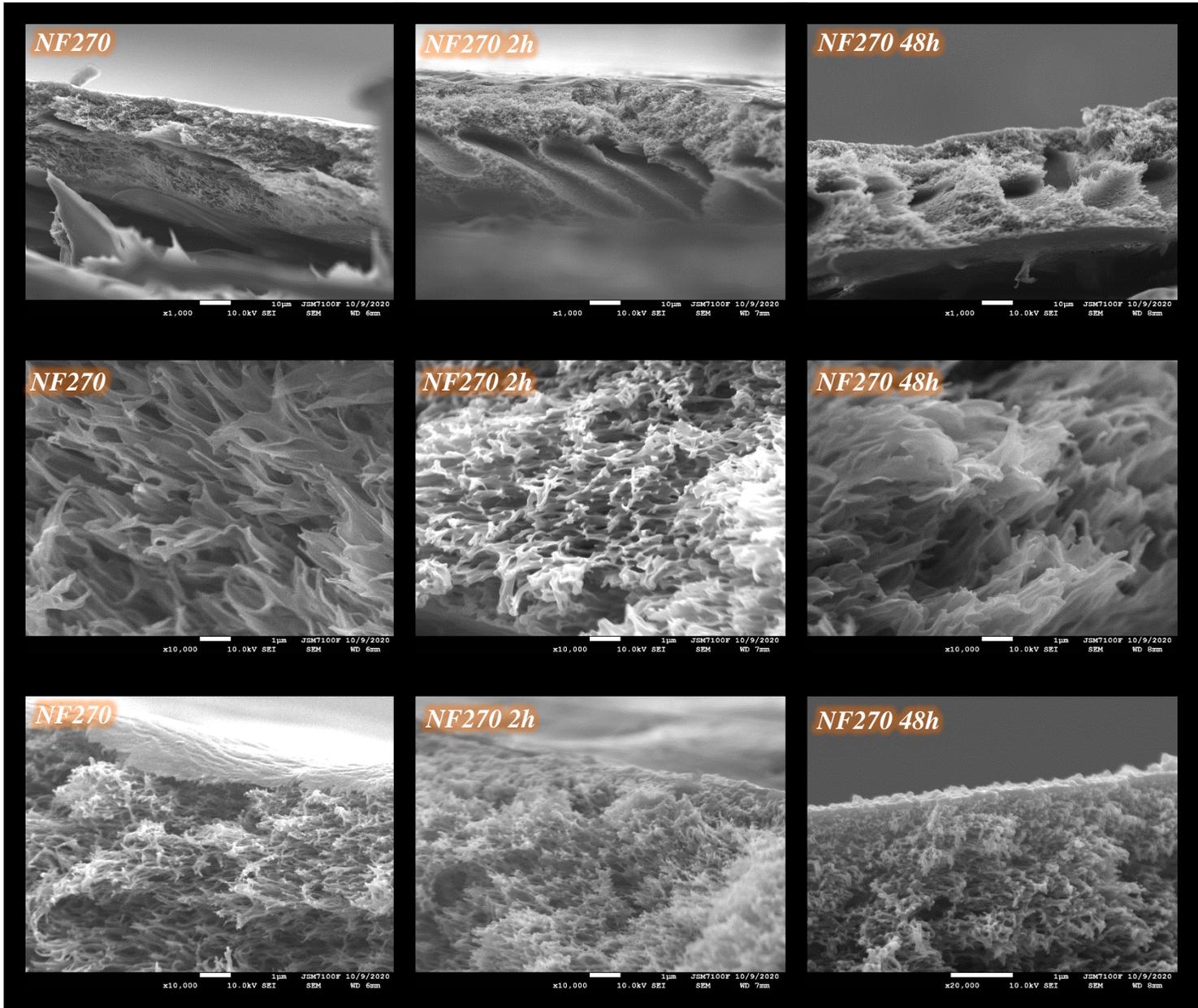


Figure C. 25 Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes NF270, NF270 2h et NF270 48h.

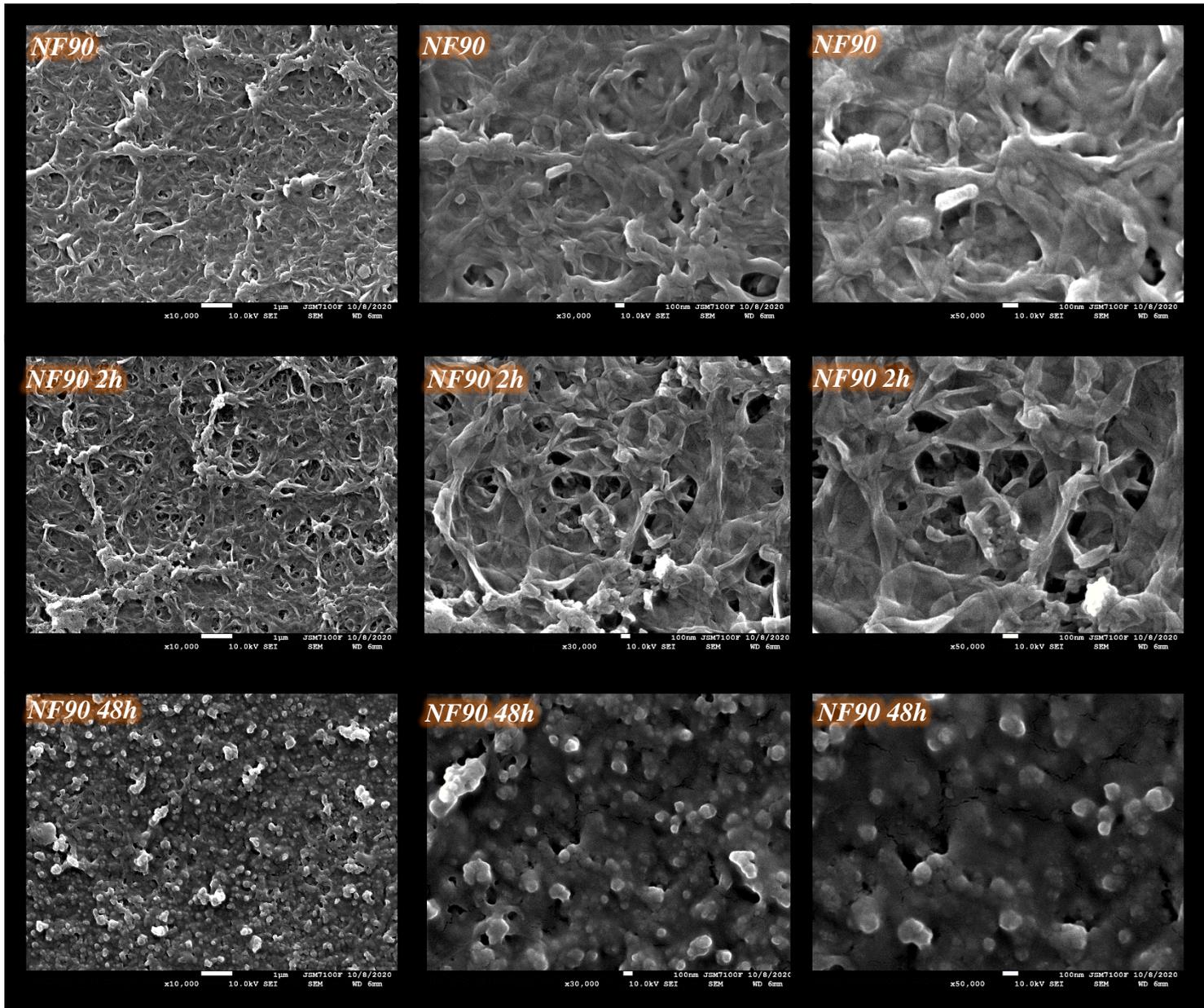


Figure C. 26 Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.

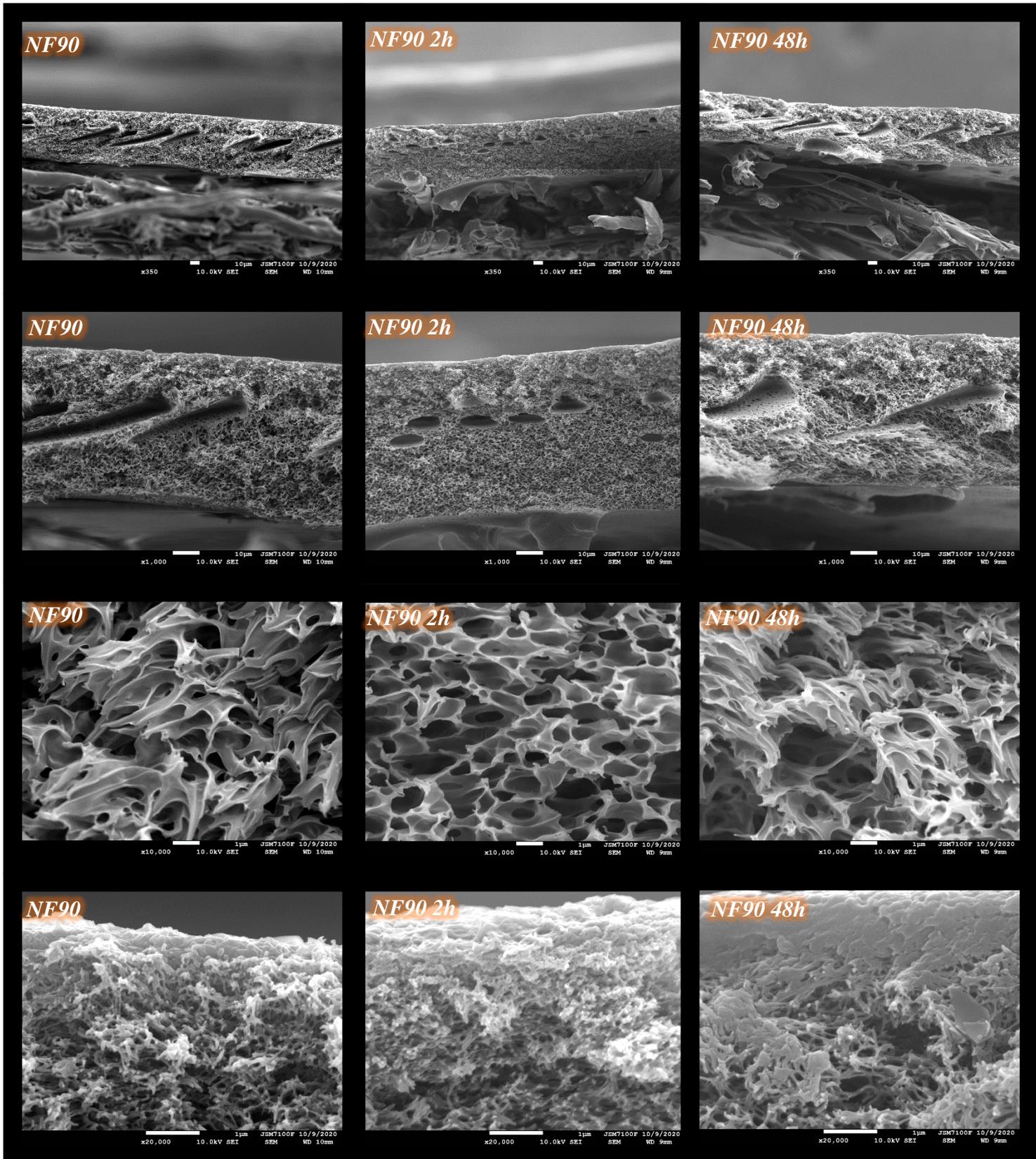


Figure C. 27 Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes NF90, NF90 2h et NF90 48h.

