

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIÈRE
FILIERE : CHIMIE

MÉMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE PHYSIQUE

THEME

Contribution à l'étude bibliographique des terres rares

Présenté par : **NOM: LOUNICI** **PRENOM: CYLIA**

Soutenu publiquement, le / / 2020, devant le Jury composé de :

<i>Nom et Prénom</i>	<i>Grade</i>	<i>Affiliation</i>	<i>Qualité</i>
<i>Mr. ADKHIS AHMED</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Président</i>
<i>Mr. SAHMOUNE AMAR</i>	<i>Professeur</i>	<i>UMMTO</i>	<i>rapporteur</i>
<i>Mme KLALECHE/ MITICHE Lynda</i>	<i>MCA</i>	<i>UMMTO</i>	<i>Examinatrice</i>

Remerciements

Ce travail a été réalisé au département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou.

*Je tiens tout d'abord à exprimer mes remerciements à **Mr SAHMOUNE Amar**, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude pour ses conseils judicieux et pour toute l'aide qu'il m'a apportée pour la réalisation de ce travail.*

*Je remercie vivement **Mr. ADKHIS AHMED** avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.*

*Et mes remerciements les plus vifs s'adressent aussi à **Mme MITICHE/KLALECHE Lynda**, d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer mon travail.*

Je tiens remercier également tous les enseignants de département de chimie, pour leur aide pendant les années de mes études.

Enfin, je remercie ma famille et mes proches pour leur soutien et pour leurs encouragements permanents.

Dédicaces

*A l'aide de Dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie
j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je le dédie :*

*A mes parents qui ont toujours veillé sur moi,
et m'ont toujours soutenue*

A Mes frères Massinissa et Rayane

A mes sœurs Sarah et Lyna

A Lyes

Et sa famille

A ma meilleure amie Lydia

A tous mes amis ainsi qu'à tous mes camarades de master

CYLIA

ANNEXES

Figures

Figure I-1 : Répartition des terres rares dans le monde [3].....	6
Figure I-2 : Photos des principaux minéraux de terres rares exploités par l'industrie [7]...	10
Figure I-3 : coloration des oxydes de terres rares de, à partir de l'amas à gauche et en blanc dans les sens des aiguilles d'une montre, gadolinium, praséodyme, cérium, lanthane, néodyme et samarium [8].....	11
Figure I-4 : Mine de terres rares de Bayan Obo, région de Mongolie en Chine [8].....	11
Figure I-5 : Cartes des principaux gites et gisements miniers en Algérie.....	12
Figure II-1 : place des terres rares dans la classification périodique des éléments.....	15
Figure II-2 : Rayons ioniques (coordinnence 6) des ions Y^{3+} et Ln^{3+} [3].....	17
Figure II-3 : Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion libre Eu^{3+} dans le modèle de Slater [9].....	20
Figure II-4 : Différence d'énergie $\Delta E_{atom} = E[4f^x-15d \ 6s^2] - E[4f^x \ 6s^2]$ entre le configurations atomiques $4f^x \ 6s^2$ et $4f^{x-1} \ 5d6s^2$ [9].....	21
Figure II-5 : Utilisations des terres rares [17].....	25
Figure III-1: Principales étapes du traitement d'un minerai de terres rares en milieu aqueux.....	31
Figure III-2: Schéma d'extraction liquide-liquide par le procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite [7].....	34
Figure III-3 : Schéma du Procédé Molycorp pour la production du CeO_2 et d' Eu_2O_3 à partir de la bastnaésite [8].....	36

Tableaux

Tableau I-1 : Années de découverte des terres rares [2].....	5
Tableau I-2 : minéraux de terres rares et en gras ceux exploités en hydrométallurgie.....	8
Tableau I-3 : Principales mines de des terres rares dans le monde [2].....	9
Tableau II-1 : Caractéristiques physico chimiques des lanthanides.....	16
Tableau II-2 : Propriétés physiques des métaux de terres rares [6].....	18
Tableau II-3 : Propriétés et utilisations des terres rares [15].....	24
Tableau III-1 : composition des déchets d'aimants [14].....	37
Tableau III-2 : Résumé des techniques de lixiviation des aimants permanents [17].....	38
Tableau III-3 : Méthodes de recyclage des aimants, leurs avantages et inconvénients[18].....	39
Tableau III-4 : Résumé des techniques de lixiviation des batteries NiMH.....	41
Tableau III-5 : Agents utilisés pour l'extraction des terres rares par solvant.....	42
Tableau III-6 : Résines échangeuses d'ion utilisées pour la séparation des terres rares [17].....	43
Tableau III-7 : Méthodes de recyclage des batteries avec leurs avantages et inconvénients [38,39].....	44

LISTE DES ABREVIATIONS

Liste des abréviations

Ln : lanthanides

TR : Terres rares

D2EHPA : Acide di-2-ethylhexyl phosphorique

$^{2s+1}L_J$: Terme spectroscopique

APTR : les aimants permanents à terres rares

DEL : Diode Electro-Luminescente

REO : rare-earth oxides

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I

I.RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES.....	4
I.1. Introduction.....	4
I.2. Historique.....	4
I.3. Répartition des terres rares dans le monde.....	6
I.4. Abondance.....	6
I.5. Principaux minerais des terres rares.....	6
I.5.1.Minéraux et minerais.....	6
I.5.2. Exemples d'oxydes de terres rares.....	10
I.6. Production et réserve mondiales d'oxydes de terres.....	11
I. 7. Terres rares en Algérie.....	12
Références bibliographique.....	13

Chapitre II

II. PROPRIETES DES TERRES RARES.....	15
II.1. Place des terres rares dans le tableau périodique.....	15
II.1.2. Configuration électronique des terres rares.....	16
II.1.3. Rayon ionique des terres rares.....	17
II.2. Propriétés physico chimiques des terres rares.....	17
II.2.1. Propriétés physiques.....	17
II.2.2. Conductivité électrique des terres rares.....	18
II.2.3. Magnétisme des terres rare.....	19
II.2.4. Luminescence des terres rares.....	19
II.2.5. Propriétés chimiques des terres rares.....	20
II. 2.5.1. Réaction avec les halogènes.....	22
II.2.5.2. Diiodures salins.....	22
II.2.5.3. diiodures métalliques.....	22
II.2.5.4. Polymorphisme.....	22
II.3. Utilisation des terres rares dans divers équipements.....	23
II.4. Toxicité des terres rares.....	26
II.5.Conclusion.....	26
Références bibliographiques.....	27

Chapitre III

III.PROCEDES DE TRAITEMENT ET DE RECYCLAGE DES TERRES RARES.....	30
III.1. Introduction.....	30
III.2. Procédés d'extraction de terres rares à partir des minerais.....	31
III.2.1. Broyage.....	32
III.2.2. Triage.....	32
III.2.3. Prétraitement.....	32
III.2.4. Lessivage.....	33
III.2.5. Purification-concentration.....	33
III.2.6. Électroobtention sous forme métallique.....	33
III.3. Exemples des procédés d'extraction des terres rares.....	34
III.3.1. Extraction de la monazite par le procédé Rhône-Poulenc.....	34
III.3.2. Extraction de la bastnaésite (Procédé Molycorp).....	35
III.4. Procédés de recyclage des terres rares à partir d'équipement usés.....	37
III.4.1. Valorisation des terres rares contenues dans les Aimants permanents.....	37
III.4.2. Valorisation des terres rares contenues dans les Batteries Ni-HM.....	40
Références bibliographiques.....	45
CONCLUSION GENERALE.....	49

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les terres rares sont des éléments métalliques dont les propriétés physiques sont à l'origine de nombreuses innovations technologiques. On les retrouve dans les équipements comme la dépollution des véhicules hybrides, les téléphones portables, les ordinateurs, les cellules solaires, les éoliennes, les écrans plats de télévision, les ampoules à faible consommation d'énergie, et dans bien d'autres domaines industriels. Ces métaux permettent de réduire l'utilisation de métaux précieux dans ces divers équipements tout en améliorant leur performance et leur durée de vie. Cependant, leur présence dans les minerais à l'état de traces et leur utilisation intensive dans ces diverses technologies de pointe ont fait de sorte que la demande en ces métaux est en constante évolution et que, pour assurer un approvisionnement durable, il est indispensable de dynamiser leur extraction à partir des minerais et surtout promouvoir leur recyclage à partir de divers équipements usés.

Généralement, les éléments des terres rares se trouvent dans la nature sous forme de divers minéraux tels que la monazite $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$, la bastnaésite $(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)\text{F}$, la xénotime YPO_4) et dans plusieurs minerais métalliques à des concentrations très faibles. Leur obtention à des niveaux de pureté très élevés nécessite des procédures d'extraction et de purification très difficiles et se fait après plusieurs étapes de séparations sélectives et de transformations très complexes (lixiviation par des acides chlorhydrique, sulfurique ou nitrique). Les techniques d'exploitation utilisées sont, principalement, la flottation peu polluante mais peu efficace et le traitement chimique au cyanure et au mercure extrêmement polluant. Ces deux facteurs constituent l'obstacle majeur de leur exploitation. Plusieurs études sur la recherche de techniques d'extraction et de recyclage économiques et plus respectueuses de l'environnement et utilisant des agents d'extraction sélectifs et moins toxiques sont activement menées pour rendre leur exploitation plus courante.

Dans ce mémoire de master, nous présentons une étude bibliographique sur les terres rares.

Dans le premier chapitre, nous exposerons des généralités sur les terres (origine géologique, abondance, répartition dans le monde, principaux minerais).

Ensuite, dans le deuxième chapitre, nous décrirons leurs propriétés chimiques, magnétiques, électroniques et catalytiques très recherchées dans l'industrie des nouvelles technologies, nous présenterons quelques utilisations des terres rares dans les équipements modernes.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous présenterons les procédés d'extraction des terres rares et quelques travaux de recherche sur leur valorisation et leur recyclage.

Nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

I.1. Introduction

Les terres rares sont des éléments chimiques naturels qui constituent une famille d'éléments métalliques dans le tableau périodique de Mendeleïev appelés « Lanthanides ». Elles regroupent les éléments allant du Lanthane (La) au lutécium (Lu) dont le numéro atomique Z est compris entre 57 et 71 et auxquels on ajoute l'yttrium (Y) et le scandium (Sc). Il y a au total 17 terres rares. Ils ne sont pas rares sur la croûte terrestre, ils sont présents en traces et se trouvent toujours soit inclus dans la structure atomique de minéraux particuliers soit associés ensemble dans les minerais d'autres métaux. Ils possèdent des rayons ioniques et des propriétés chimiques très voisines qui rendent leur séparation et leur extraction très difficiles. Les terres rares se subdivisent en deux sous-groupes d'éléments:

- Les éléments du sous-groupe du cérium appelés terres cériques ou terres rares lourdes qui comprend le lanthane, le cérium, le praséodyme, le néodyme, le prométhium et le samarium dont le numéro atomique $Z = 57$ à 63. Ce sont les moins abondantes dans la nature.

- Les éléments du sous-groupe de l'yttrium appelés terres yttriques ou terres rares légères qui rassemble l'euprium, le gadolinium, le terbium, le dysprosium, l'holmium, l'erbium, le thulium, l'ytterbium et le lutécium dont le numéro atomique $Z = 64$ à 71. Ce sont les plus abondantes.