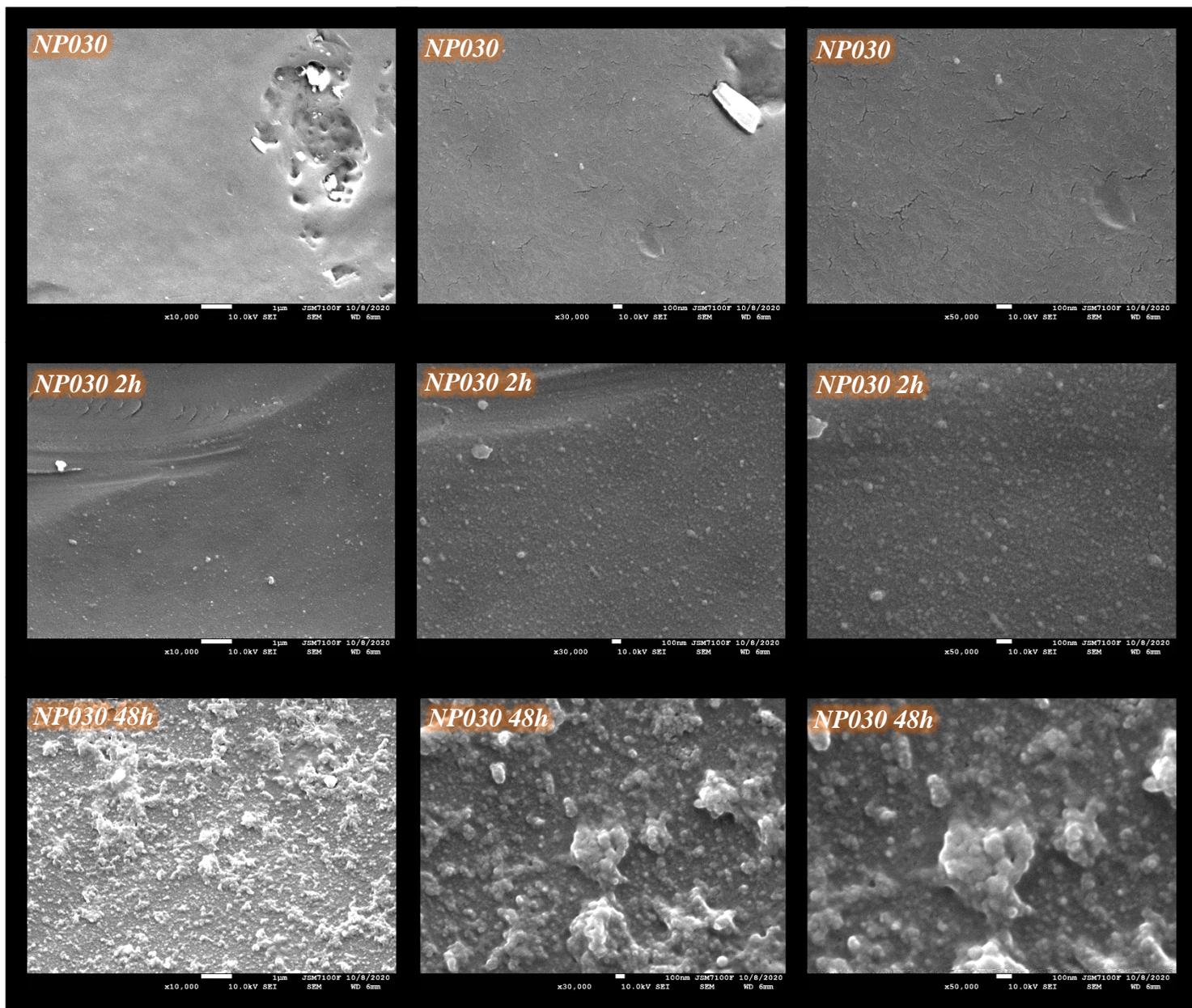


Figure C. 28 Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.

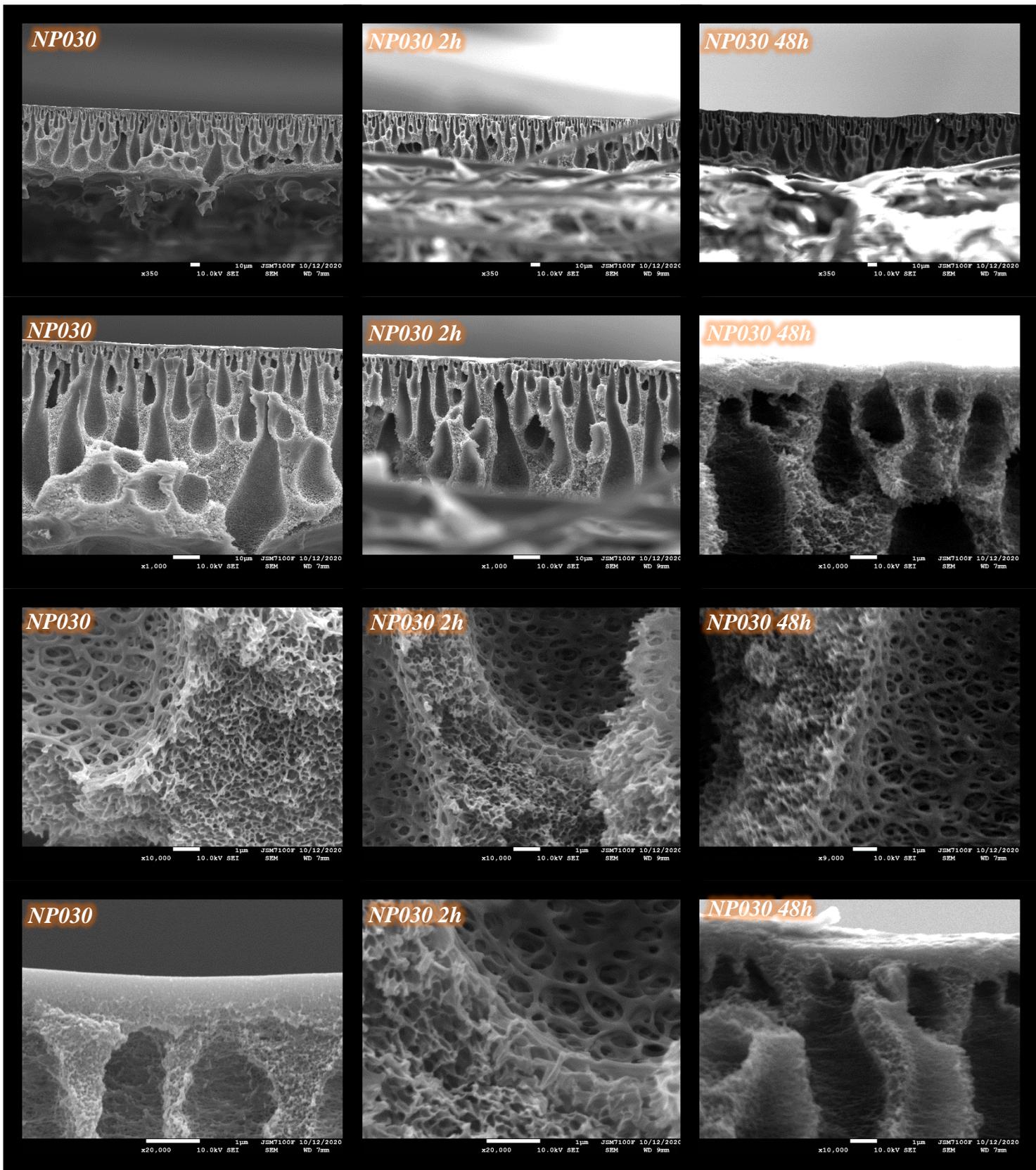


Figure C. 29 Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes NP030, NP030 2h et NP030 48h.

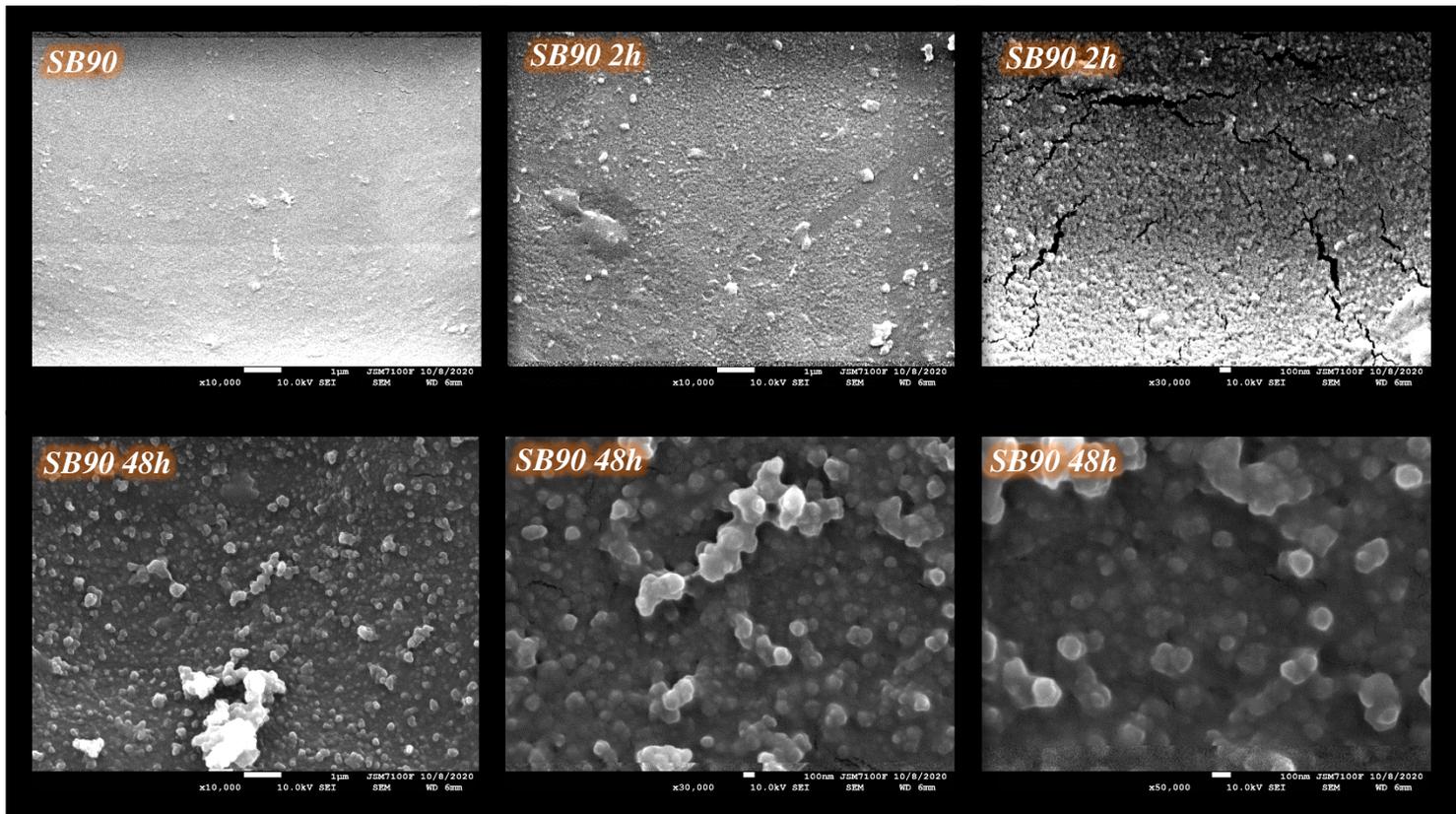


Figure C. 30 Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.