- L'yttrium et le scandium sont des éléments de transition qui ont le rayon ionique, la structure électronique et des propriétés chimiques si proches à celles des lanthanides qu'ils sont inclus dans la famille de ces derniers et bien que le scandium ne se rencontre pas dans les mêmes minerais des terres.

I.2. Historique

L'histoire des terres rares commence en 1787, dans le village d'Ytterby, près de Stockholm en Suède. Elles ont été découvertes vers la fin du 18^{ème} siècle et leur étude a commencé qu'au début du 19^{ème} siècle. L'yttrium était la première terre rare découverte sous forme d'un minéral oxyde noir qu'on nomma ytterbite dans les carrières du village d'Ytterby à Stockholm en Suède par le minéralogiste Karl Arrhenius en 1787. Ce nouvel oxyde est alors identifié et prendra le nom d'yttria et yttrium pour l'élément qui lui correspond [1]. Les quatre éléments ytterbium, terbium et erbium ont été aussi découverts dans le village d'ytterby. La découverte des autres terres rares a nécessité 160 ans de

recherche (1787-1947) et les chercheurs ont noté une relative différence entre les terres cériques (début de série) plus légères et les terres yttriques (fin de série) plus lourdes.

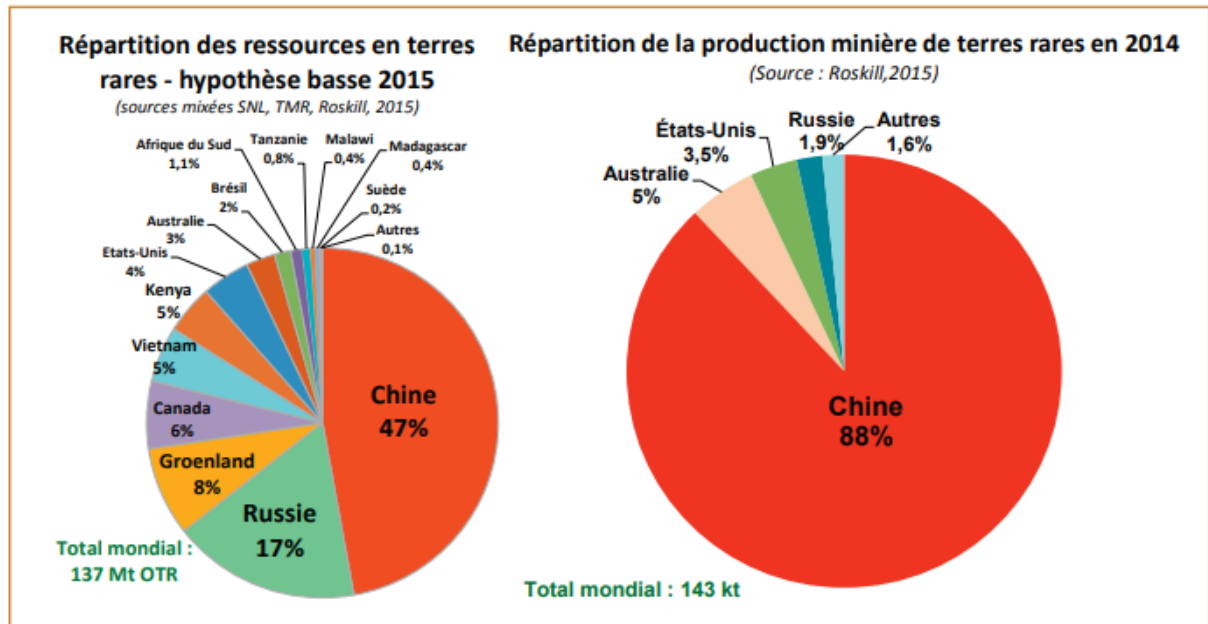
Les autres terres rares ont été découvertes progressivement, grâce à l'amélioration des procédés d'extraction. Dans le tableau I-1, nous avons rapporté les différentes terres rares, le lieu, l'auteur et l'année de leur découverte.

Elément	Année	Pays et origine du nom	Nom du chercheur
Cérium Ce	1803	Planète Cérés	Klaproth, C.G.Mosander
DysprosiumDy	1886	Du grec dysprositos, "difficile à atteindre"	Lecoq deBoisbaudran
Erbium Er	1842	Ytterby (Suède), extraction du 1 ^{er} minerai des terres rares	C.G. Mosander
Europium Eu	1890 1901	Europe	Lecoq de Boisbaudran Demarçay
Gadolinium Gd	1880	Du nom Johann Gadolin	Lecoq de Boisbaudran Marignac
Holmium Ho	1878	De la dernière syllabe de Stockholm	Delafontaine et Soret Clève
Lanthane La	1839	Du grec lanthanos<<caché>>	Mosander
Lutécium Lu	1907	De l'ancien nom de Paris	Urbain Von Welsbach
Néodyme Nd	1885	Du grec nson «nouveau» et didyme « jumeaux »	Von Welsbach
Praséodyme Pr	1885	Du grec prasios, vert, et didyme, jumeaux	Von Welsbach
Prométhium Pm	1947	Prométhée Oake Ridge USA	Marinsky Glendenin et Coryell
Samarium Sm	1879	minéral samarskite, du nom du colonel Samarski	Lecoq de Boisbaudran
Scandium Sc	1879	Scandiopoue Scandinavie	Nielson
Terbium Tb	1843	Ytterby (Suède), extraction du 1 ^{er} minerai de terres rares	Mosander
Thulium Tm	1879	Tnulé, ancien nom de la Scandinavie	Clève
Ytterbium Yb	1878	Ytterby (Suède), lieu extraction	Marignac
Yttrium Y	1794 1797	Ytterby (Suède), extraction du 1 ^{er} minerai de terres rares	Gadolia Ekeberg

Tableau I-1 :Années de découverte des terres rares [1].

I.3. Répartition des terres rares dans le monde

Les terres rares sont réparties un peu partout dans le monde. La Chine est le principal producteur de terres rares, avec 95 % de la production mondiale. Parmi les autres pays producteurs figurent l'Australie, les États-Unis, la Russie, l'Inde et la Malaisie et d'autres pays (figure I-1).



Les terres rares ne sont pas présentes qu'en Chine, mais la Chine détient quasiment le monopole sur leur exploitation.
(chiffres extraits du Panorama 2014 des terres rares – BRGM)

Figure I-1 : Répartition des terres rares dans le monde [2].

I.4. Abondance

Les terres rares ne sont pas si rares sur la croûte terrestre contrairement au nom qui leur est donné. Les lanthanides sont abondants dans la nature excepté le prométhium qui n'existe qu'à l'état de traces dans les minerais d'uranium. Les métaux de cette famille se trouvent généralement associés ensemble dans les gisements de terres rares ou bien en traces dans les minerais d'autres métaux en proportions variables d'un gisement à l'autre. Les terres rares n'existent jamais dans la nature sous la forme métallique.

I.5. Principaux minerais des terres rares

I.5.1. Minéraux et minerais

Il existe près de 250 espèces minérales contenant des terres rares dans leur formule théorique, mais un nombre d'entre elles n'existent que sous forme microscopique et en

quantités anecdotiques. Seule une vingtaine de minéraux de terres rares ont une importance économique avérée ou potentiellement significative.

Il s'agit en fait des minéraux caractéristiques des éléments des terres rares. Ils se sont tous formés à partir de masses magmatiques, et présentent souvent une cristallisation largement développée appartenant au type pegmatite. On y rencontre des minéraux riches en lanthanides légers : monazite, bastnaésite, cériite ; des minéraux riches en lanthanides lourds et en yttrium : Xénotime et Samarskite, et des minéraux contenant des proportions à peu près équivalentes de lanthanides lourds et légers : gadolinite et fergusonite [3].

Les principaux minéraux des terres rares sont répertoriés dans le **tableau I-2** [4,5].

Ils sont généralement divisés en terres rares légères (LREE) et en terres rares lourdes (HREE); ces derniers se trouvent à des concentrations relativement plus faibles dans la croûte terrestre. En raison de leurs similitudes chimiques, l'extraction des terres rares est un processus techniquement compliqué, nécessitant un traitement spécifique [6].

Minéral	Formule chimique	Concentration en (%)		
		RE ₂ O ₃	ThO ₂	UO ₂
Allanite	([REE],Ca) ₂ (Al,Fe) ₃ Si ₃ O ₁₂ (OH)	2.5-17	<3	
Ancylite	Sr[LREE](CO ₃) ₂ (OH).H ₂ O	46-53	<0.4	<0.1
Apatite	Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl,OH)	<<2*		<0.05
Bastnäsité	[LREE]CO₃(F,OH)	58-75	<2.8	<0.1
Argiles	REE adsorbées sur kaolinite/halloysite Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	<<4	<0.01	<0.00 1
Eudialyte	(Na,[REE]) ₁₅ (Ca,[REE]) ₆ (Fe,Mn) ₃ (Si,Nb) ₂ (Zr, Ti) ₃ Si ₂₄ O ₇₂ (OH,F,Cl,H ₂ O) ₆	1-10		<0.1
Euxenite	([REE],U,Th)(Nb,Ta,Ti) ₂ O ₆	16-30	<4.3	3-9
Fergusonite	[REE]NbO ₄	43-52	<8	<13.6
Gadolinite	[REE] ₂ FeBe ₂ Si ₂ O ₁₀	45-54	<0.4	
Loparite	(Na,[LREE],Ca,Sr,Th)(Ti,Nb,Ta)O ₃	28-37	1.6	0.03
Monazite	([LREE],Th,Ca)(P,Si)O₄	35-71	<20	<16
Parisite	Ca[LREE] ₂ (CO ₃) ₃ F ₂	50-59	<4	<0.3
Pyrochlore	(Ca,Na,U,[REE]) ₂ (Nb,Ta) ₂ O ₆ (OH,F)	< 22	<4	<27
Steenstrupine	Na ₁₄ [LREE] ₆ Mn ₂ Fe ₂ (Zr,Th)(PO ₄) ₇ Si ₁₂ O ₃₆ . 3(H ₂ O)	<31	<6	<1
Thorite	(Th,U,[REE])SiO ₄	<3	65-81	10-16
Uraninite	UO ₂	<1.5	<12.2	50-98
Xénotime	([HREE],Zr,U)(P,Si)O₄	54-74	<8.4	<5.8
Zircon	(Zr,[HREE],Th,U)SiO ₄	<19	0.01-0.8	0.01-4

Tableau I-2: Minéraux de terres rares et en gras ceux exploités en hydrométallurgie.REE : rare earth element ; HREE : heavy rare earth element; LREE : light rare earth element [5].

Dans le **tableau I-3**, nous avons rassemblé les principales mines de production de terres rares en indiquant les minéraux et le taux des terres rares ainsi que la composition de leurs gangues.

Pays	Mine	Production (t TR/an)	Teneur (% TR)	Minéraux de TR	Gangue
Chine	Bayan Obo	68000-107000	5,3	Bastnaésite, monazite	Dolomie, carbonates
Chine	Maoniuping	13000	2,6-3,4	Bastnaésite	Baryte, fluorite, hématite, quartz
Chine	Weishan	N/D	2,6-4,3	Bastnaésite	Baryte, calcite, quartz
Chine	Argiles ionique	26000-43000	0,04-0,26	Ions d'ETR	Argiles, quartz
Etats-Unis	MountainPass	16000	6,8	Bastnaésite	Calcite, baryte, dolomie
Australie	Mount Weld	9000	10,3	monazite	Carbonates, phosphates, Fe_xO_y
Inde	3 Dépôts alluviaux	3000	0,4-4,3	monazite	Quartz
Russie	Karnasursk	2000	1,7-2,6	Loparite	Silicates, feldspaths

Tableau I-3: Principales mines de terres rares dans le monde [6].

I.5.2. Exemples d'oxydes de terres rares

Nous montrons ici les photos des principaux minéraux les plus riches en terres rares et les plus exploités.



Bastnaésite



Monazite



Xénotime

Figure I-2 : Photos des principaux minéraux de terres rares exploités par l'industrie [7].



peggygreb/ us departement of agriculture/science photo library

Figure I-3 : Coloration des oxydes de terres rares de : à partir de l'amas au fond à gauche en blanc dans les sens des aiguilles d'une montre, gadolinium, praséodyme, cérium, lanthane, néodyme et samarium[8].

I.6. Production et réserve mondiales d'oxydes de terres

La production mondiale des oxydes de terres rares est estimée à 170 000 tonnes en 2018 dont 120 000 tonnes sont produits par la Chine. La part de la Chine sur la production mondiale sont estimées comprise entre 70 et 90 % selon les estimations. Le gisement de fer de Bayan Obo, en Mongolie intérieure, est le plus important qui contient des Terres Rares en sous-produit.



Mine de Bayan Obo, région autonome de la Mongolie intérieure : la Chine détient un quasi monopole de la production des terres rares.

Xinhua/ZUMA/REA

Figure I-4: Mine de terres rares de Bayan Obo, région de Mongolie en Chine[8].

I. 7. Terres rares en Algérie

L'Algérie disposerait dans son sous-sol de terres rares réparties à travers tout le territoire national. Elles sont présentes en traces dans des minerais d'autres métaux tels que la mine de phosphates de Djebel Onk à Tébessa [9,10].

En Algérie, à travers l'ex-Sonarem, a lancé, dans le cadre des programmes d'exploration financés par l'Etat, la recherche et la cartographie de gisements de minerais existant sur l'ensemble du territoire. Une banque de donnée géologique des minerais, y compris pour les terres rares, a été établie [11].

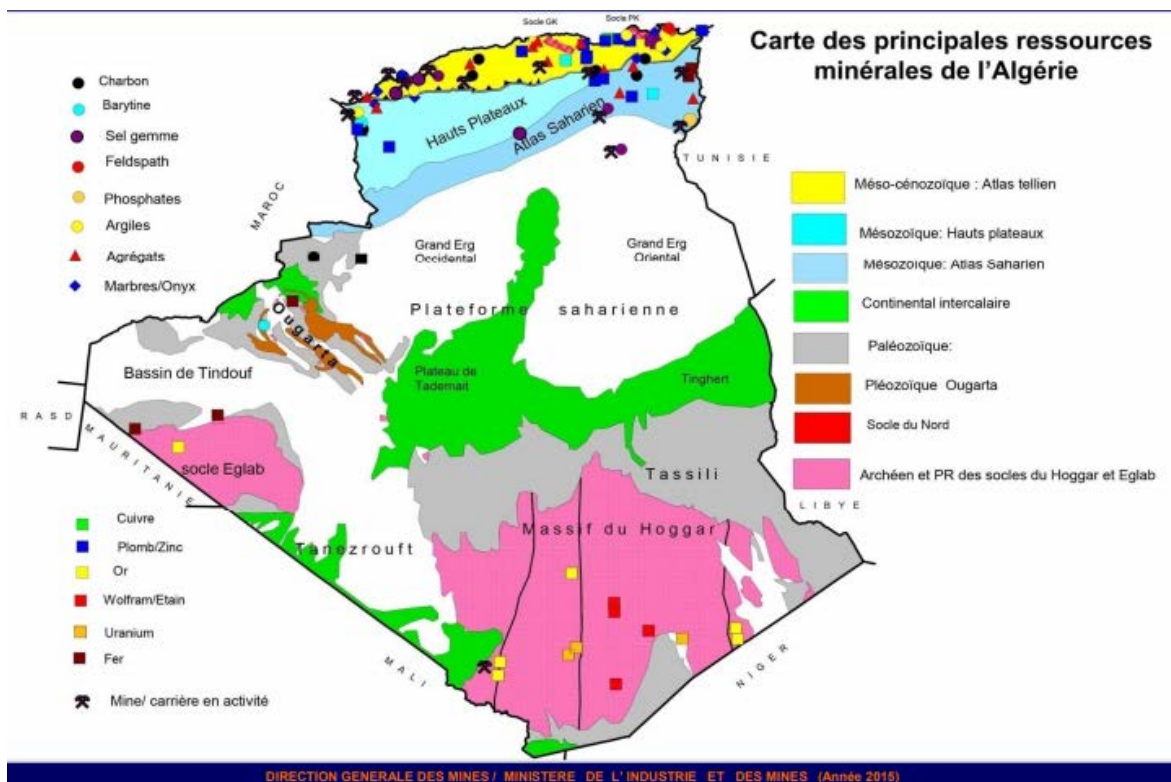


Figure I-5: Cartes des principaux gites et gisements miniers en Algérie.

Références bibliographiques

- [1]: C. Cascales, P. Maestro, P. C. Porcher, R. S. Puche, «Lanthane et lanthanides, La découverte des terres rares », Encyclopædia Universalis, (2020).
- [2]: N. Charles, « Les terres rares, Géosciences pour une terre durable, brgm », Enjeux des Géosciences, 5, (2017).
- [3]: J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, «Journal of the Chemical Society, Chemical Communications», 965-967, (1992).
- [4]: J. Tuduri , G. Lefebvre, N. Charles, Z. Nabyl, F. Gaillard et O. Pourret, « Lumière sur la géologie des terres, pourquoi tant d'attraits », 49, (2015).
- [5]: J. Tuduri, N. Charles, G. Guyonnet, J. Melleton, P. A. R. Pourret, « Potentialité de stocks géologiques de terres rares en Europe et au Groenland », BRGM, 18, (2015).
- [6]: J. F. Boulanger, « Valorisation des terres rares, Traitement de minerais, mise en solution et purification », mémoire de maîtrise en génie des matériaux de la métallurgie, 5-7, (2017).
- [7]: Contributeurs de Wikipédia, « Xénotime, Bastnaésite, Monazite », Wikipédia, Disponible à l'adresse : <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=X%C3%A9notime&oldid=152302597>. l'encyclopédie libre, (2018).
- [8]: M. Latroche, « Les terres rares, et après? », Journal du CNRS, (2019).
- [9]: M. Amara, « Journée d'étude sur: le secteur minier et le développement durable en Algérie », USTHB, (2018).
- [10]: A. Sahmoune « Analyse par la torche à plasma (ICP) de terres rares dans le minerais de phosphates de Djebel Onk de Tébessa », (2016).
- [11]: F. Benyahia, « L'Algérie dispose de 20% des réserves mondiales de "terres rares" » liberte-algerie, 28-11, (2020).

CHAPITRE II

PROPRIETES DES TERRES RARES

II. PROPRIETES DES TERRES RARES

Les terres rares représentent la famille des lanthanides (noté de façon générique Ln par la suite) constitué de quinze éléments dont le numéro atomique varie de Z=57 (lanthane) à Z=71 (lutécium). L'yttrium (Y) et le scandium (Sc) éléments de transition situés tous les deux dans un même groupe chimique du tableau périodique que le lanthane, font partie également des éléments des terres rares du fait qu'ils ont la même valence, leur rayon ionique et leur électronégativité comparables à ceux des terres rares ainsi que des propriétés chimiques très voisines [1].

II.1. Place des terres rares dans le tableau périodique

Cette famille de terres rares constituée de 15 éléments se place à la 6^{ème} période de la classification périodique **Figure II-1**. Le lanthane, premier élément de cette famille.

Le scandium et l'yttrium sont des éléments du bloc « d », le premier élément appartient à la 4^{ème} période et le deuxième à la 5^{ème} période.

Les éléments de cette famille appelés également LANTHANIDES portent le nom générique « Ln ».

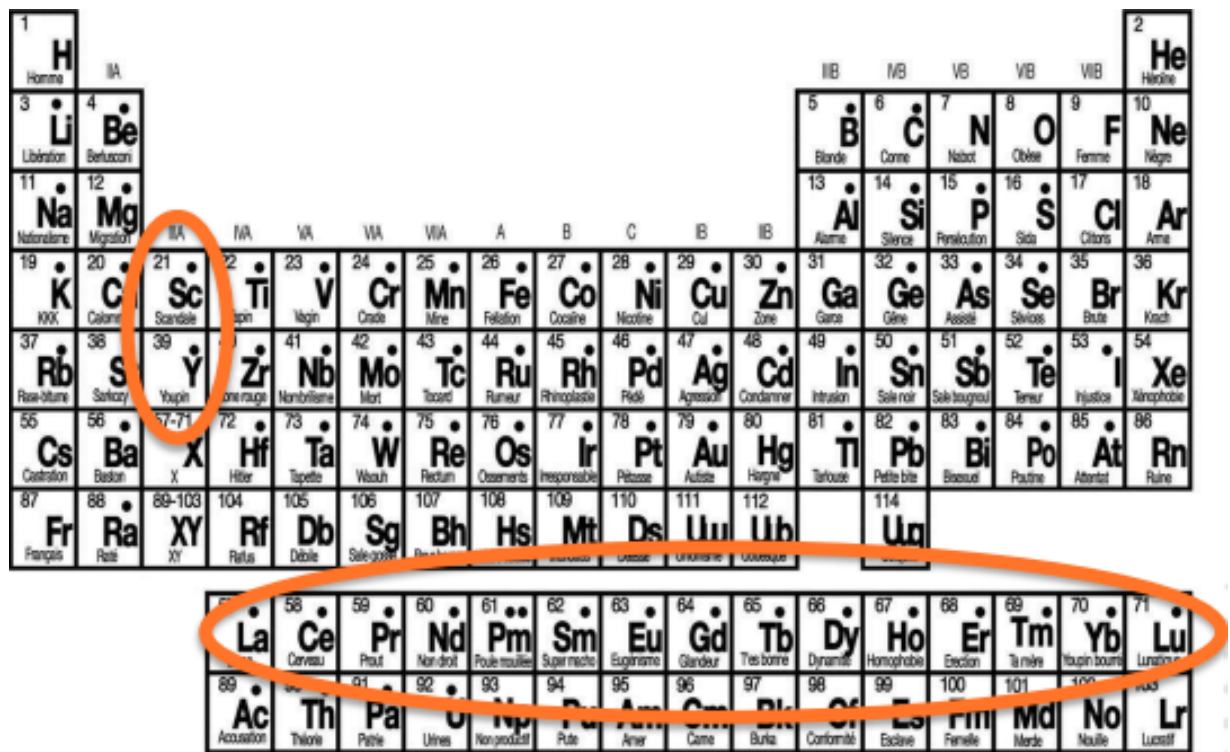
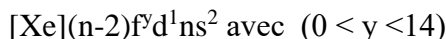


Figure II-1 : Place des terres rares dans la classification périodique des éléments

II.1.2. Configuration électronique des terres rares

Les lanthanides dont le numéro atomique Z est compris entre 57 et 71, sont caractérisés par leur sous couche électronique 4f incomplète de formule générale :



- Les orbitales « f » sont profondes, les électrons de ces orbitales n'interviennent pas dans les réactions chimiques, d'où le nom d'éléments de transition internes.