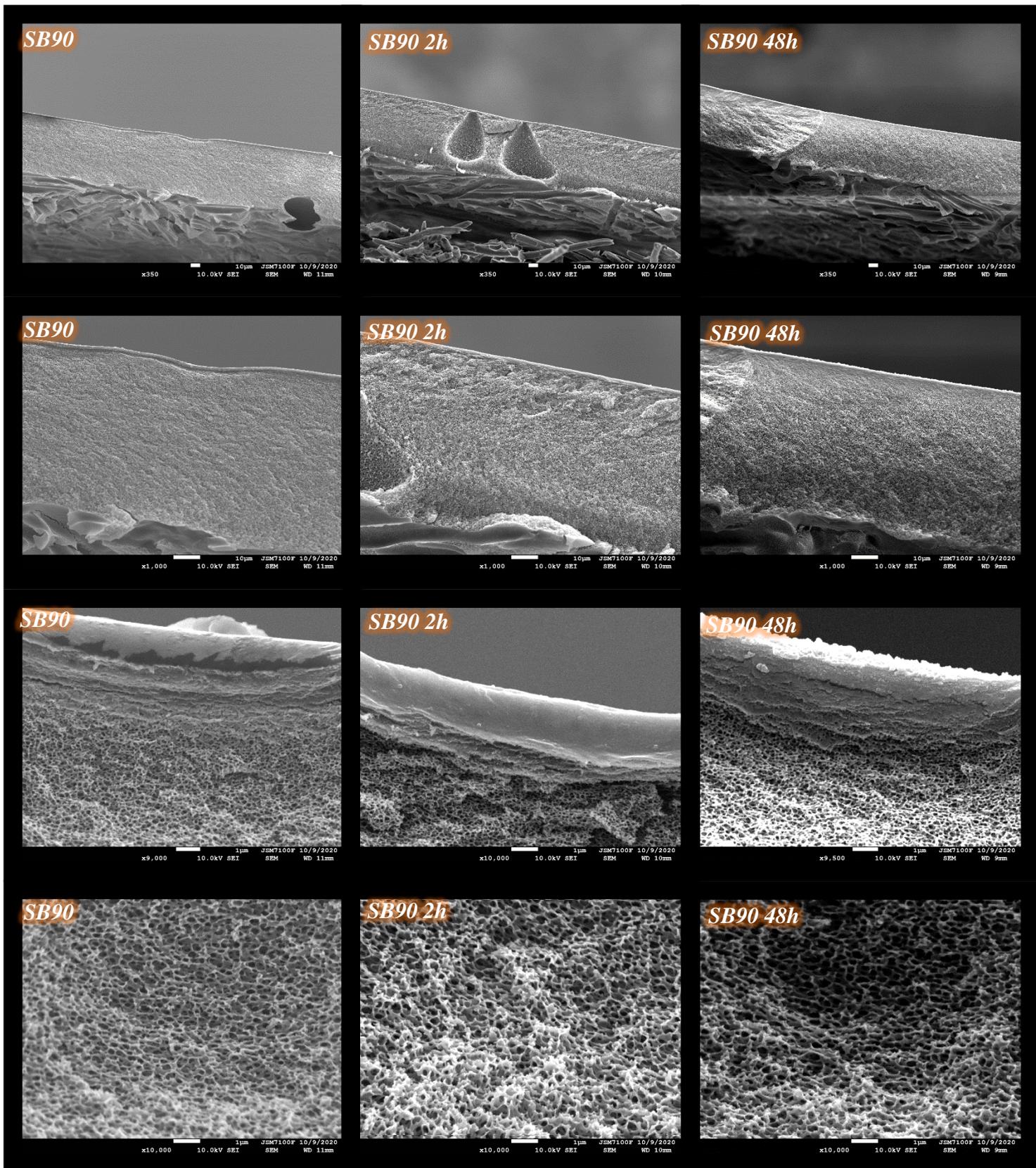


Figure C. 31 Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes SB90, SB90 2h et SB90 48h.

La surface des membranes caractérisée par MEB avant et après modification par PDA+PEI a permis la caractérisation de la surface extérieure et de la tranche des membranes (coupe transversale). Avant modification, les membranes vierges (NF270, NP030 et SB90) ont une surface lisse et claire excepté la membrane NF90 qui présente un relief plus important comme le montre les figures *Figure C. 24*, *Figure C. 26*, *Figure C. 28*, *Figure C. 30*.

Après 2h de la modification par PDA+PEI, une couche de film mince a été formée par la polymérisation du PDA sur la surface des membranes modifiées (NF270 2h, NP030 2h et SB90 2h), tandis que de nombreux agrégats de taille nanométrique et quelques agrégats de taille micro ont été également fixés à la surface en raison de la réticulation covalente et de l'agrégation physique ultérieure (voir les figures *Figure C. 24*, *Figure C. 26*, *Figure C. 28*, *Figure C. 30*). Les figures *Figure C. 25*, *Figure C. 27*, *Figure C. 29*, *Figure C. 31* suggèrent que l'épaisseur de la couche greffée est d'environ 1 μm et qu'elle n'a pas pénétré le cœur du substrat des membranes vierges. Le co-dépôt de PDA+PEI a formé des accumulations sur la surface des membranes modifiées (NF270 48h, NP030 48h et SB90 48h) qui ont entièrement recouvert la surface. Ces agrégats déposés ont créé une structure hiérarchique avec une augmentation de l'hétérogénéité et de la rugosité, en raison des chaînes flexibles des groupes amine, ce qui indique que la surface des membranes modifiées n'a pas été endommagée après la modification [52,53]. Selon le modèle de Wenzel, la rugosité joue un rôle critique dans l'amélioration de la capacité de mouillage intrinsèque de la surface [49]. Aucun blocage ou rétrécissement des pores n'est visible, ce qui est cohérent avec les données de perméabilité à l'eau présentés dans le *Tableau C. 12* et les paramètres de rugosité de surface discutés dans la partie microscopie à force atomique (AFM). La stabilité de la couche greffée sur la surface des membranes modifiées a été évaluée dans un bain de sonication. Les résultats montrent que la couche greffée est restée intacte avec une stabilité structurelle robuste dans des conditions difficiles. L'inspection visuelle a également révélée une couleur assez uniforme sur la surface des membranes modifiées (*Figure B. 11* page (97)).

C.VII.3 .2 Caractérisation des membranes synthétisées

a) La spectroscopie (ATR-FTIR)

La spectroscopie (ATR-FTIR) a été utilisée pour étudier les structures chimiques des membranes synthétisées M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA.

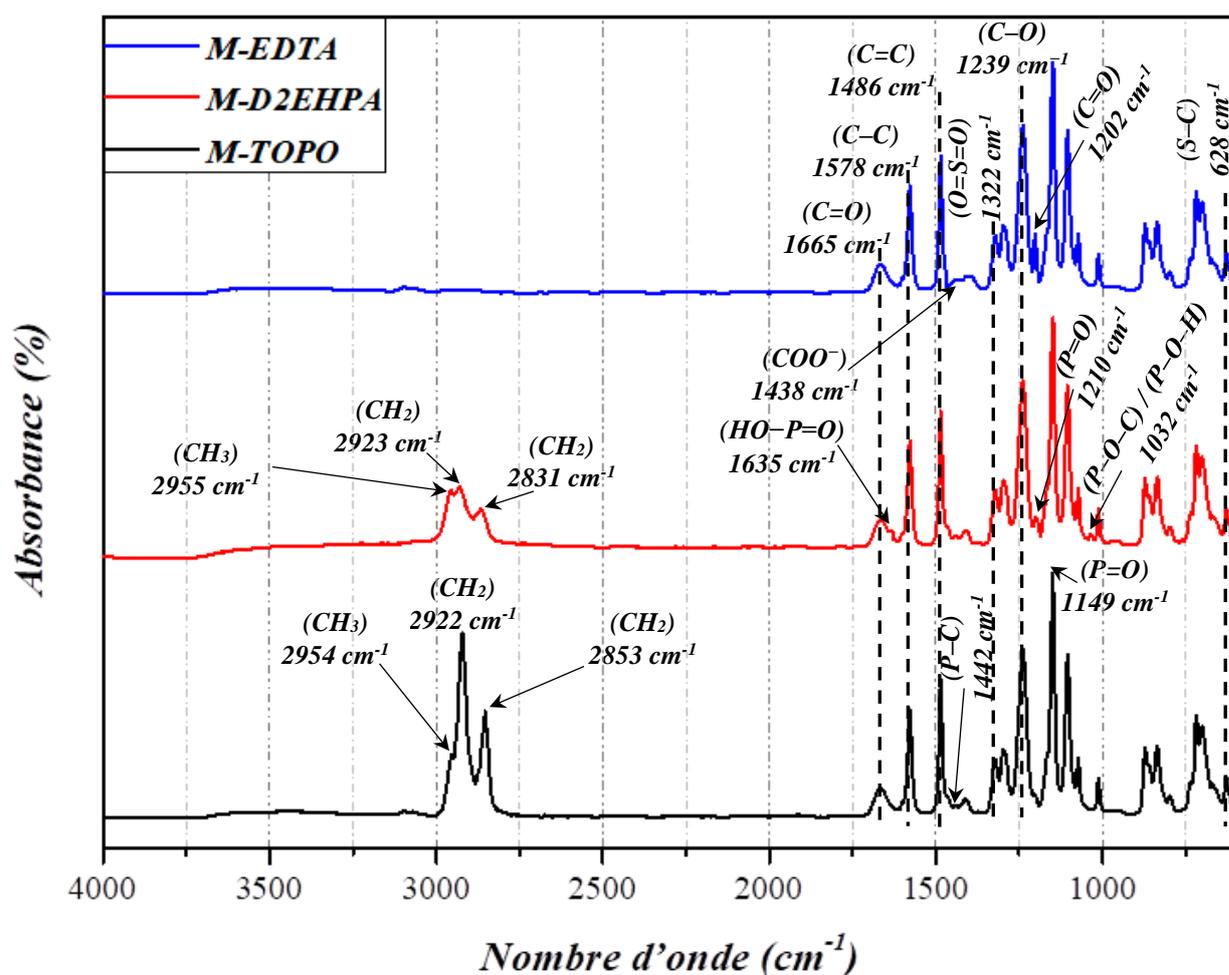


Figure C. 32 Spectres ATR-FTIR des membranes M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA.

La Figure C. 32 montre les spectres ATR-FTIR de trois membranes synthétisées. Ces dernières qui sont à la base de deux polymères (PES + PVP) possèdent des bandes caractéristiques du PES ont été observées à : 628 cm^{-1} , 1239 cm^{-1} , 1322 cm^{-1} , 1486 cm^{-1} et 1578 cm^{-1} concernant : (S - C), d'un groupe éther, (O = S = O), (C = C) et d'un cycle benzénique, respectivement [54]. De plus, une bande caractéristique du PVP a été observée à 1665 cm^{-1} d'un groupe carbonyle (amide primaire) (C = O) [55].

La membrane M–TOPO présente des bandes d'absorption à 2922 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations d'étirement dissymétrique et symétrique de deux chaînes alkyles CH_2 dans le TOPO, respectivement [56]. La bande à 2954 cm^{-1} est attribuée au mode de vibration d'étirement dissymétrique des liaisons CH_3 , la bande à 1463 cm^{-1} est la bande de cisaillement de CH_2 et celle à 718 cm^{-1} correspond à la vibration de balancement en phase de la liaison simple (C – H) dans un alkyle à longue chaîne ($(\text{CH}_2)_n$ avec $n > 4$) [57]. La membrane M–TOPO contient aussi des bandes caractéristiques de groupes (P = O) et (P – C) qui ont été observées à 1149 cm^{-1} et 1442 cm^{-1} , respectivement [58].

En revanche, le spectre de la membrane M–D2EHPA a confirmé la présence du D2EHPA par l'apparition de bandes vibratoires caractéristiques du D2EHPA liées aux groupes (HO – P = O), (P = O) et (P – O – C) ou (P – O – H) sont à 1635 cm^{-1} , 1210 cm^{-1} et 1032 cm^{-1} , respectivement. Les bandes d'étirement (C – H) apparaissent également à 2923 cm^{-1} , 2923 cm^{-1} et 2861 cm^{-1} . La bande correspondant à la vibration de déformation (C – H) possède les fréquences de 1469 cm^{-1} et 1384 cm^{-1} , ce qui est dû à la présence de plus d'un groupe (CH_3) sur un atome de carbone [59]. Un pic important est également détecté à 3443 cm^{-1} lié aux groupes hydroxyles de D2EHPA.

De plus, un pic à 1202 cm^{-1} pour la membrane M–EDTA dû à la vibration d'étirement (C = O) des groupes COO de l'EDTA (en raison de la structure zwitter-ionique de l'EDTA). Une bande à 1438 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations d'étirement symétriques et asymétriques de COO^- [60].

Apparemment, les membranes synthétisées présentent toujours les pics caractéristiques de l'additif, ce qui indique qu'il n'y a pas de perte complète de l'additif pendant le processus NIPS.

b) Le potentiel zêta

Les potentiels électrocinétiques (potentiel zêta (ζ)) de la surface des trois membranes synthétisées ont été mesurés par la technique du tracé du potentiel ou du courant d'écoulement.

Les variations du potentiel zêta en fonction du pH des membranes synthétisées M–TOPO, M–D2EHPA et M–EDTA sont représentées dans la **Figure C. 33**.

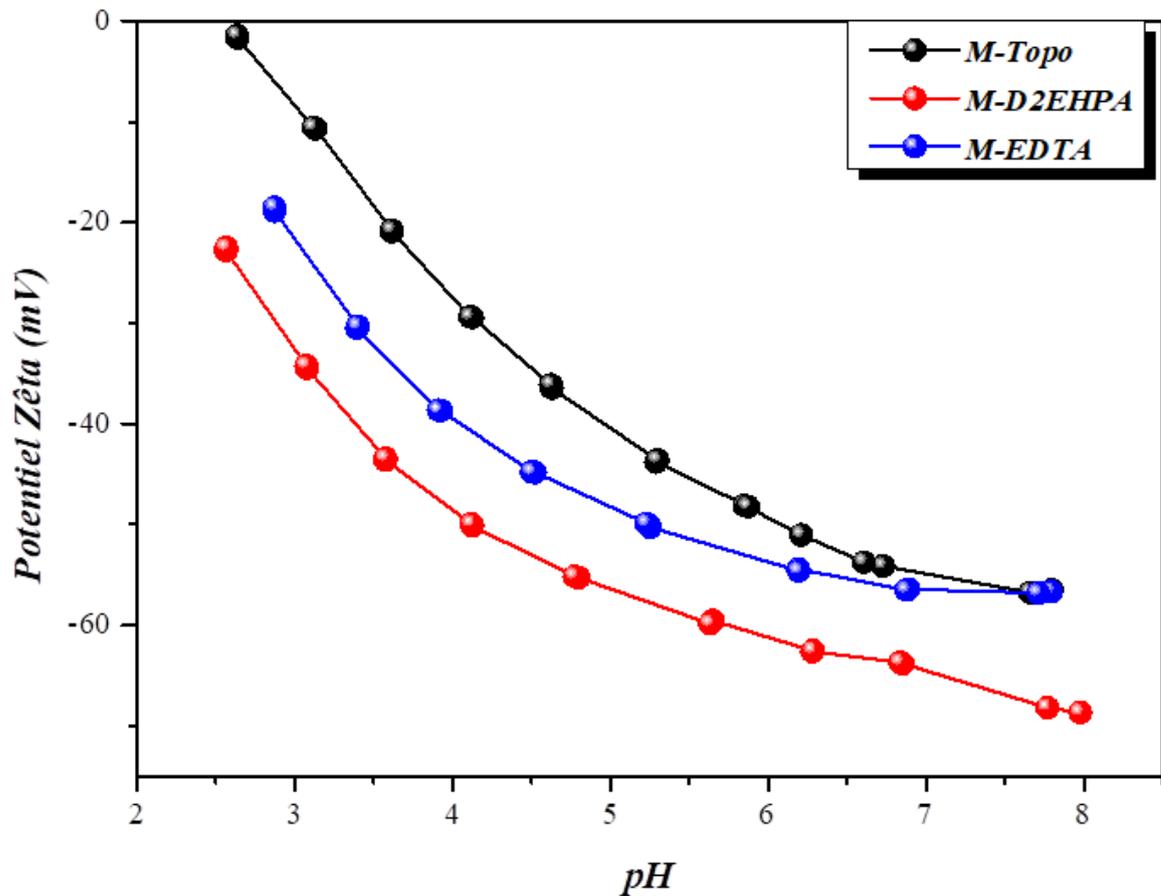


Figure C. 33 Variation du potentiel zêta en fonction du pH des membranes M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA.

D'après la **Figure C. 33**, toutes les surfaces des trois membranes synthétisées M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA portent des charges négatives sur toute la gamme de pH [2,5 – 8] étudiée. Les valeurs absolues du potentiel zêta augmentent (la charge devient plus négative) avec l'augmentation du pH, ce qui est cohérent avec la littérature [61].

Les membranes synthétisées sont toutes à base de PES, les charges négatives de surface se produisent grâce aux anions pouvant s'approcher des interfaces membrane-solution, en outre, cette charge de surface diminue lors de l'ajout de PVP aux membranes PES [62,63].

Selon la charge de surface, la membrane M-D2EHPA présente une charge négative plus prononcée comparativement aux deux autres membranes tandis que la membrane M-TOPO possède la charge la moins importante.

c) Propriétés de mouillage et d'hydrophilie

Les résultats de l'angle de contact, l'adsorption d'eau et la porosité des membranes : M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA sont récapitulés dans le **Tableau C. 13** suivant :

Tableau C. 13 Tableau récapitulatif des propriétés de mouillage et d'hydrophilie.

Membrane	Angle de contact (°)	Absorption d'eau (%)	Porosité (%)
M-TOPO	71,4 ± 2,7	45,22	46,38
M-D2EHPA	66,6 ± 2,5	53,15	54,26
M-EDTA	69,0 ± 1,0	51,17	52,31

D'après la littérature, les angles de contact des membranes pures PES diminuent après l'ajout de PVP en raison de la nature hautement hydrophile du PVP [64,65]. Il est constaté que l'ajout d'autres additifs (TOPO, D2EHPA et EDTA) a provoqué de légères diminution des angles de contact des membranes (PES+PVP) [66–68]. Cette diminution est attribuable à la présence de groupes fonctionnels hydrophiles : (P = O), (-OH / P = O) et (- OH / - COOH) respectivement pour les membranes : M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA.

En revanche, selon les propriétés de mouillage et d'hydrophilie, la membrane M-D2EHPA est la plus hydrophile avec la plus grande porosité par rapport aux deux autres membranes alors que la membrane M-TOPO paraît moins hydrophile.

d) La microscopie électronique à balayage (MEB)

La morphologie des membranes synthétisées a été examinée par la microscopie électronique à balayage (MEB) en utilisant la technique de l'électron secondaire. Les micrographies électroniques à balayage de la surface et de la section transversale des membranes synthétisées M-TOPO, M-D2EHPA et M-EDTA sont représentées respectivement sur les deux figures **Figure C. 34** et **Figure C. 35**.

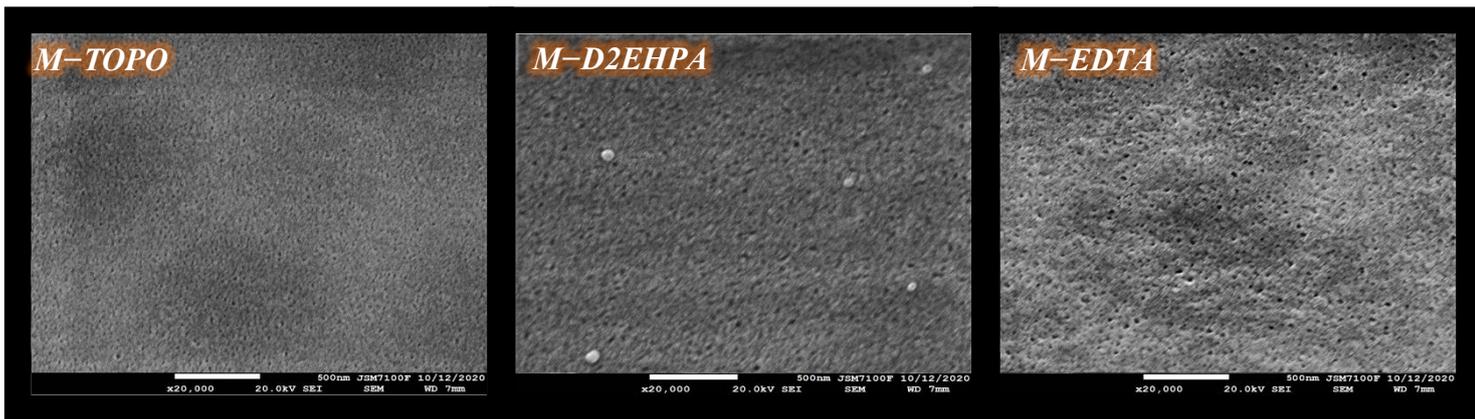


Figure C. 34 Micrographies électroniques à balayage de la surface des membranes *M-Topo*, *M-D2EHPA* et *M-EDTA*.

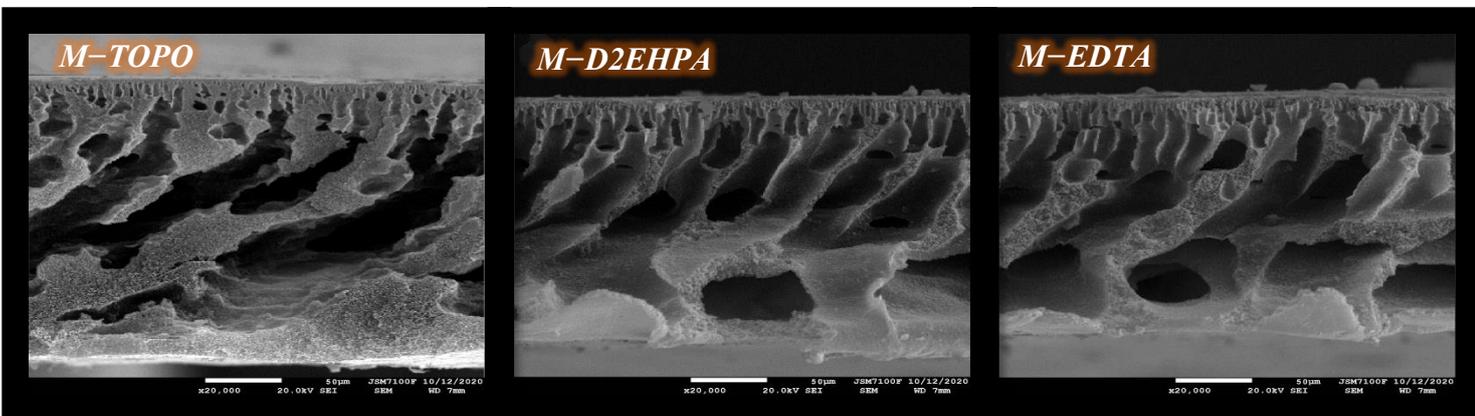


Figure C. 35 Micrographies électroniques à balayage vue transversale des membranes *M-Topo*, *M-D2EHPA* et *M-EDTA*.

La surface des membranes synthétisées caractérisée par MEB a permis la caractérisation de la surface extérieure et de la tranche des membranes (coupe transversale). Une étude de la littérature a révélé qu'il existe deux types de structures membranaires élaborées par la méthode d'inversion de phase humide (Non-solvant Induced Phase Separation (NIPS)). L'une de deux structures (structure avec des doigts macroporeux) est obtenue lorsque l'eau est utilisée comme non-solvant. Le temps de séparation des phases est ralenti lorsque le solvant employé dans la solution de polymère est ajouté au non-solvant, ce qui peut faciliter la formation d'une structure poreuse de type spongieuse [69]. L'ajout de PVP dans ce dernier système favorise la formation de pores dans la membrane [70].

La *Figure C. 35* montre des structures en doigts de gant inclinés pour les trois membranes synthétisées. Par contre la *Figure C. 34* illustre que le membrane *M-TOPO* est moins poreuse par rapport aux deux autres membranes synthétisées.

C.VII.4 Valorisation des ETRs par les procédés membranaires

C.VII.4 .1 NF en utilisant des membranes commerciales modifiées

Les conditions de fonctionnement sélectionnées dans cette étude pour la valorisation des ETRs en utilisant la nanofiltration sont à $P = 12$ bar et à $\text{pH} = 3,5$. Ces mêmes conditions opératoires ont également été employées dans d'autres travaux [71]. Les taux de rejection des ETRs en utilisant la technique de la nanofiltration pour les 12 membranes (vierges et modifiées) sont représentées dans les figures : *Figure C. 36*, *Figure C. 37*, *Figure C. 38* et *Figure C. 39*.

La solution issue du traitement de lixiviation, contenant tous les éléments dissouts initialement contenus dans le rejet minier, est filtrée à l'aide d'une membrane de nanofiltration dans les conditions opératoires précédemment citées. Au vu des résultats de caractérisation des différentes membranes, notamment les profils des potentiels zêta, il est attendu une séparation entre espèces présentant des tailles et des densités de charges différentes. Les ETRs présentent dans les milieux aqueux des charges positives trivalentes pour la plupart d'entre-elles. La présence du Ca^{2+} ainsi que d'autres espèces bivalentes permet d'émettre l'hypothèse d'une séparation entre ces ions et les ETRs sur la base des répulsions électrostatiques à $\text{pH} 3,5$ plus importantes avec la surface de la membrane dans le cas des ETRs. Par ailleurs, l'enthalpie d'hydratation du Ca^{2+} (-1579kJ/mol) et son rayon d'hydratation est de 1\AA , l'enthalpie d'hydratation de l'yttrium est de (-3590kJ/mol) et son rayon d'hydratation de l'yttrium est de $2,37\text{\AA}$ car octa-coordonné en milieu aqueux [72–74]. Cet écart important des tailles de ces deux éléments explique la sélectivité observée entre groupes des ETR et les autres espèces. Notons que les concentrations du calcium ont substantiellement chutées dans la solution de rejection.