- Seuls les 03 électrons de $d^1 ns^2$ (électrons de valence) sont mobiles, ils comportent prioritairement le degré d'oxydation +III par suite de l'oxydation :



Le scandium et l'yttrium appartiennent au bloc « d », ont la configuration électronique générale $(n-1)d^x ns^2$ ($0 < x < 10$) et des structures électroniques respectives: Sc ($Z=21$) : $[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$ et Y ($Z = 39$) $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$ comparables à celle des lanthanides.

L'état d'oxydation prédominant des lanthanides est (+3), présent surtout dans les sels MX_3 qui contiennent les cations M^{3+} . Ils peuvent également exister avec de valences différentes et ils sont caractérisés par l'existence de plusieurs degrés d'oxydation.

Quelques paramètres physico chimiques (configuration électronique, degrés d'oxydation possibles, les ions caractéristiques en solution) des éléments des terres rares sont regroupés dans le **tableau II-1**

Élément	Symbole	Numéro atomique (Z)	Configuration électronique	Degré d'oxydation	Ion caractéristique en solution
Scandium	Sc	21	$[\text{Ar}] 3d^1 4s^2$	+2, +3	Sc^{3+}
Yttrium	Y	39	$[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$	+3	Y^{3+}
Lanthane	La	57	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	+3	La^{3+}
Cérium	Ce	58	$[\text{Xe}] 4f^1 5d^1 6s^2$	+3, +4	$\text{Ce}^{3+} \text{ Ce}^{4+}$
Praséodyme	Pr	59	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	+3, +4	Pr^{3+}
Néodyme	Nd	60	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	+2, +3, +4	Nd^{3+}
Prométhium	Pm	61	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	+3	Pm^{3+}
Samarium	Sm	62	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	+2, +3	Sm^{3+}
Europium	Eu	63	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	+2, +3	$\text{Eu}^{2+} \text{ Eu}^{3+}$
Gadolinium	Gd	64	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	+3	Gd^{3+}
Terbium	Tb	65	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	+3, +4	Tb^{3+}
Dysprosium	Dy	66	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	+3, +4	Dy^{3+}
Holmium	Ho	67	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	+3	Ho^{3+}
Erbium	Er	68	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	+3	Er^{3+}
Thulium	Tm	69	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	+2, +3	Tm^{3+}
Ytterbium	Yb	70	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	+2, +3	Yb^{3+}
Lutécium	Lu	71	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	Lu^{3+}

Tableau II-1 : Caractéristiques physico chimiques des lanthanides

II.1.3. Rayon ionique des terres rares

La configuration des lanthanides est $6s^2 5d^1 4f^n$ où n varie de 0 pour le lanthane à 14 pour le lutétium. L'effet d'écran d'un électron $4f$ sur un autre électron de valence est faible ce qui entraîne une contraction progressive des orbitales $5s$, $5p$ et $6s$, $6p$ vers le noyau [2].

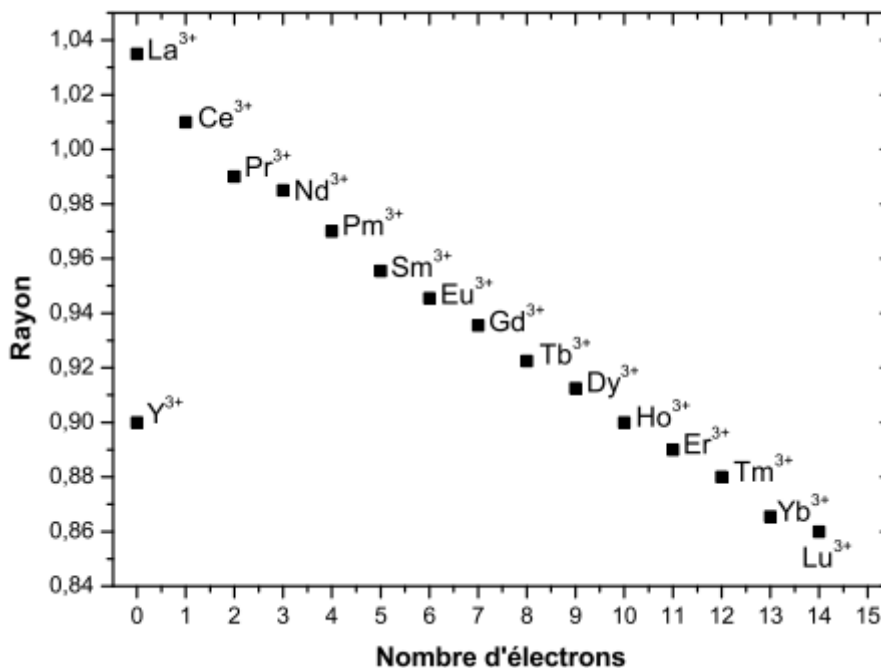


Figure II-2 : Rayons ioniques (coordonce 6) des ions Y^{3+} et Ln^{3+} [3].

II.2. Propriétés physico chimiques des terres rares

II.2.1. Propriétés physiques

A l'état pur, la majorité des terres rares ainsi que l'yttrium et le scandium sont des solides métalliques, la plupart de couleur gris-acier, à l'exception de l'euprium et de l'ytterbium qui sont de couleur jaune pâle. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont assez tendres, malléables et ductiles. Quelques propriétés physiques des métaux des terres rares sont présentées dans le tableau II-3 [4].

Elles présentent de haute conductivité thermique et électrique, et des propriétés magnétiques, sans compter celles de catalytiques et optiques [5].

II.2.2. conductivité électrique des terres rares

Les lanthanides, à l'exception de l'ytterbium (Yb), présentent une haute conductivité thermique et électrique.

Terre rare	Densité	Point de fusion	Point d'ébullition	Résistivité (25°C)
	(g/cm ³)	(°C)	(°C)	(10 ⁴ Ω cm)
Sc	2,985	1538	2730	66
Y	4,472	1502	2630	53
La	6,166	920	3470	57
Ce	6,773	793	3468	75
Pr	6,475	935	3017	68
Nd	7,003	1024	3210	64
Sm	7,536	1072	1670	92
Eu	5,245	826	1430	81
Gd	7,886	1312	2800	134
Tb	8,253	1356	2480	116
Dy	8,559	1407	2330	91
Ho	8,78	1461	2490	94
Er	9,054	1497	2420	94
Tm	9,318	1545	1720	90
Yb	6,972	824	1320	28
Lu	9,84	1652	3330	68

Tableau II-2 : Propriétés physiques des métaux de terres rares [4].

II.2.3. Magnétisme des terres rares

Le niveau fondamental d'énergie E_1 des atomes des éléments de terres rares, $^{2s+1}L_J$ est le plus souvent séparés du premier niveau excité d'énergie E_2 , grâce au couplage spin-orbite. Les propriétés magnétiques sont décrites par le moment magnétique $m_e = g [J(J+1)]^{1/2}$ exprimée en magnéton de Bohr (M.B) avec $g = 1 + J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)/[2J(J+1)]$.

Le gadolinium, élément des lanthanides avec un état fondamental $^8L_{7/2}$, présentant le spin le plus élevé des éléments de la classification périodique est utilisé en imagerie médicale pour améliorer le contraste des images dans le cadre des examens diagnostics par IRM (imagerie par résonance magnétique [6]).

Les propriétés magnétiques exceptionnelles des terres rares s'illustrent également dans le domaine des aimants permanents. Ces propriétés sont dues aux configurations électroniques. À basse température, les terres rares ont une aimantation à saturation très supérieur à celle du fer. À température ambiante, elles sont paramagnétiques ou diamagnétiques [7].

II.2.4. Luminescence des terres rares

Tous les éléments 4f sont optiquement actifs sauf le prométhium qui est radioactif. Les propriétés optiques des ions lanthanides trivalents proviennent de leur structure électronique de type : $(Kr) 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$. Les couches pleines $5s^2$ et $5p^6$ entourent la couche 4f qui sera donc une couche interne relativement abritée **figure II-3**.

Elles lui font écran par rapport aux différentes perturbations venant de l'environnement extérieur.. Lorsqu'un ion se retrouve dans un état excité, d'énergie E_2 supérieure à celle de son état fondamental E_1 , il peut retourner spontanément dans son état fondamental en émettant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$. Ce rayonnement est donc caractéristique de l'ion émetteur.

Les transitions électroniques pour les terres rares se situent entre niveaux discrets et cela se traduit par des absorptions et des émissions de lumière à caractère fortement monochromatiques. Ainsi, de nombreux niveaux d'énergies, se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Dans le domaine de l'absorption, certaines terres rares trivalentes permettent l'obtention de colorations très particulières [5,7,8].

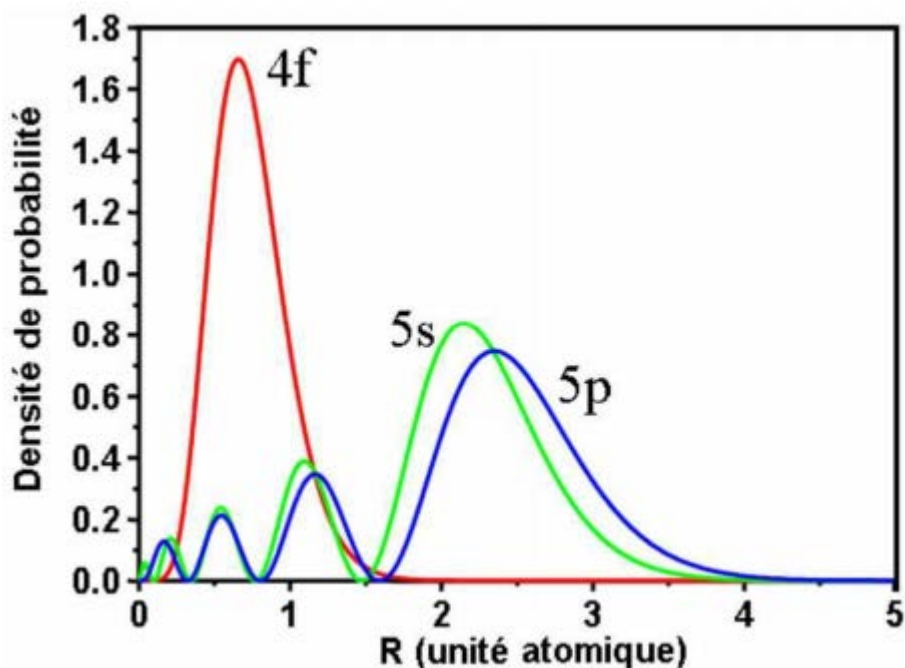


Figure II-3 : Dépendance radiale de la densité de probabilité de présence des électrons externes de l'ion libre Eu^{3+} dans le modèle de Slater [8].

II.2. 5. Propriétés chimiques des terres rares

Les propriétés chimiques des terres rares sont importantes pour de nombreux domaines d'utilisation. Les éléments des terres rares ont une faible électronégativité $\chi \approx 1,1$ eV, ce sont des métaux réducteurs très réactifs et présentent des analogies avec les métaux alcalino-terreux. Sous forme élémentaire, les terres rares ont un aspect métallique et sont assez tendres, malléables et ductiles.

Ces éléments sont chimiquement assez réactifs, surtout à des températures élevées ou lorsqu'ils sont finement divisés. Ils réagissent facilement avec l'hydrogène et les non métaux. Avec, l'oxygène, ils s'oxydent facilement et c'est la raison pour laquelle on les trouve jamais dans la nature sous forme métallique mais, généralement, sous forme des sesquioxydes Ln_2O_3 [9].