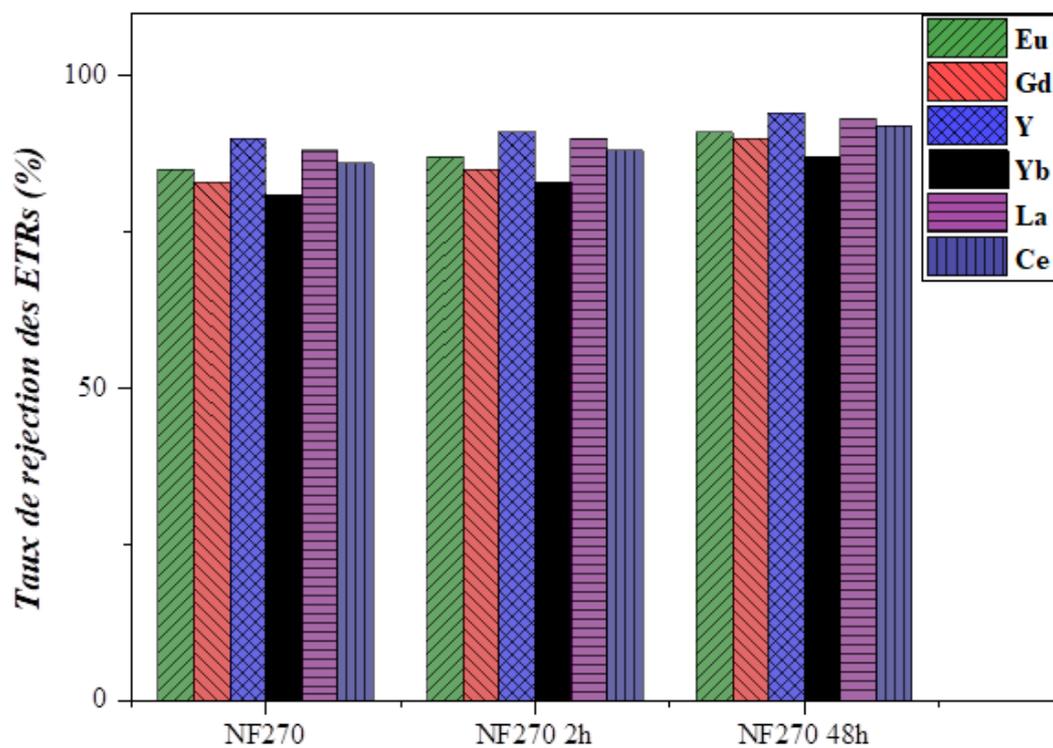


Figure C. 36 Taux de rejection des ETRs par les membranes NF270.

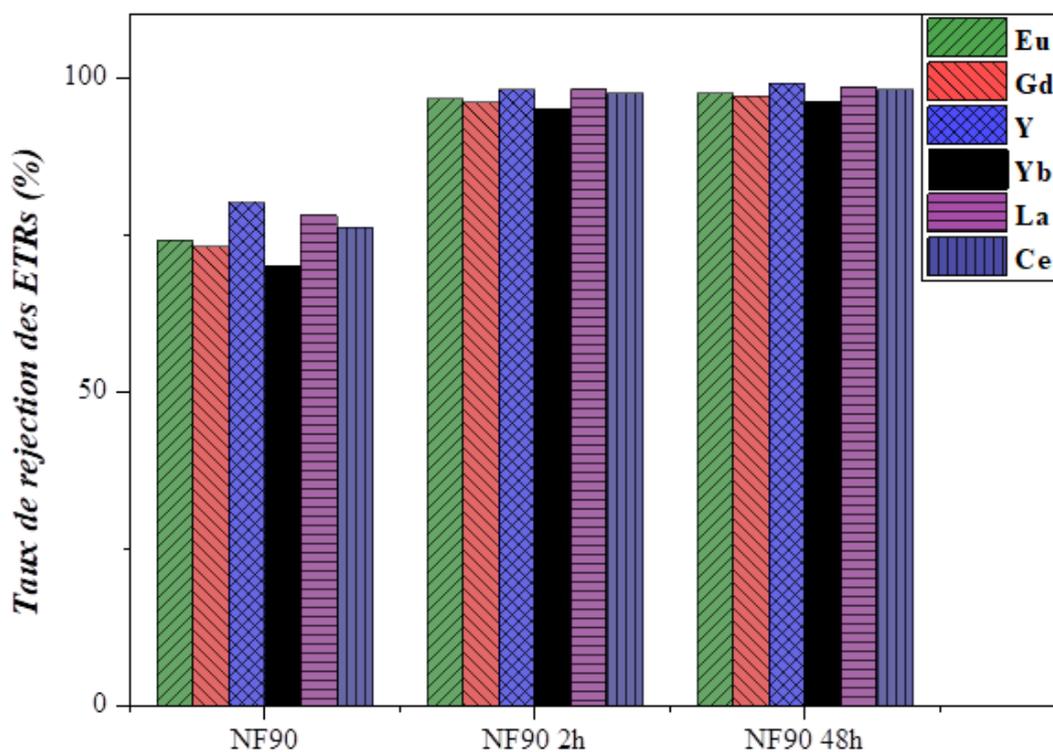


Figure C. 37 Taux de rejection des ETRs par les membranes NF90.

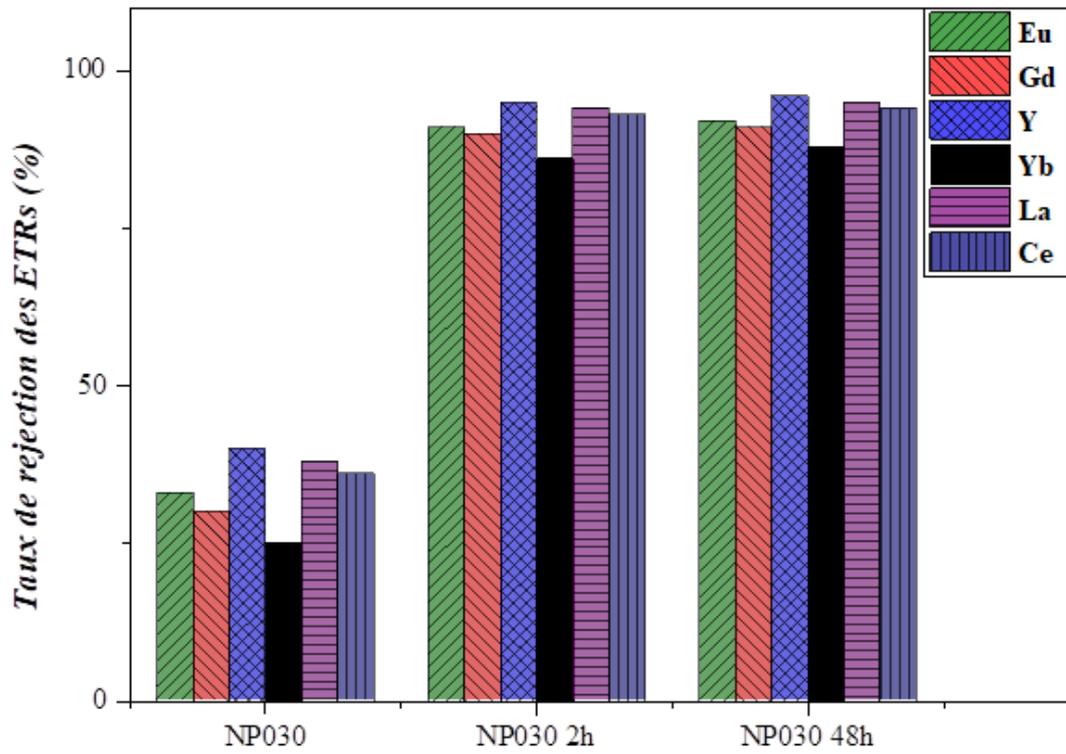


Figure C. 38 Taux de rejection des ETRs par les membranes NP030.

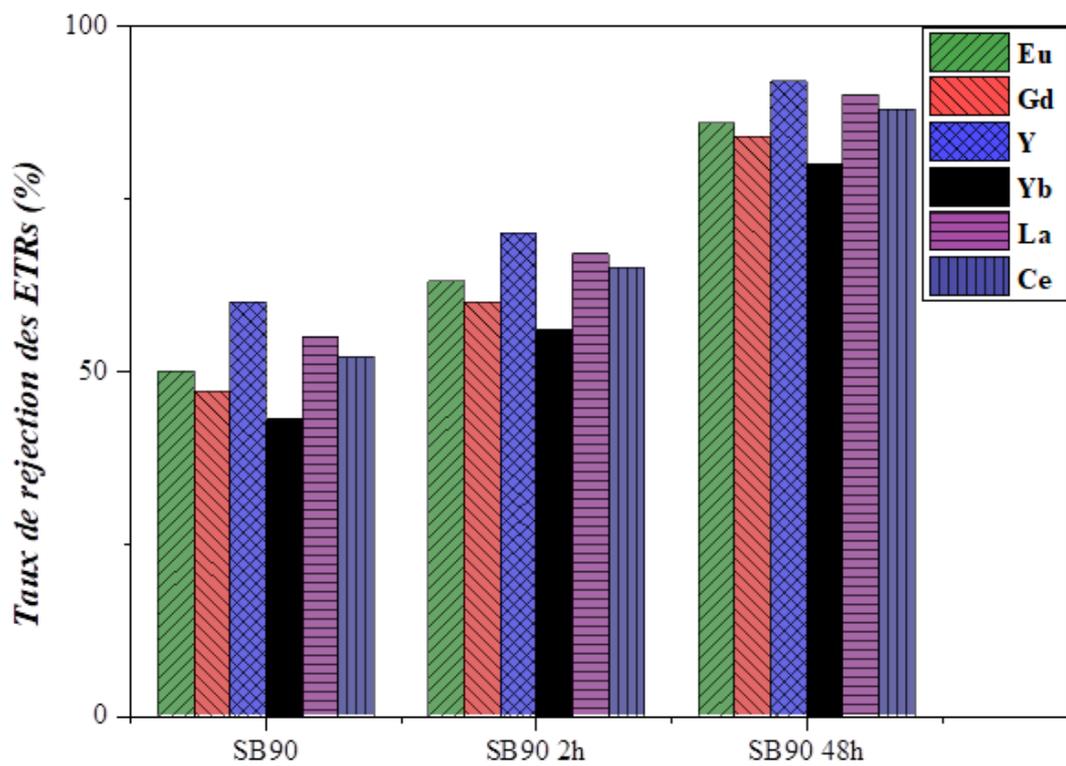


Figure C. 39 Taux de rejection des ETRs par les membranes SB90.

Les résultats de la rejection des ETRs montrent que la technique de la nanofiltration montre des performances globalement identiques vis-à-vis des différents ETRs. La **Figure C. 36** illustre une légère augmentation du taux de la rejection des ETRs après 2h et 48h de modification de la membrane NF270. Les deux figures **Figure C. 37** et **Figure C. 38** montrent un taux maximal de rejection des ETRs après seulement de 2h de modification pour les membranes NF90 et NP030. Des comportements similaires sont observés après 48h de modification. D'après la **Figure C. 39**, une augmentation progressive pour les membranes SB90 jusqu'à attendre le taux maximal après 48h de modification.

La **Figure C. 40** représente les taux de rejection des ETRs en utilisant toutes les membranes après 48h de modification.