Leur structure électronique permet préférentiellement la formation d'ions trivalents Ln^{3+} de configuration électronique $[\text{Xe}] 4f^y$, avec y allant de 0 à 14. Certains lanthanides s'oxydent aussi au degré +II (Eu, Sm, etc.) ou +IV e, Pr (C, Tb). Leur existence est une conséquence du remplissage du niveau 4f suivant la règle de Hund, et tient au fait que les trois configurations électroniques correspondant aux orbitales 4f inoccupées (La), ou demi remplies par les sept électrons célibataires (Gd), ou totalement occupées par sept paires

d'électrons (Lu), ont des niveaux d'énergie inférieurs à ceux des configurations voisines, et seront donc particulièrement stables.

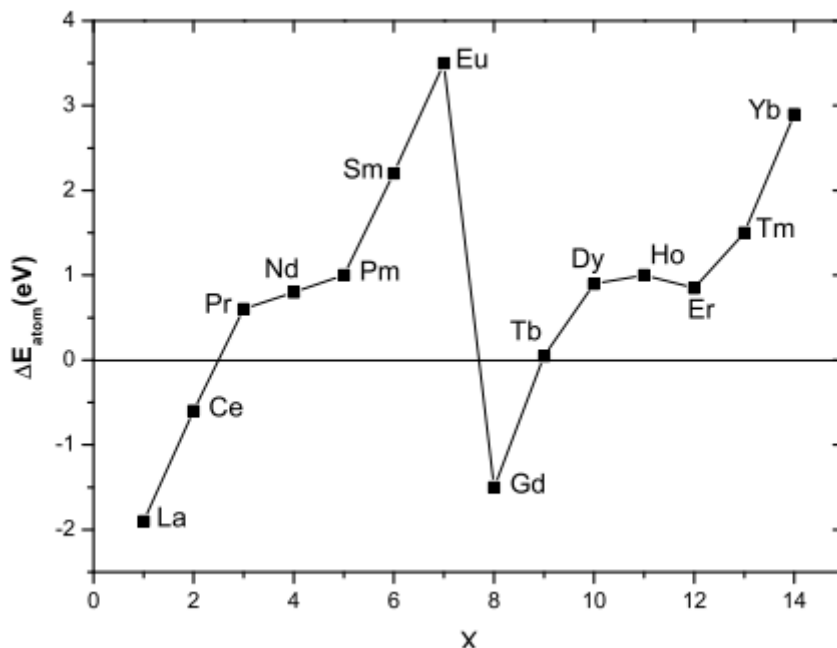


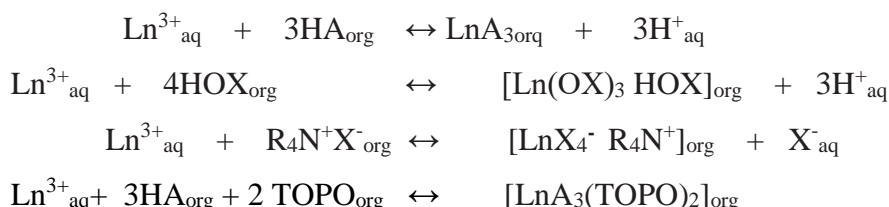
Figure II-4 : Différence d'énergie $\Delta E_{\text{Atom}} = E[4f^{x-1}5d\ 6s^2] - E[4f^x\ 6s^2]$ en les configurations atomiques $4f^x6s^2$ et $4f^{x-1}5d6s^2$ [8].

Les éléments qui, à l'état d'ions Ln^{3+} , ont des configurations électroniques immédiatement voisines de ces structures stables, vont avoir tendance à échanger un électron avec l'extérieur de façon à réaliser cette structure. Ce mécanisme explique la formation des ions Eu^{2+} et Tb^{4+} isoélectroniques de Gd^{3+} , les ions Ce^{4+} isoélectroniques de La^{3+} et Yb^{2+} isoélectroniques des ions Lu^{3+} , et par conséquent, la formation dans certaines conditions de LnO_2 et Ln_3O_4 [8].

Certains sels sont solubles en solution aqueuse (chlorures, nitrates, sulfates). Leur solubilité dépend souvent de la terre rare, en général celles de la fin de la série seront plus solubles. La « structure » des ions en solution aqueuse se présente sous la forme d'une coordination à neuf molécules d'eau, $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$, dans laquelle le contre-anion joue un rôle secondaire. La solubilité dans les solvants organiques varie avec la terre rare, ce qui fut à l'origine d'une des méthodes de séparation.

Les composés organiques possédant une ou plusieurs fonctions acide tels que l'acide di-éthylhexylphosphorique noté D_2EHPA et HA , 8-hydroxyquinoléine (HOX) ou basique (amines primaires, secondaires et tertiaires, sels d'ammonium quaternaire $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$) ou neutres (oxyde de tri-n-octotyl phosphine (TOPO) dissous dans un diluant peuvent

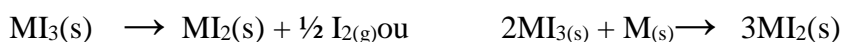
complexer et extraire, en fonction des conditions expérimentales, les éléments des terres rares à partir de milieux aqueux contenant un anion ($X^- =$ halogénures, nitrate, sulfate, perchlorate) à une phase organique sous forme de plusieurs complexes qui peuvent donner à l'élément un nombre de coordination apparent NC allant 6 à 12. Nous donnons ici comme exemple les équilibres des processus généraux et le plus courants d'extraction des ions des terres rares par les différents types d'extractants cités précédemment :



Afin de simplifier l'écriture des réactions, nous n'avons pas porté les molécules d'eau associées aux différentes espèces.

II. 2.5.1. Réaction avec les halogènes

Avec $X = \text{I}$ (iode), on peut facilement réaliser l'état d'oxydation +2, qui peut présenter des propriétés surprenantes.



La réaction de l'iode avec les lanthanides (M) aboutit à trois types de diiodures.

II.2.5.2. Diiodures salins

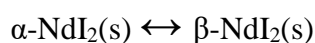
Avec $M = \text{Pm}, \text{Eu}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ et CePr , il y a formation des diiodures : $\text{PmI}_2, \text{SmI}_2, \text{EuI}_2, \text{TmI}_2, \text{YbI}_2, \text{DyI}_2$ et $\alpha\text{-NdI}_2$, ils sont salins et ioniques $[\text{M}^{2+}][\text{I}^-]^2$ et isolateurs à l'état solide.

II.2.5.3. diiodures métalliques

Il y a formation des diiodures $\text{CeI}_2, \text{PrI}_2, \text{GdI}_2, \text{LuI}_2, \beta\text{-NdI}_2$, ils sont métalliques conducteurs à l'état solide $[\text{M}^{3+}][e^-][\text{I}^-]^2$

II.2.5.4. Polymorphisme

Certains diiodures sont polymorphes et existent en phase saline et en phase métallique, l'équilibre entre les deux phases étant régi par les conditions externes de température et de pression.



II.3. Utilisation des terres rares dans divers équipements

Les propriétés spécifiques des éléments des terres rares sont nombreuses, ils sont de plus en plus utilisés dans la fabrication de divers équipements sophistiqués du quotidien et les terres rares font désormais partie des matières premières stratégiques. Elles sont utilisées dans les aimants grâce à leurs propriétés magnétiques qui permettent de fabriquer des aimants beaucoup plus petits avec une puissance équivalente voire supérieure à celle des aimants classiques constitués de ferrite [10].

Ces aimants sont notamment utilisés dans les moteurs des têtes de lecture/écriture des disques durs. Dans les téléphones portables où les éléments des terres rares ont permis de miniaturiser les composants tout en augmentant leur puissance de calcul, ce qui a permis la création de smartphones de la puissance d'un ordinateur et l'allègement des équipements (générateurs d'éoliennes off-shore, moteurs des véhicules électriques, etc.) [11].

Dans les céramiques et le verre, elles servent de simples colorants, dans les écrans de télévision et vidéo, ce sont les éléments des terres rares qui permettent l'affichage des couleurs. Les terres rares sont omniprésentes dans toutes les nouvelles technologies (pots catalytiques, radars, piles rechargeables, les fluorescents, les lampes DEL, les écrans vidéo, les disques compacts et les mémoires d'ordinateur...etc.). On les utilise également en métallurgie, en radiographie, en imagerie par résonance magnétique, en aérospatiale, dans l'éolien et le nucléaire [12].

Dans le **tableau II-3** sont regroupées les principales propriétés, utilisations et le taux de croissance annuel de la demande de chaque terre rare.

	Terres rares	Propriétés	Utilisation principales	Taux de croissance annuel de la demande (2010-2015)
Terres Rares Légères	Lanthane	Catalytique, électrique, chimique, optique	Lentilles, éclairage, raffinage, pétrole	
	Cérium	Catalytique, électrique, chimique, optique	Pots catalytique, raffinage, pétrole, alliage métalliques	
	Praséodyme	Magnétique, électrique, chimique, optique	Aimants, visières de protection	
	Néodyme	Catalytique, magnétique, électrique, optique	Aimants permanents, autocatalyseurs, raffinage, pétrole, lasers	16%
	Samarium	Magnétique	Aimants	
Terres Rares Lourdes (1)	Europium	Optique	Phosphores, piles à combustibles, absorbants de neutrons	
	Terbium	Magnétique, optique	Phosphores, aimants permanents	27%
	Dysprosium	Magnétique, optique	Aimants permanents, moteurs hybrides	16%
	Erbium	Optique	Médecine nucléaire, lasers	
	Yttrium	Optique	Phosphores rouges, lampes fluorescentes, céramiques, alliage métallique	30%
	Gadolinium	Magnétique, optique	Aimants	

Tableau II-3 : Propriétés et utilisations des terres rares [13].

Les voitures électriques et hybrides en sont particulièrement les équipements qui contiennent le plus de terres rares. Au moins une quinzaine de kilogrammes est contenu dans chaque véhicule [14] et représentent le meilleur exemple des bénéfiques applications des terres rares (figure II-5).

De tous les éléments des terres rares, les plus utilisées sont : le cérium, le lanthane et le néodyme.

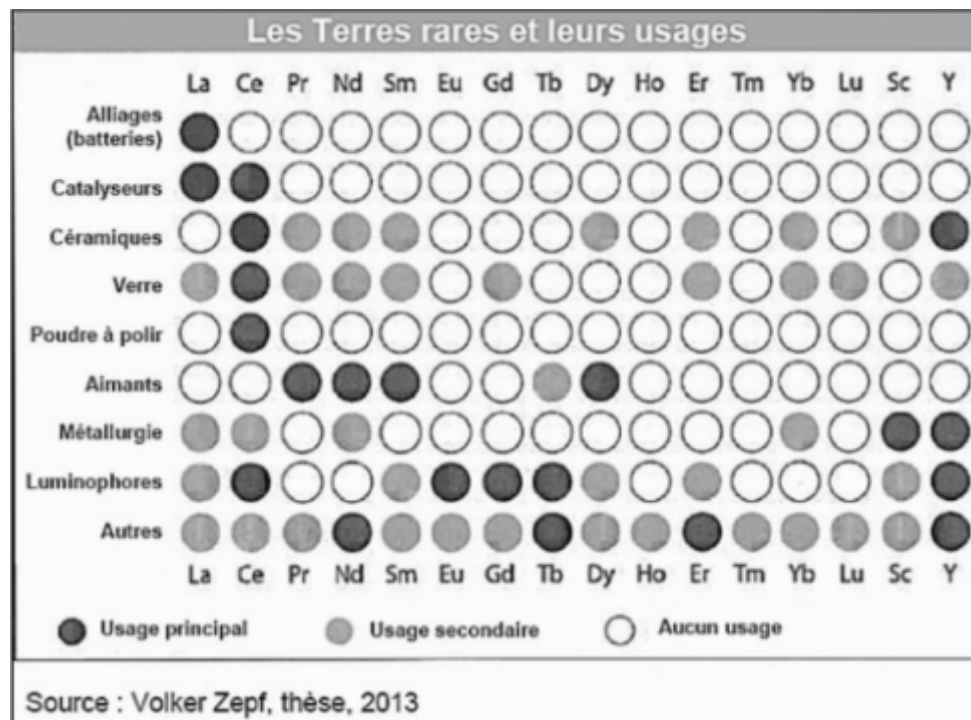
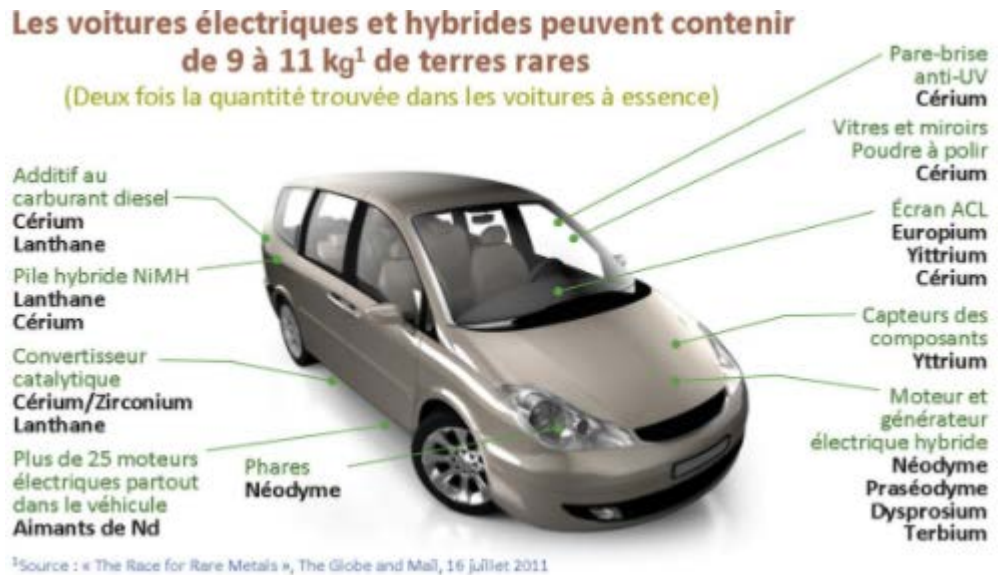


Figure II-5 : Utilisations des terres rares [15].

II.4. Toxicité des terres rares

Les terres rares sont présentes dans la plupart des équipements que nous utilisons au quotidien, dans les fertilisants agricoles puisque les engrais phosphatés en renferment de petites quantités et aussi dans les aliments pour animaux car en Chine, les aliments du bétail sont enrichis en lanthane et en cérium pour améliorer les apports en oligoéléments. Les terres rares peuvent donc être libérées dans le milieu aquatique, dans l'atmosphère par émission lors de l'utilisation de catalyseurs et dans les sols agricoles soit par l'emploi d'engrais, soit par épandage de lisier provenant d'élevages.

Une pollution des trois compartiments de l'environnement (air, sol, eau) par les terres rares est donc possible.

A part quelques études d'adsorption, d'accumulation et d'actions sur les organismes aquatiques, très peu d'études ont été menées sur leur toxicité et leur bioaccumulation qui sont jusqu'à présent mal connues et aucune norme et/ou valeur limite réglementaire concernant leur concentration dans l'environnement n'est définie à ce jour [16].

Conclusion

A la lumière de ces rappels bibliographiques, il ressort que les terres rares possèdent des propriétés électroniques exceptionnelles et sont impliquées dans de nombreux domaines d'activité et touchent particulièrement les technologies de pointe. Parmi les utilisations citées précédemment, celles des aimants permanents cristallisent toutes les attentions puisque à l'heure actuelle, il est impossible de remplacer les terres rares dans ces aimants sans perdre en qualité et en performance.

Références bibliographiques

- [1]: P. Maestro, A. Lévêque, « Terres rares », Techniques de l'Ingénieur, (1993).
- [2]: E. A. Quadrelli, « Inorganic chemistry », 4, 167-169, (2002).
- [3]: R. D. Shannon. « Acta crystallographica » section A: crystal physics, A 32 :751, (1976).
- [4]: A. Leveque, P. Maestro, « Terres rares », Techniques Ingénieur, J6630, 1, (2005).
- [5]: G. Quezel, R. ballestracci, G.Rossat-Mignod, « Journal of physics and chemistry of solid state communication », 7, 5, (1969).
- [6]: R. P. Andres, R. S. Averback, W. L. Brow, L. E. Brus, W. A. Goddard, A. Kaldor, S. G. Louie, M. Moscovits, P. S. Percy, S. J. Riley, R. W. Siegel, Y. Wand. F. Spaepen. J. Mater. Res, « Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science », 1, 4 :704, (1989).
- [7]: M.Chauchard, D.Jean, Pierre, B. Blantz, « Materialsresearch Bulletin », 24, issue10, 1303-1315, (1989).
- [8]: M. D. Nicolas, Thèse doctorat, « Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares », Thèse doctorat soutenue à l'Université Claude Bernard Lyon, (2007).
- [9]: J.lucas, P.lucas, Lemercier, A.Rollet, W.Denenport, « Rare earths », 281-318, (2015).
- [10]: G. Pitron, « La guerre des métaux rares: La face cachée de la transition énergétique et numérique », préface d'hubert, (2018).
- [11]: D. Ambroise, « Terres rares, éléments clés de la transition numérique Digital Corner », (2019).
- [12]: Roskill, «Rare Earths: Outlook to 2029», Roskill Information Services, 19e édition, Londres, Royaume-Uni, (2018).
- [13]: T. Mcling, W.Smith, R.Smith, « Energy procedia», 63, 3963-39694. (2014).
- [14]: C. Roy, J. Adam, « les terres rares : des minéraux méconnus, et pourtant si courants! », Bulletin Quebec Mines, (2016).

[15]: C. Roy, J. Adam, « Fascinantes terres rares. Que sont-elles et quoi servent-elles ? », Gouvernement du Québec, [https://mern.gouv.qc.ca/wp-content/uploads/fascinantes terres rares.pdf](https://mern.gouv.qc.ca/wp-content/uploads/fascinantes_terres_rares.pdf), (2013).

[16]: S. Kulaksız, M. Bau, «Anthropogenic dissolved and colloid/nanoparticle-bound samarium, lanthanum and gadolinium in the Rhine River and the impending destruction of the natural rare earth element distribution in rivers», Earth and Planetary Science Letters, 362, 43-50, (2013).

CHAPITRE III

Procédés de traitement et de recyclage des Terres Rares

III. Procédés de traitement et de recyclage des terres rares

III.1. Introduction

Les éléments des terres rares se trouvent généralement en mélange très complexe dans un même minerai ou associés à d'autres minéraux soit inclus dans les alliages avec d'autres métaux dans les équipements technologiques, ce qui rend très difficile leur séparation et leur obtention à un degré de pureté élevé. Le traitement de minerais consiste à obtenir un concentré de terres rares en milieu aqueux dont il faut séparer individuellement chacune des terres rares pour obtenir (ou recycler) un métal pur possédant les propriétés recherchées pour l'application industrielle souhaitée.

L'extraction, la séparation et la purification des terres rares nécessitent un traitement particulier et leur métallurgie fait appel à des chimistes de grande qualification. Les procédés utilisés sont principalement hydrométallurgiques et/ou pyrométallurgiques. Les procédés hydrométallurgiques comprennent la flottation (fondée sur les réactions hydrophobes ou hydrophiles des particules minérales par rapport à l'eau), la précipitation, l'extraction liquide-liquide, les résines échangeuses d'ions, etc. La première technique n'est généralement pas polluante, les suivantes sont polluantes car elles génèrent des rejets d'acides, de bases, de solvants, de métaux lourds ou de déchets radioactifs. La pyrométallurgie consiste à transformer le minerai ou l'alliage d'un équipement usé en le chauffant à très haute température afin d'éliminer l'oxygène présent dans les oxydes métalliques (minerai) ou pour faire fondre l'alliage afin d'obtenir les métaux à l'état liquide, ensuite on sépare aisément un métal des autres métaux car ils n'ont pas la même densité ou la même température de fusion.

Le procédé hydrométallurgique est particulièrement efficace pour traiter des minerais contenant plusieurs éléments de valeur car il est très différenciant alors que le procédé pyrométallurgique se prête bien à des minerais « riches », c'est-à-dire à forte teneur en éléments de valeur. Plusieurs procédés dont certains ont fait l'objet de brevets d'invention ont été développés et appliqués à la valorisation des minerais de terres rares par les producteurs de terres rares et dont certains sont du domaine public.

Dans ce chapitre, nous présentons le schéma des principales étapes du traitement des minerais ainsi que la description de quelques procédés utilisés pour la production de terres rares à partir de minerais et pour leur recyclage à partir d'équipements usés.

III.2. Procédés d'extraction de terres rares à partir des minerais

Le traitement des minerais de terres rares consiste en une séparation des métaux de la gangue (minéraux et/ou impuretés indésirables) et entre eux. Les principaux minéraux riches en terres rares (notées Ln) exploités sont la Bastnaesite ((Ce,La)(CO₃)F) et la monazite ((Ce,La,Nd,Th)PO), la Xénotimes (YPO₄) et dont la nature de la gangue pour un même minerai varie d'un gisement à un autre (tableau I.3.chapitre I).