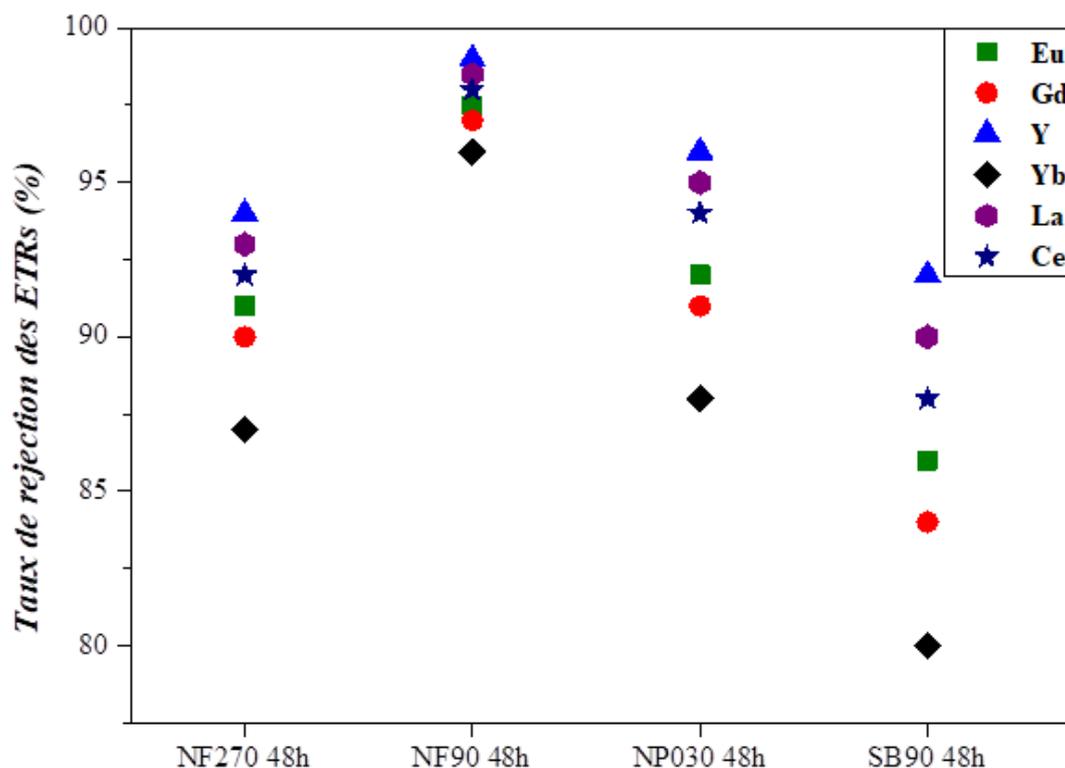


Figure C. 40 Taux de rejection des ETRs par toutes les membranes apres 48h de modification.

L'examen de la **Figure C. 40** qui montre une comparaison des taux de rejets des différentes membranes modifiées illustre les performances de chacune envers les éléments terres rares pris individuellement et les évolutions en fonction de la nature des membranes.

La connexion entre les points dessinés met en relief le rôle de la membrane NF90 dans l'augmentation du taux pour l'ensemble des ETRs. Cependant nous pouvons aussi remarquer que plus le taux est élevé moins est l'écart entre les différents éléments. Globalement, le taux le plus bas est enregistré pour l'ytterbium et le plus élevé pour l'yttrium quelle que soit la membrane employée. L'ordre entre éléments est le même pour toutes les membranes.

Un taux maximal de 98% de rejection est observé pour l'yttrium lorsque la membrane NF90 modifiée par PEI/PDA pendant 48h, tandis que le taux le plus bas pour ce même élément est de l'ordre de 92% lorsque la même modification est réalisée sur la membrane SB90. Concernant l'ytterbium, moins de 80% de rejection est obtenue par cette dernière membrane et plus de 95% pour la membrane NF90.

Ces comportements peuvent être associés aussi bien à la structure de la membrane mais aussi à la couche polymérique déposée et son impact sur la charge de surface et son l'équilibre hydrophile/hydrophobe.

C.VII.4 .2 Dialyse en utilisant des membranes synthétisées

Les taux de récupération des ETRs après 6h de dialyse en utilisant les trois membranes synthétiques : M-Topo, M-D2EHPA et M-EDTA sont montrés dans la *Figure C. 41*.

Une récupération totale des ETRs par la membrane M-D2EHPA, par contre une récupération d'environ 75 % pour les ETR lourds (Y et Yb) par la membrane M-Topo alors que la récupération minimale des ETR lourds par la membrane M-EDTA est d'environ 80%.

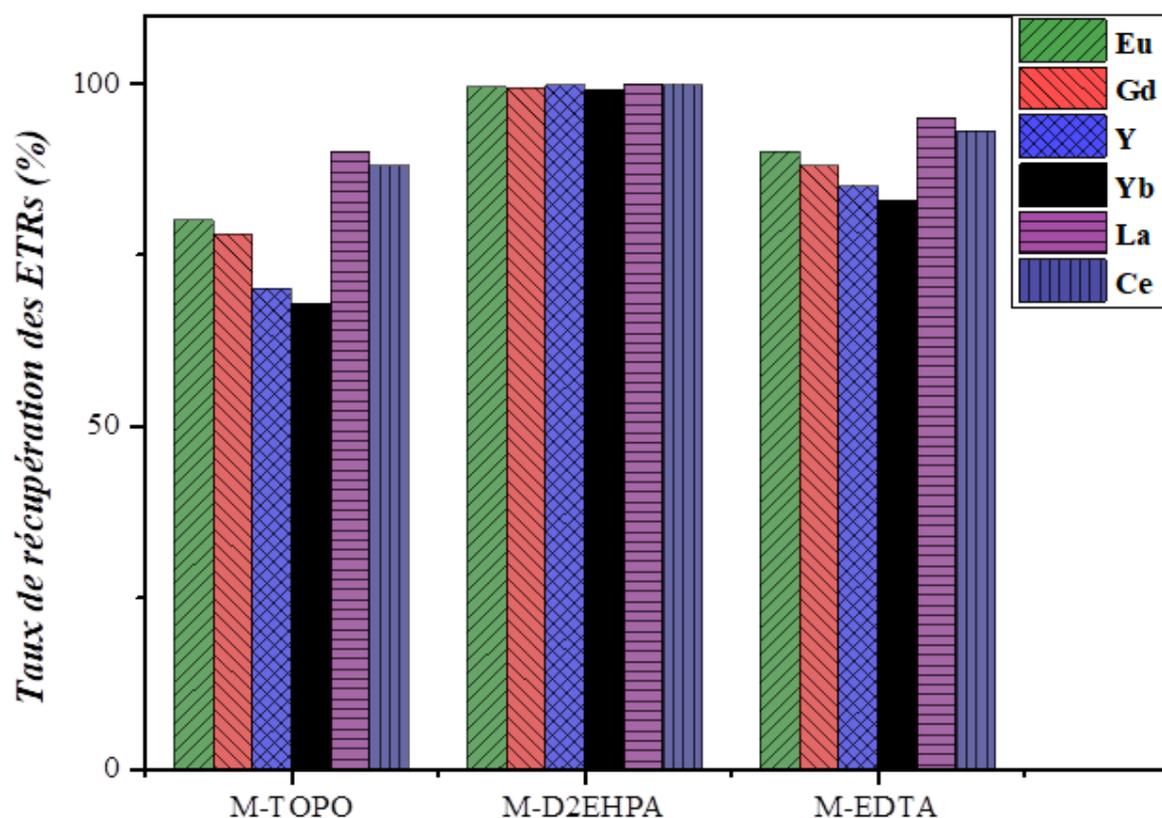


Figure C. 41 Taux de récupération des ETRs par toutes les trois membranes synthétiques.

La **Figure C. 42** montre les facteurs de séparation (calculés à partir de l'**Équation B. 9** entre les trois catégories des ETRs (ETR légers, ETR moyens et ETR lourds) en fonction de la membrane utilisée. Des facteurs de sélectivité dans la gamme 0,7 – 1,2 pour les trois membranes synthétisées ont été obtenus entre : les ETR lourds et les ETR légers (**Figure C. 42 (a)**), les ETR lourds et les ETR moyens (**Figure C. 42 (b)**), les ETR légers et ETR moyens (**Figure C. 42 (c)**) et les ETRs appartenant à la même catégorie (**Figure C. 42 (b)**).

Il ressort des résultats obtenus que le transport membranaire a été facilité par les extractants TOPO, D2EHPA et EDTA quelle que soit la nature de l'espèce terre rare visée. Toutefois, les meilleurs rendements ont été obtenus dans le cas de la membrane M-D2EHPA suivis par M-EDTA puis M-TOPO. Pour cette dernière le rendement du transport de l'Ytterbium semble le plus faible et concorde avec les résultats des extractions liquides-liquides. Cependant, l'EDTA a permis l'obtention d'intéressants résultats d'extraction des terres rares et ce malgré l'absence de l'élément phosphore dans sa structure. La présence de cet élément a pourtant fait l'objet de nombreuses investigations et prend une place prépondérante dans le choix des extractants de terres rares. Néanmoins, la fonction carbonyle peut également participer dans le mécanisme de complexation-décomplexation entre les deux phases séparées par la membrane à l'instar du mécanisme de transport dans les membranes liquides.

Par ailleurs, un défaut de sélectivité est observé en utilisant ces trois membranes synthétiques (M-Topo, M-D2EHPA et M-EDTA) qui ne permettent pas d'effectuer des séparations entre familles ou entre éléments de terres rares car les facteurs de séparation des différents couples est compris entre 0,7 et 1.

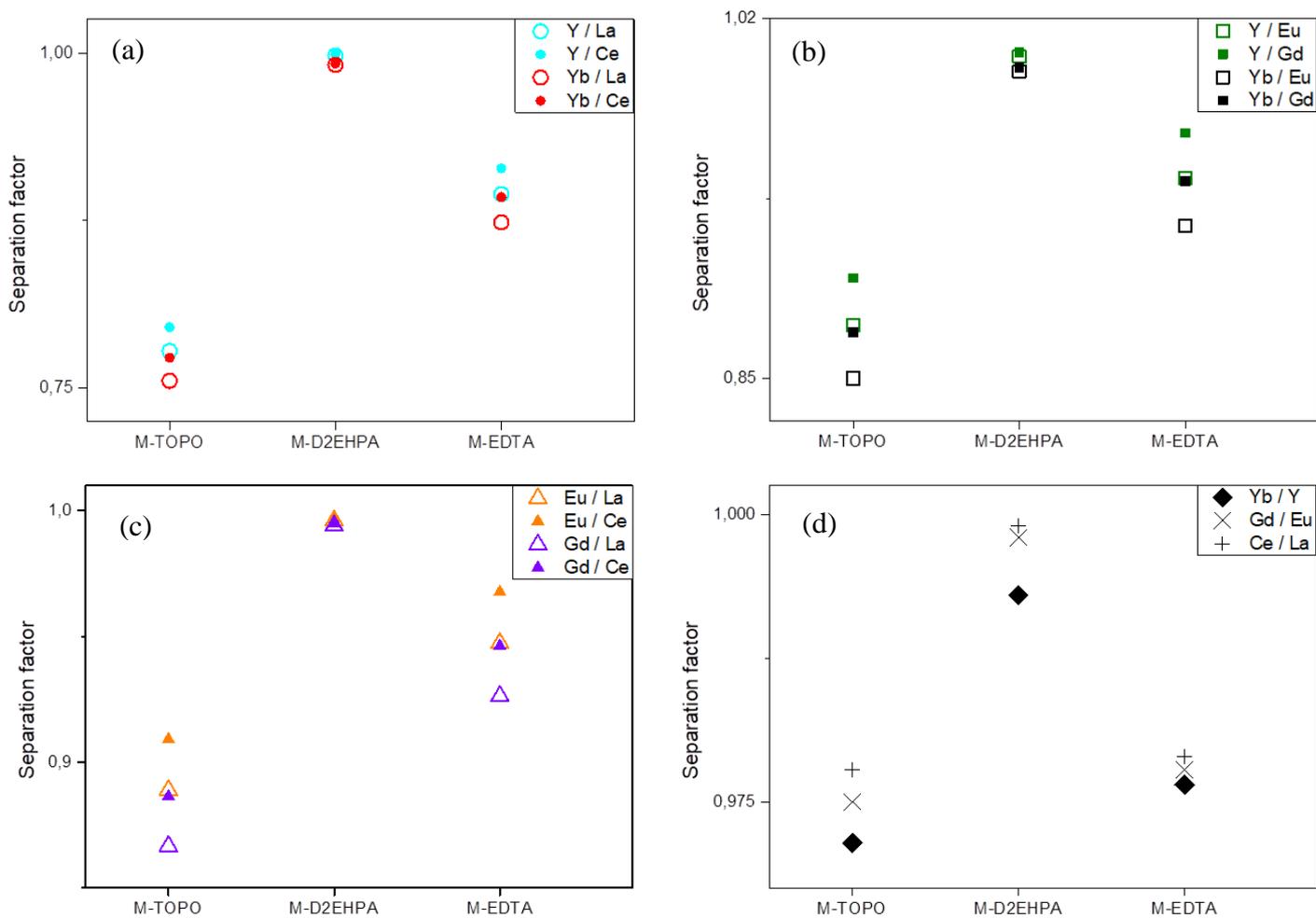


Figure C. 42 Facteurs de séparation entre les ETRs en utilisant les trois membranes.

- (a) sélectivité entre les ETR lourds et les ETR légers ;
- (b) sélectivité entre les ETR lourds et les ETR moyens ;
- (c) sélectivité entre les ETR moyens et les ETR légers ;
- (d) sélectivité entre les ETRs appartenant à la même catégorie.