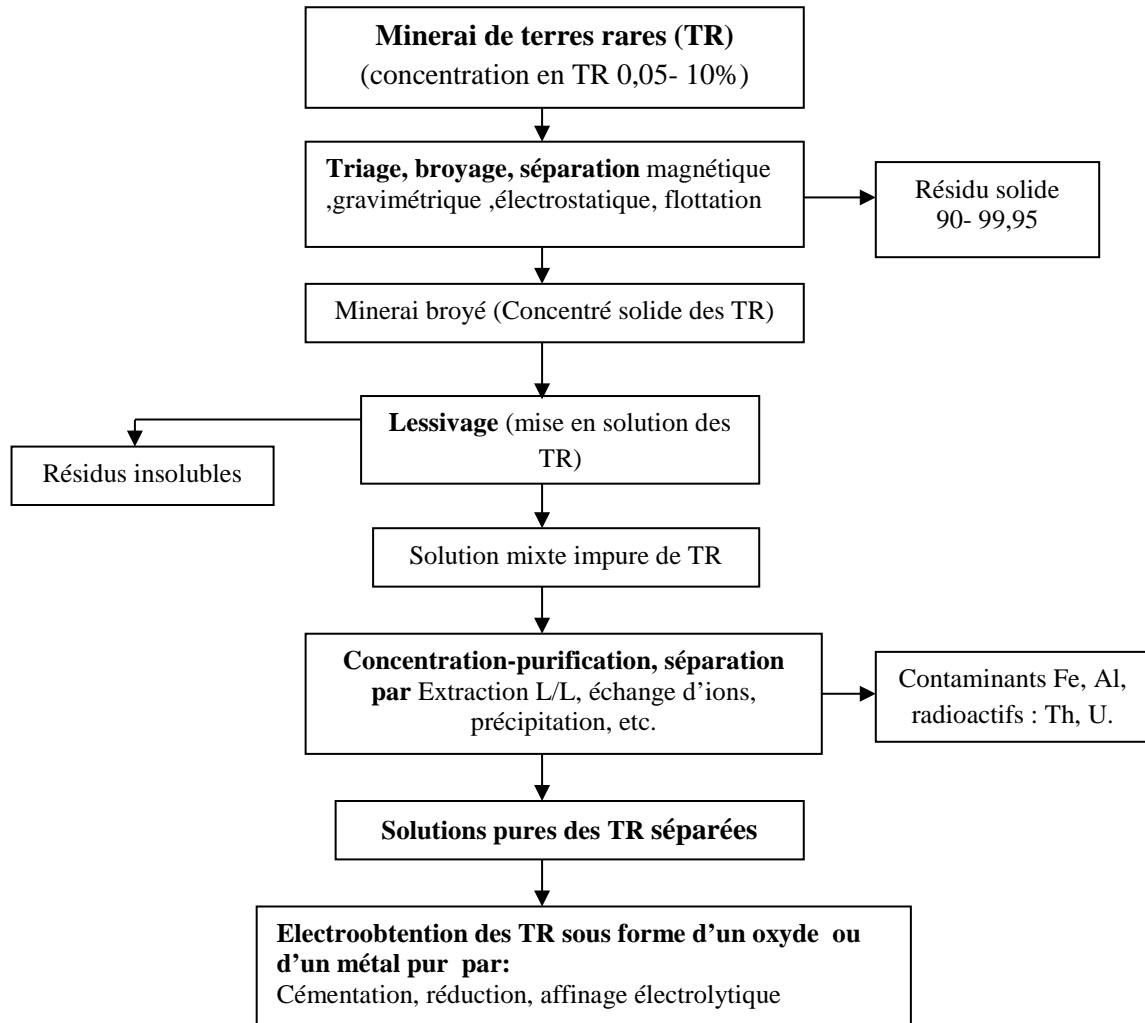


Figure III-1 : Principales étapes du traitement d'un minerai de terres rares en milieu aqueux

La valorisation des terres rares à partir du minerai se fait selon plusieurs étapes dont le broyage, le triage, le prétraitement, le lessivage la purification-concentration, l'extraction-séparation et la réduction ou la précipitation pour obtenir le métal sous forme métallique ou

d'oxyde du métal. Les traitements des différentes étapes font appel aux méthodes physico-chimiques représentées sur la **figure III-1**.

III.2.1. Broyage

Le broyage est l'étape préliminaire dans le traitement des minerais. Il consiste à diviser le minerai de façon à réduire la taille des grains (granulométrie) et les libérer de la phase minérale. On augmente ainsi sa surface spécifique et sa réactivité. Pour les minerais de terres rares, les dimensions des particules sont fines et leurs dimensions sont variables et peuvent aller de 80 à 5000 μm selon la nature du minéral des terres rares et le site du gisement [1].

III.2.2. Triage

Le triage est une opération qui consiste à séparer les terres rares du minerai préalablement broyé des autres espèces présentes en jouant sur leurs différences de propriétés interfaciales (mouillabilité) ou physiques (densité, propriétés magnétiques, électrostatiques, thermiques, radioactives ; etc.). La flottation est la seule méthode qui met en jeu des propriétés inter faciales et qui convient le mieux dans cette étape de traitement de minerais. Le triage permet d'obtenir un concentré de minerai du métal ou du mélange de métaux recherchés [2].

III.2.3. Prétraitement

Les prétraitements sont appliqués aux concentrés de minerais dans le but de rendre l'étape de lessivage plus facile (passage des métaux en solution facilité) et sélective (séparation avec les impuretés qui restent insolubles). Ils consistent soit en un grillage oxydant des sulfures en oxydes ou en sulfates ou bien en un grillage réducteur avec formation de mattes de nickel par exemple. La fusion alcaline est également appliquée pour les minerais réfractaires.

Ces méthodes physique de concentration (la séparation magnétique, gravimétrique, électrostatique et par la flottation) sont utilisées pour obtenir un concentré de minerai riche en terres rares. Elles permettent en plus de réduire la quantité de réactifs (acides et bases) nécessaires au lessivage du concentré de minerai de terres rares et de diminuer la teneur en impuretés dans la solution car elles restent insolubles.

III.2.4. Lessivage

L'étape de lessivage ou lixiviation des minerais est la première opération du traitement hydrométallurgique. La mise en solution des métaux à extraire se fait par des réactifs de lixiviation ou d'attaque dont le choix dépend de la composition du minerai à dissoudre (oxyde, sulfure ; métal etc., de la nature) et de la teneur des impuretés présentes. Le lessivage ou lixiviation des minerais se fait généralement avec les acides H_2SO_4 , HCl ou HNO_3 . Par ailleurs, dans certains cas, les solutions de lessivage obtenues sont diluées à cause de la présence de différents minéraux de terres rares dans un même minerai, ce qui rend leur concentration difficile par l'application d'une seule méthode physique de concentration. Des critères économiques (coût, valeur des sous-produits) et technologiques (caractère corrosifs et recyclage des réactifs) sont également à prendre en considération.

III.2.5. Purification-concentration

Les solutions des terres rares issues du lessivage peuvent être trop diluées et nécessiter donc une concentration préalable. Elles contiennent aussi et souvent de nombreuses impuretés qu'il faut éliminer pour valoriser les terres rares. Les méthodes de purification-concentration utilisées sont les techniques d'extraction par solvant, l'échange d'ions pour leur récupération en milieu aqueux sous forme d'ions. Ces deux techniques sont très sélectives et permettent, en général, d'isoler un sel métallique de la plupart des impuretés qui l'accompagnent. Cette étape de purification-concentration sur la solution de lessivage permet d'obtenir une solution pure de terres rares. L'élimination des contaminants (Fer et Thorium) s'obtient par précipitation avec une base sous la forme d'hydroxydes de fer et de thorium à un pH de 4 tout en maintenant les terres rares en solution puisque ces dernières précipitent sous forme d'hydroxydes à pH plus élevé [3,4].

III.2.6. Électroobtention sous forme métallique

La récupération des métaux de terres rares sous forme métallique à partir de la solution pure de chaque terre rare se fait, selon la terre rare considérée, soit par la cémentation, soit par réduction par gaz, soit par électrolyse.

III.3. EXEMPLES DE PROCÉDES D'EXTRACTION DES TERRES RARES

Plusieurs procédés sont mis en œuvre pour extraire les terres rares.

III.3.1. Extraction de la monazite par le procédé Rhône-Poulenc

Rhône-Poulenc est une société française spécialisée dans le traitement de minerais de terres rares tels que la monazite et dont l'usine est située dans le ville de la Rochelle au sud-ouest de la France. Cette société produit toutes les terres rares à un degré de pureté avoisinant les 99,99 % par la technique d'extraction par solvant selon le procédé Solvay. Le traitement consiste en une précipitation des terres rares sous forme d'hydroxyde par la soude caustique de la monazite puis par une solubilisation des hydroxydes en milieu acide nitrique avec régénération de la soude caustique en excès. La séparation des terres rares des impuretés du minerai et notamment des éléments radioactifs thorium, uranium, radium est réalisée en milieu nitrate en utilisant des extractants organophosphorés neutres et acides, des amines et des acides carboxyliques [5,6].

Le schéma du principe des séparations est donné sur la (Figure III-2).

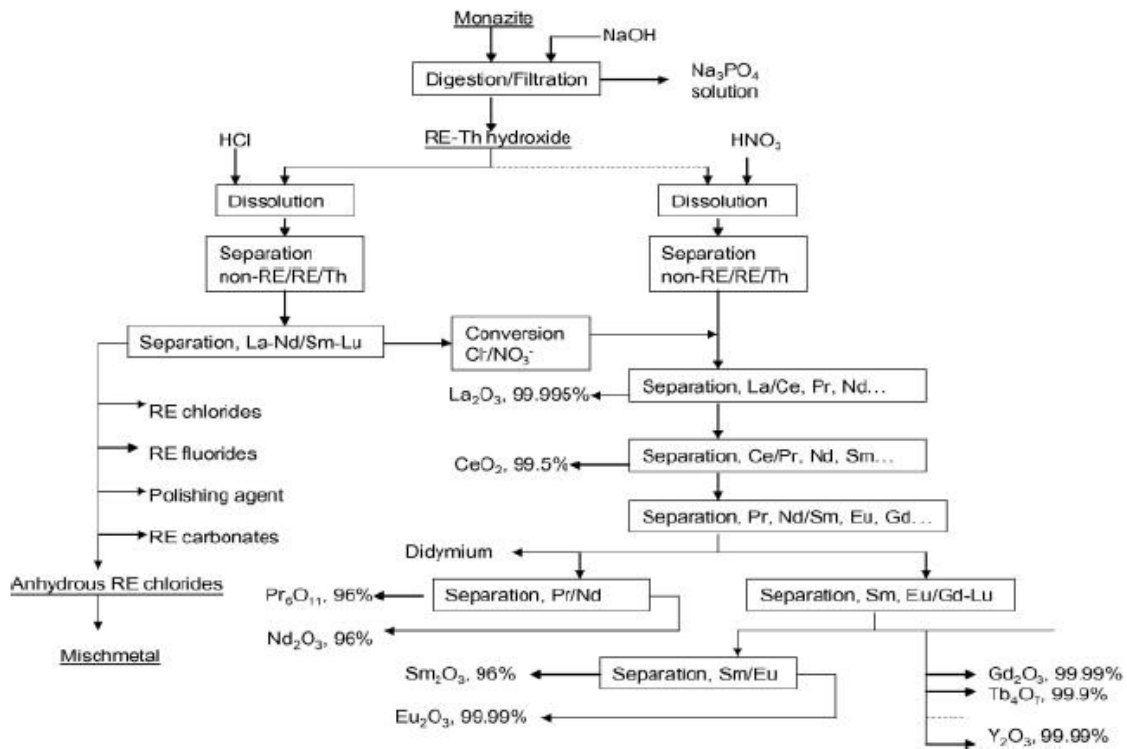


Figure III-2: Schéma d'extraction liquide-liquide par le procédé Rhône-Poulenc de traitement de la monazite [7].

Ce procédé est considéré comme l'un des procédés couramment utilisés par les industriels pour produire des terres rares de haute pureté à partir des minerais la monazite, la bastnaésite et la xénotime. Cette flexibilité du procédé s'explique par la possibilité d'utilisation d'un grand nombre d'extractants tels que les acides carboxyliques comme l'acide versatique⁹¹¹, les amines comme le nitrate de trioctylmonométhylammonium (Aliquat 336), le tri-n-octylamine (Alamine 336 ou Alamine 308) et les organophosphorés neutres. Le tributylphosphate (TBP) est l'extractant industriel le plus utilisé parmi les extractants organophosphorés neutres dans le procédé Rhône-Poulenc [8,9].