Références

bibliographiques

Partie C

Références partie C

- [1] F. Liu, A. Porvali, J.L. Wang, H. Wang, C. Peng, B.P. Wilson, M. Lundström, Recovery and separation of rare earths and boron from spent Nd-Fe-B magnets, *Miner. Eng.* 145 (2020) 106097. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106097>.
- [2] S. Chegrouche, Kinetics Leaching Study of Uranium from Algerian Phosphate by Sulfuric Acid, *Eng. Technol. J.* (2018). <https://doi.org/10.18535/etj/v3i1.02>.
- [3] A.A. Abramov, Processing, enrichment and complex use of solid minerals, Publishing House of Moscow Mining University, Moscow, 2001. ISBN 5-7418-0121.
- [4] S. Bouchard, Traitement du minerai: flottation, méthodes physiques, Sainte-Foy, Québec: Éditions Le Griffon d'argile, Canada, 2001. ISBN 2894431562.
- [5] M. Chettibi, Optimization of Lead and Zinc Mineral Sulfide Flotation, *Cand Sci. Thesis.* (2002).
- [6] A.A. Abramov, Theoretical Bases on the Optimization of Selective Flotation of Sulphide Ores, *M. Nedra.* 280 (1978).
- [7] I. V. Filippova, L.O. Filippov, A. Duverger, V. V. Severov, Synergetic effect of a mixture of anionic and nonionic reagents: Ca mineral contrast separation by flotation at neutral pH, *Miner. Eng.* 66 (2014) 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.05.009>.
- [8] F. AIT MERZEG, Evaluation, optimisation et modélisation d'un procédé de flottation inverse par étages en vue d'enrichir le minerai de phosphate pauvre et à gangue carbonatée de Djebel Onk, Thèse de doctorat, Université de Béjaïa-Abderrahmane Mira, 2022.
- [9] Q. Cao, J. Cheng, S. Wen, C. Li, S. Bai, D. Liu, A mixed collector system for phosphate flotation, *Miner. Eng.* 78 (2015) 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.04.020>.
- [10] L. Deng, G. Zhao, H. Zhong, S. Wang, G. Liu, Investigation on the selectivity of N-((hydroxyamino)-alkyl) alkylamide surfactants for scheelite/calcite flotation separation, *J. Ind. Eng. Chem.* 33 (2016) 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.027>.
- [11] A.J. Mâamri, L. Abbassi, H.N. Batis, Characterization of the Oum El Khacheb phosphorites (South Tunisia) and enrichment of big rejections by grinding, *Int. J. Min. Sci. Technol.* 26 (2016) 833–842. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2016.05.053>.

-
- [12] F. Habashi, Recovery of the Lanthanides From Phosphate Rock., *J. Chem. Technol. Biotechnol. Chem. Technol.* 35 A (1985) 5–14. <https://doi.org/10.1002/jctb.5040350103>.
- [13] S. Sluis, G.M. Rosmalen, A Clean Technology Phosphoric Acid Process, in: *Environ. Technol.*, 1987: pp. 153–154. https://doi.org/10.1007/978-94-009-3663-8_20.
- [14] S. Wu, L. Wang, L. Zhao, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhang, Recovery of rare earth elements from phosphate rock by hydrometallurgical processes – A critical review, *Chem. Eng. J.* 335 (2018) 774–800. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.143>.
- [15] K. Stone, A.M.T.S. Bandara, G. Senanayake, S. Jayasekera, Processing of rare earth phosphate concentrates: A comparative study of pre-leaching with perchloric, hydrochloric, nitric and phosphoric acids and deportment of minor/major elements, *Hydrometallurgy*. 163 (2016) 137–147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.014>.
- [16] M. Walawalkar, C.K. Nichol, G. Azimi, Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄, *Hydrometallurgy*. 166 (2016) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.008>.
- [17] Z.H. Ismail, E.M.A. Elgoud, F.A. Hai, I.O. Ali, H.F. Aly, Leaching of Some Lanthanides from Phosphogypsum Fertilizers by Mineral Acids, *Arab J. Nucl. Sci. Appl.* 48 (2015) 37–50.
- [18] J.S. Preston, P.M. Cole, W.M. Craig, A.M. Feather, The recovery of rare earth oxides from a phosphoric acid by-product. Part 1: Leaching of rare earth values and recovery of a mixed rare earth oxide by solvent extraction, *Hydrometallurgy*. 41 (1996) 1–19. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00051-H](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00051-H).
- [19] T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka, M. Hoshino, Y. Kon, Y. Watanabe, Selective recovery of heavy rare earth elements from apatite with an adsorbent bearing immobilized tridentate amido ligands, *Sep. Purif. Technol.* 159 (2016) 157–160. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.01.008>.
- [20] A. Battsengel, A. Batnasan, A. Narankhuu, K. Haga, Y. Watanabe, A. Shibayama, Recovery of light and heavy rare earth elements from apatite ore using sulphuric acid leaching, solvent extraction and precipitation, *Hydrometallurgy*. 179 (2018) 100–109. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2018.05.024>.
-

-
- [21] Z. Hammache, Y. Berbar, S. Bensaadi, M. Trari, M. Amara, Recovery of light rare earth elements by leaching and extraction from phosphate mining waste (Fluorapatite and Carbonate-Fluorapatite), *J. African Earth Sci.* 171 (2020) 103937. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103937>.
- [22] F. Xie, T.A. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions, *Miner. Eng.* 56 (2014) 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.
- [23] M. Walawalkar, C.K. Nichol, G. Azimi, Process investigation of the acid leaching of rare earth elements from phosphogypsum using HCl, HNO₃, and H₂SO₄, *Hydrometallurgy*. 166 (2016) 195–204. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.06.008>.
- [24] S.R. Banihashemi, B. Taheri, S.M. Razavian, F. Soltani, Selective Nitric Acid Leaching of Rare-Earth Elements from Calcium and Phosphate in Fluorapatite Concentrate, *Jom*. 71 (2019) 4578–4587. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03605-6>.
- [25] M.L.P. Reddy, T. Prasada Rao, A.D. Damodaran, Liquid-Liquid Extraction Processes for the Separation and Purification of Rare Earths, *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 12 (1993) 91–113. <https://doi.org/10.1080/08827509508935254>.
- [26] S. Al-Thyabat, P. Zhang, In-line extraction of REE from Dihydrate (DH) and HemiDihydrate (HDH) wet processes, *Hydrometallurgy*. 153 (2015) 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.01.010>.
- [27] S. Wu, L. Wang, P. Zhang, H. El-Shall, B. Moudgil, X. Huang, L. Zhao, L. Zhang, Z. Feng, Simultaneous recovery of rare earths and uranium from wet process phosphoric acid using solvent extraction with D2EHPA, *Hydrometallurgy*. 175 (2018) 109–116. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.10.025>.
- [28] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [29] S. Radhika, B.N. Kumar, M.L. Kantam, B.R. Reddy, Liquid-liquid extraction and separation possibilities of heavy and light rare-earths from phosphoric acid solutions with acidic organophosphorus reagents, *Sep. Purif. Technol.* 75 (2010) 295–302. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.018>.
-

-
- [30] B. Nagaphani Kumar, S. Radhika, B. Ramachandra Reddy, Solid-liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins, *Chem. Eng. J.* 160 (2010) 138–144. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.021>.
- [31] R.G. Pearson, Hard and Soft Acids and Bases, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>.
- [32] M. Krea, H. Khalaf, Liquid-liquid extraction of uranium and lanthanides from phosphoric acid using a synergistic DOPPA-TOPO mixture, *Hydrometallurgy*. 58 (2000) 215–225. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(00\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(00)00129-8).
- [33] B.R. Reddy, B.N. Kumar, S. Radhika, Solid-Liquid extraction of terbium from phosphoric acid medium using bifunctional phosphinic acid resin, tulsion CH-96, *Solvent Extr. Ion Exch.* 27 (2009) 695–711. <https://doi.org/10.1080/07366290903270031>.
- [34] H.C. Yang, K.J. Liao, H. Huang, Q.Y. Wu, L.S. Wan, Z.K. Xu, Mussel-inspired modification of a polymer membrane for ultra-high water permeability and oil-in-water emulsion separation, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 10225–10230. <https://doi.org/10.1039/c4ta00143e>.
- [35] C.Y. Tang, Y.N. Kwon, J.O. Leckie, Effect of membrane chemistry and coating layer on physiochemical properties of thin film composite polyamide RO and NF membranes. I. FTIR and XPS characterization of polyamide and coating layer chemistry, *Desalination*. 242 (2009) 149–167. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.04.003>.
- [36] W.J. Lau, A.F. Ismail, Effect of SPEEK content on the morphological and electrical properties of PES/SPEEK blend nanofiltration membranes, *Desalination*. 249 (2009) 996–1005. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.016>.
- [37] H. Kamal, F.M. Abd-Elrahim, S. Lotfy, Characterization and some properties of cellulose acetate-co-polyethylene oxide blends prepared by the use of gamma irradiation, *J. Radiat. Res. Appl. Sci.* 7 (2014) 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jrras.2014.01.003>.
- [38] L. Wang, F. Fang, Y. Liu, J. Li, X. Huang, Facile preparation of heparinized polysulfone membrane assisted by polyfopamine/polyethyleneimine co-deposition for simultaneous LDL selectivity and biocompatibility, *Appl. Surf. Sci.* 385 (2016) 308–317. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.05.134>.
-

- [39] H. Shi, L. Xue, A. Gao, Y. Fu, Q. Zhou, L. Zhu, Fouling-resistant and adhesion-resistant surface modification of dual layer PVDF hollow fiber membrane by dopamine and quaternary polyethyleneimine, *J. Memb. Sci.* 498 (2016) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.065>.
- [40] M.I. Shekh, J. Amirian, F.J. Stadler, B. Du, Y. Zhu, Oxidized chitosan modified electrospun scaffolds for controllable release of acyclovir, *Int. J. Biol. Macromol.* 151 (2020) 787–796. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.230>.
- [41] G. Zin, J. Wu, K. Rezzadori, J.C.C. Petrus, M. Di Luccio, Q. Li, Modification of hydrophobic commercial PVDF microfiltration membranes into superhydrophilic membranes by the mussel-inspired method with dopamine and polyethyleneimine, *Sep. Purif. Technol.* 212 (2019) 641–649. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.10.014>.
- [42] Y.C. Xu, Z.X. Wang, X.Q. Cheng, Y.C. Xiao, L. Shao, Positively charged nanofiltration membranes via economically mussel-substance-simulated co-deposition for textile wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 303 (2016) 555–564. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.024>.
- [43] N.G.P. Chew, S. Zhao, C. Malde, R. Wang, Superoleophobic surface modification for robust membrane distillation performance, *J. Memb. Sci.* 541 (2017) 162–173. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.06.089>.
- [44] B.A.M. Al-Rashdi, D.J. Johnson, N. Hilal, Removal of heavy metal ions by nanofiltration, *Desalination.* 315 (2013) 2–17. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.05.022>.
- [45] N. Hilal, V. Kochkodan, H. Al Abdulgader, D. Johnson, A combined ion exchange-nanofiltration process for water desalination: II. Membrane selection, *Desalination.* 363 (2015) 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2014.11.017>.
- [46] S. Li, J. Luo, Y. Wan, Regenerable biocatalytic nanofiltration membrane for aquatic micropollutants removal, *J. Memb. Sci.* 549 (2018) 120–128. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.11.075>.
- [47] Y. Hanafi, A. Szymczyk, M. Rabiller-Baudry, K. Baddari, Degradation of poly(ether sulfone)/polyvinylpyrrolidone membranes by sodium hypochlorite: Insight from advanced electrokinetic characterizations, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 13419–13426. <https://doi.org/10.1021/es5027882>.

- [48] H. Li, L. Peng, Y. Luo, P. Yu, Enhancement in membrane performances of a commercial polyamide reverse osmosis membrane via surface coating of polydopamine followed by the grafting of polyethylenimine, *RSC Adv.* 5 (2015) 98566–98575. <https://doi.org/10.1039/c5ra20891b>.
- [49] R.N. Wenzel, Resistance of solid surfaces to wetting by water, *Ind. Eng. Chem.* 28 (1936) 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- [50] K. Al-Anezi, D.J. Johnson, N. Hilal, An atomic force microscope study of calcium carbonate adhesion to desalination process equipment: effect of anti-scale agent, *Desalination.* 220 (2008) 359–370. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.01.041>.
- [51] Z.Y. Xi, Y.Y. Xu, L.P. Zhu, Y. Wang, B.K. Zhu, A facile method of surface modification for hydrophobic polymer membranes based on the adhesive behavior of poly(DOPA) and poly(dopamine), *J. Memb. Sci.* 327 (2009) 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.037>.
- [52] P.R. Buch, D. Jagan Mohan, A.V.R. Reddy, Preparation, characterization and chlorine stability of aromatic-cycloaliphatic polyamide thin film composite membranes, *J. Memb. Sci.* 309 (2008) 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.10.004>.
- [53] R. Zhang, Y. Su, X. Zhao, Y. Li, J. Zhao, Z. Jiang, A novel positively charged composite nanofiltration membrane prepared by bio-inspired adhesion of polydopamine and surface grafting of poly(ethylene imine), *J. Memb. Sci.* 470 (2014) 9–17. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.07.006>.
- [54] S. Zhu, M. Shi, S. Zhao, Z. Wang, J. Wang, S. Wang, Preparation and characterization of a polyethersulfone/polyaniline nanocomposite membrane for ultrafiltration and as a substrate for a gas separation membrane, *RSC Adv.* 5 (2015) 27211–27223. <https://doi.org/10.1039/c4ra16951d>.
- [55] K. Chan, L.E. Kostun, W.E. Tenhaeff, K.K. Gleason, Initiated chemical vapor deposition of polyvinylpyrrolidone-based thin films, *Polymer (Guildf).* 47 (2006) 6941–6947. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.068>.
- [56] C. Cai, F. Yang, Z. Zhao, Q. Liao, R. Bai, W. Guo, P. Chen, Y. Zhang, H. Zhang, Promising transport and high-selective separation of Li(I) from Na(I) and K(I) by a functional polymer inclusion membrane (PIM) system, *J. Memb. Sci.* 579 (2019) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.046>.

-
- [57] J. Ma, Preparation and characterization of ZrO₂ nanoparticles capped by trioctylphosphine oxide (TOPO), *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* 26 (2011) 611–614. <https://doi.org/10.1007/s11595-011-0277-2>.
- [58] V.V.T. Doan-Nguyen, P.J. Carroll, C.B. Murray, Structure determination and modeling of monoclinic trioctylphosphine oxide, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 239–241. <https://doi.org/10.1107/S2053229615003009>.
- [59] D. Darvishi, D.F. Haghshenas, E.K. Alamdari, S.K. Sadrnezhad, M. Halali, Synergistic effect of Cyanex 272 and Cyanex 302 on separation of cobalt and nickel by D2EHPA, *Hydrometallurgy.* 77 (2005) 227–238. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.002>.
- [60] C. Zhao, L. Ma, J. You, F. Qu, R.D. Priestley, EDTA- and amine-functionalized graphene oxide as sorbents for Ni(II) removal, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 8942–8951. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1025438>.
- [61] H. Susanto, M. Ulbricht, Influence of ultrafiltration membrane characteristics on adsorptive fouling with dextrans, *J. Memb. Sci.* 266 (2005) 132–142. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.05.018>.
- [62] W. Fu, L. Hua, W. Zhang, Experimental and Modeling Assessment of the Roles of Hydrophobicity and Zeta Potential in Chemically Modified Poly(ether sulfone) Membrane Fouling Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 8580–8589. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02203>.
- [63] S. Salgin, U. Salgin, N. Soyer, Streaming potential measurements of polyethersulfone ultrafiltration membranes to determine salt effects on membrane zeta potential, *Int. J. Electrochem. Sci.* 8 (2013) 4073–4084. www.electrochemsci.org.
- [64] H. Wang, T. Yu, C. Zhao, Q. Du, Improvement of hydrophilicity and blood compatibility on polyethersulfone membrane by adding polyvinylpyrrolidone, *Fibers Polym.* 10 (2009) 1–5. <https://doi.org/10.1007/s12221-009-0001-4>.
- [65] H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, *J. Memb. Sci.* 327 (2009) 125–135. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.11.025>.
-

-
- [66] S.-A. Chiang, S.-H. Liu, Y.-S. Hsiao, C.-C. Fu, R.-S. Juang, Nonsolvent-induced phase separation preparation of porous TOPO-mixed polyethersulfone membranes for selective clearance of p-cresol from simulated serum, *Sep. Purif. Technol.* 290 (2022) 120911. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.120911>.
- [67] O. Arous, S. Bensaadi, N. DRAI, Y. Berbar, Z.E. HAMMACHE, M. AMARA, B. Van Der Bruggen, a Study of Chromium (Vi) Ions Fixation and Transport Using Polymer Inclusion Membrane Containing D2Ehpa As Complexing Agent, *J. Membr. Sci. Res.* 0 (2021) 531653. <https://doi.org/10.22079/JMSR.2021.531653.1470>.
- [68] M. Mahmoudian, E. Nozad, M. Hosseinzadeh, Characterization of EDTA functionalized graphene oxide/polyethersulfone (FGO/PES) nanocomposite membrane and using for elimination of heavy metal and dye contaminations, *Polym.* 42 (2018) 434–445. <https://doi.org/10.7317/pk.2018.42.3.434>.
- [69] P. Van De Witte, P.J. Dijkstra, J.W.A. Van Den Berg, J. Feijen, Phase separation processes in polymer solutions in relation to membrane formation, *J. Memb. Sci.* 117 (1996) 1–31. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00088-9](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00088-9).
- [70] W.. Dinnweg, G.; Steinfeld,L; Ansorge, Dialysis Membrane Made of Cellulose Acetate, Google Patents. (1995). <https://patents.google.com/patent/US5403485A/en>.
- [71] B. Kose Mutlu, B. Cantoni, A. Turolla, M. Antonelli, H. Hsu-Kim, M.R. Wiesner, Application of nanofiltration for Rare Earth Elements recovery from coal fly ash leachate: Performance and cost evaluation, *Chem. Eng. J.* 349 (2018) 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.080>.
- [72] D.W. Smith, Ionic hydration enthalpies, *J. Chem. Educ.* 54 (1977) 540–542. <https://doi.org/10.1021/ed054p540>.
- [73] P. Lindqvist-Reis, K. Lamble, S. Pattanaik, I. Persson, M. Sandström, Hydration of the Yttrium(III) Ion in Aqueous Solution. An X-ray Diffraction and XAFS Structural Study, *J. Phys. Chem. B.* 104 (2000) 402–408. <https://doi.org/10.1021/jp992101t>.
- [74] Y. Marcus, A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes, and shapes, *Biophys. Chem.* 51 (1994) 111–127. [https://doi.org/10.1016/0301-4622\(94\)00051-4](https://doi.org/10.1016/0301-4622(94)00051-4).
-

Conclusion
générale

Conclusion générale

La problématique de l'exploitation des ressources secondaires des terres rares a fait l'objet d'investigations scientifiques dans cette thèse.

Il s'est agi initialement de mettre la lumière sur l'importance de ces éléments chimiques dans le développement technologiques des outils industriels de pointe d'une part et dans tous les secteurs utilisateurs de ces substances, tels que l'énergie renouvelable, les TIC, le transport, ...etc d'autre part. Ensuite, les méthodes d'extraction et de séparation de ces éléments, publiés dans la littérature scientifique ont été synthétisés et confrontés.

Parmi les techniques qui sont communément utilisées pour ce type de minerais, il est utile de signaler l'importance des procédures conventionnelles comme la lixiviation, l'extraction liquide/liquide, la précipitation et autres. Par ailleurs, les procédés à membranes, connus pour leurs avantages environnementaux en raison de la limitation des réactifs chimiques en amont et en aval des traitements, demeurent considérés comme solutions idoines en termes de sélectivité des séparations entre les éléments de terres rares (ETRs) et pour la simplicité des opérations.

Nous nous sommes donc fixés comme méthodologie d'approche, l'étude des différents aspects relatifs à la réalisation de cette thèse. Ces aspects sont constitués de l'étude des propriétés des terres rares, car nous avons estimé que la connaissance de leur comportement dans les milieux aqueux, permettra de cibler les meilleures conditions de leur extraction. Aussi, la maîtrise du contrôle des états de surfaces des membranes de séparation soit par la modification ou la synthèse donnera au traitement un aspect sélectif dépendant des affinités vis-à-vis des paramètres de charge, de taille et du rapport hydrophile/hydrophobe.

Dans notre cas, nous avons donc ciblé les déchets électroniques en fin de vie et les rejets issus de l'usine de traitement des phosphates de « Djebel Onk » (Tebessa) comme ressources secondaires pour l'obtention des terres rares.

Tout d'abord, l'échantillon a été caractérisé par des méthodes qui ont mis en évidence, outre l'existence des éléments de terres rares lourds (ETRs lourds) mais aussi d'autres éléments à grande valeur ajoutée. La Diffraction des Rayons X (DRX) montre que les phosphorites contenant plus de 95 % de carbonatefluorapatite et 5% de différents minéraux. La Spectrométrie de Fluorescence des rayons X (XRF) a démontré alors sans équivoque la présence d'une grande variété d'éléments chimiques importants dont les terres rares.

Des essais de flottation de l'échantillon ont été effectués par l'oléate de sodium ($C_{18}H_{33}NaO_2$) et l'acide alkylhydroxylamique (AERO 6493), à différentes concentrations. Ces expérimentations ont permis de sélectionner l'AERO 6493 à la concentration de 5.10^{-4} M comme meilleure condition de flottation.

Le résidu de minerai de phosphate, principalement composé de carbonate-fluorapatite et de quartz, a été lixivié à l'aide de trois acides inorganiques (HNO_3 , H_2SO_4 et H_3PO_4) à température ambiante.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec HNO_3 3 N. Après 24 h, il était en effet possible de récupérer près de 100 % de toutes les terres rares du résidu solide (La, Ce, Eu, Gd et Y) à l'exception de Yb pour lequel le rendement de lixiviation n'excédait pas 10 %.

L'extraction liquide/liquide a été également appliquée avec diverses concentrations d'extractants organophosphorés (TOPO et D2EHPA) dans le chloroforme à température ambiante. L'extractant TOPO à 0,3 M a permis une extraction pratiquement totale des éléments Eu, Gd, Y et Yb tandis que les deux éléments légers (La et Ce) étaient beaucoup moins extraits (38 et 55 %, respectivement). Ce même TOPO à 0,3 M a également montré excellentes sélectivités entre ETRs lourds (Y, Yb) et ETRs légers (La, Ce) et entre les ETRs moyens (Eu, Gd) et les ETRs légers avec des facteurs de séparation pouvant atteindre jusqu'à ~ 750 et 100, respectivement. Cependant, il n'a pas été possible de séparer sélectivement les ETRs lourds des ETRs moyens.

Le D2EHPA présentait des rendements d'extraction inférieurs (max. 88 % pour Yb) que le TOPO mais il s'est avéré plus efficace en termes Facteurs de séparation entre les terres rares en fonction de la concentration en D2EHPA permettant ainsi potentiellement la séparation des terres rares en trois fractions correspondant aux ETRs légers, ETRs moyens et ETRs lourds.

Dans l'ensemble, la sélectivité entre les terres rares appartenant à différentes catégories a augmenté avec la concentration de TOPO alors que l'inverse a été observé avec D2HEPA. Aucun de ces extractants organophosphorés n'a pu aboutir à une séparation satisfaisante entre les ETRs appartenant à la même catégorie (ETRs lourds, ETRs moyens ou ETRs légers).

Concernant la modification et la synthèse des matériaux membranaires, leurs caractérisations a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

Les membranes de nanofiltration présentent des caractéristiques d'hydrophilie plus importante après modification par les polyélectrolytes PDA/PEI quel que soit la composition des agents de modification. Par ailleurs, les surfaces membranaires acquièrent des charges positives dans le domaine des pH acides ou neutre couramment employés lors des applications de nanofiltration. De plus, les essais de séparation des ETR par ces membranes modifiées ont conduits à des taux de rejection très élevés dans le cas des 4 membranes modifiées après une durée d'immersion de 4h.

Pour les membranes de dialyse : La synthèse de ces nouveaux matériaux membranaires a permis d'obtenir des surfaces chargées négativement conduisant au piégeage de tous les ETRs et l'obtention d'un bon taux de récupération au détriment d'un ratio de séparation très bas.

Au final, il est essentiel de mentionner le caractère pratique de cette étude qui doit non seulement être développée pour l'examen de tous les facteurs pouvant améliorer les rendements d'extraction et de séparation, mais aussi, être dimensionné sous forme de pilote pour des applications réelles à des échelles plus grandes.