III.3.2. Extraction de la bastnaésite (Procédé Molycorp)

L'extraction de la bastnaésite se fait généralement selon le procédé du Molycorp développé par la société Molycorp qui exploite en Californie un important gisement de bastnaésite. Le procédé permet de produire de terres rares non ou peu séparées, de concentrés de cérium d'utilisation immédiate et d'euprium très pur. Après calcination à 650°C pendant 3 h environ du minerai (oxydation du cérium en CeO₂). Ce procédé d'extraction permet de produire un concentré d'euprium Eu₂O₃ à partir duquel on prépare l'euprium est extrait par le D2EHPA figure III-4. Depuis le début des années 80, cette société réalise des extractions et des séparations de samarium et de gadolinium à partir des oxydes Sm₂O₃ et Gd₂O₃[5].

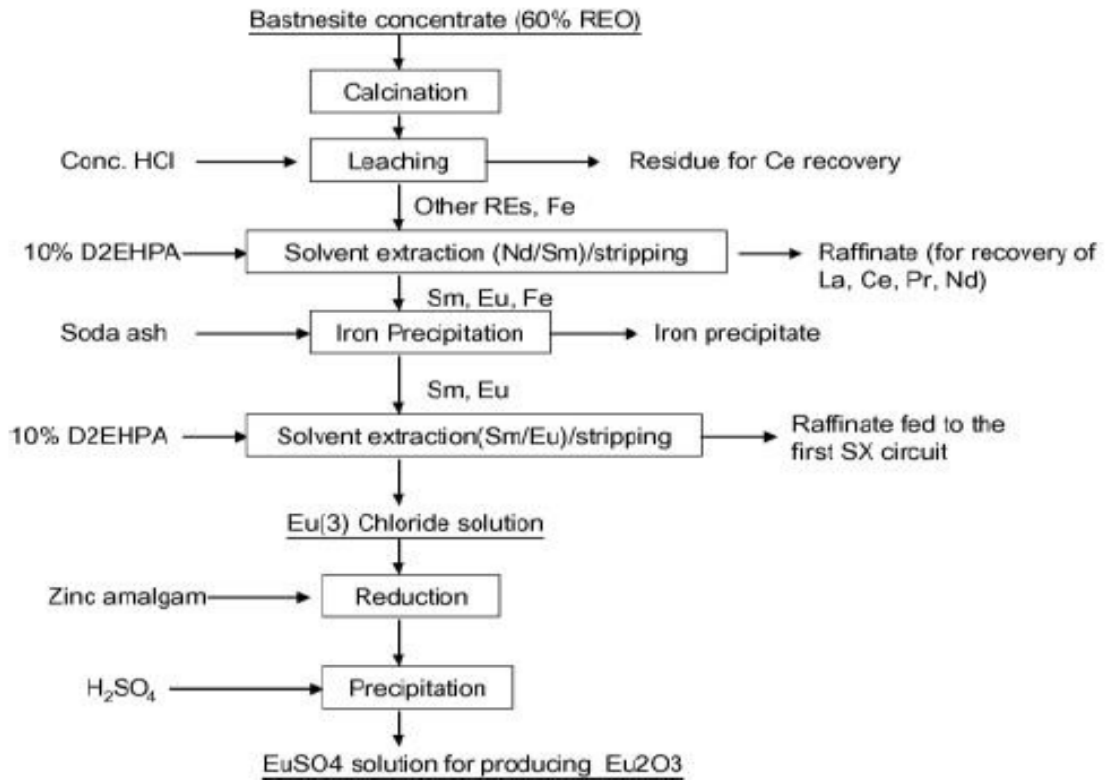


Figure III-3 :schéma du Procédé Molycorp pour la production du CeO₂ et d'Eu₂O₃ à partir de la bastnaésite[8]

Les extractants utilisés sont l'acide dicyclohexylphosphinique(DCHPA) [8], le Cyanex 272 (acide2,4,4-triméthylpentylphosphinique) [8], le Cyanex 301 (acide 2,4,4-triméthylpentylthiophosphinique), le Cyanex302 (acide2,4,4-triméthylpentylphosphinique) [8,9].

les acides versatiques 911 et 10 [10], l'acide bis (2-éthylhexyl)phosphorique (HDEHP ou D₂EHPA) et l'acide 2-éthylhexyl phosphonique mono-2-éthylhexyl (HEHEHP ou EHEHPA) [10].

Le D₂EHPA est l'extractant le plus utilisé dans le procédé Molycorp. Dans les diluants non polaires tels que le xylène ou le kérosène, le D₂EHPA forme un dimère par la formation de liaisons hydrogènes.

III.4. Procédés de recyclage des terres rares à partir d'équipement usés

Nous présentons dans cette partie deux exemples de recyclage des terres rares à partir d'aimants permanents et de batteries NiHM.

III.4.1. Valorisation des terres rares contenues dans les Aimants permanents

On distingue deux types d'aimants permanents à base de terres rares (APTR) divisés en deux catégories distinctes: les aimants néodyme-fer-bore (NdFeB) et les aimants samarium-cobalt (SmCo).

Ces aimants sont constitués d'une phase matricielle $Nd_2Fe_{14}B$, entourée d'une phase limite de grains riches en néodyme, avec de petits mélanges de praséodyme, de gadolinium, de terbium et surtout de dysprosium, ainsi que d'autres éléments tels que le cobalt, le vanadium, le titane, le zirconium, le molybdène ou le niobium [11].

Les aimants NdFeB ont été fabriqués pour la première fois en 1987 [12]. Leur marché s'est développé et représente actuellement 95% du marché des APTR [13].

La composition des déchets d'aimants [14] est listée dans le tableau III-1 suivants:

Éléments	Nd	Dy	Pr	Fe	B	Co	C	N	Autres
% en poids	23-25	3.5-5	0.05-5	62-69	1	0-10	0-0.14	0-0.1	1-2

Autres : Gd ; Tb ; Ti ; V ; Zr ; Mo ; Nb ; Cu ; A ; Ga ; Si.

Tableau III-1 : composition des déchets d'aimants [14].

La mise en solution des déchets d'aimants permanents se fait par plusieurs solutions de lixiviation présentées dans le tableau III-2.

Solution de lixiviation	Description
HCl	La lixiviation sélective du néodyme à partir de l'aimant Nd-Fe-B est réalisée en utilisant une solution de HCl 0,02 mol L ⁻¹ dans un autoclave à 180 °C. Le pourcentage de Néodyme lixivié est de 80 %. Un aimant Nd-Fe-B revêtu de Ni sont également traités avec une solution aqueuse contenant du HCl 3M et de l'acide oxalique 0,2 N. 99 % du Nd présent est récupéré sous forme d'oxalate de néodyme [15].
H₂SO₄	Un procédé de séparation de néodyme de l'aimant Nd-Fe-B a été développé. Il consiste en la lixiviation de 1 kg de ferraille magnétique dans 10 L de H ₂ SO ₄ 2M. 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 NdF ₃ [16].

Tableau III-2 : Résumé des techniques de lixiviation des aimants permanents [17].

Les méthodes de recyclage appliquées aux aimants permanents à base de terres rares ainsi que leurs principaux avantages et inconvénients sont récapitulées dans le tableau III-3.

Méthode	Avantages	Inconvénients
1) Extraction en phase gazeuse	Applicable pour tous types d'aimants et de compositions Pas de rejet de solvant	Large consommation de gaz chlorés Faible durée de vie des installations (corrosion sévère) Toxicité importante
2) Décrépitation à l'hydrogène	Peu énergivore comparée aux voies 3) et 4) pas de déchets générés convient très bien aux aimants des disques durs (faible évolution de composition)	Non applicable aux déchets broyés d'aimants (fortes variations de compositions) Non applicable aux aimants oxydés
3) Procédés hydrométallurgiques	Application aux déchets broyés, aux variations de compositions et d'oxydation Procédés similaires à ceux de l'extraction minière de TR Séparation des TR entre elles	Nombreuses étapes nécessaires pour la recréation d'un aimant Consommation d'énergie et de produits chimiques importante Génération de déchets liquides
4) Procédés pyrométallurgiques	Applicables à tous types d'aimants et de compositions Pas de rejet de solvant Moins d'étapes de procédés que pour la voie 3) Obtention directe d'un alliage de TR sous forme métallique	Consommation intense d'énergie Non applicables aux aimants oxydés Grandes quantités de déchets solides en fin de procédés électrolytiques
5) Réutilisation directe	Économique. Pas de déchets générés, pas de produits chimiques	Seulement applicable aux aimants gros et facilement accessibles Quantités faibles en décharge

Tableau III-3 : Méthodes de recyclage des aimants, leurs avantages et inconvénients [18].

III.4.2. Valorisation des terres rares contenues dans les Batteries Ni-HM

De nombreux produits électroniques sont alimentés par des batteries rechargeables. L'un des types de batteries rechargeables le plus efficace est la batterie Ni-MH.

Les batteries Ni-MH sont composées d'une cathode en hydroxyde de nickel et d'une anode d'insertion, généralement utilisées pour des véhicules hybrides électriques, elles sont plus cher que le Ni-Cd et pourtant les batteries Ni-Cd sont remplacé par Ni-MH en raison de leurs avantages technologiques et environnementaux et offre une densité massique plus importante.. Le cadmium hautement toxique a été remplacé par un mélange de terres rares qui est un alliage appelé mischmétal constitué de lanthane, de cérium, de praséodyme et de néodyme beaucoup moins nocifs [19].

La mise en solution des déchets des batteries Ni-MH se fait par plusieurs solutions de lixiviation présentées dans le tableau III-4.

Solution de lixiviation	Description
HCl	<p>La lixiviation des déchets de NiMH avec différents acides minéraux a été étudiée pour dissoudre les terres rares. HCl 4 M s'est avéré être le meilleur acide pour la dissolution des terres rares qui sont en outre précipitées sous forme de phosphates par addition d'acide phosphorique[16].</p> <p>Une lixiviation des métaux de batteries NiMH effectuée à 95 °C permet de récupérer 99 % des terres rares dans une solution de HCl 4M. Les métaux de terres rares sont ensuite extraits en utilisant du D2EHPA à pH 2,5[20].</p>
H₂SO₄	<p>Une méthode d'extraction et de séparation basée sur la lixiviation des batteries NiMH avec du H₂SO₄ 3 M à 95 °C est développée. Environ 94,8 % des TR sont séparées des autres métaux à une température relativement élevée. Les 5,2 % restants de terres rares sont complètement séparés par solvant avec 20 % de P₂O₄[21].</p> <p>Une séparation sélective des TR est effectuée par précipitation du sulfate double de TR sodique. Une lixiviation en utilisant de l'H₂SO₄ 2 M à 20 °C est réalisée. Cette lixiviation permet de récupérer environ 80 % des TR contenues dans les batteries NiMH usées [22].</p>

Tableau III-4 : Résumé des techniques de lixiviation des batteries NiMH.

Le tableau III-5 résume les principaux agents d'extraction utilisés pour extraire les terres rares.

Extractant	Nom	Application	Référence
Aliquat 336	Chlorure tri-octylmethylammonium	Tous les lanthanides sauf Ce, en solution de chlorure	[23,24]
D ₂ EHPA	Acide di-2-ethylhexyl phosphorique	TR phosphorique, en solution sulfate	[25,26,27]
Cyanex 272	Acide di-2,4,4,-trimethylpentyl phosphorique	TR trivalents en solution de nitrate	[20,21]
TBP	Tri-n-butyl phosphate	Tous les lanthanides, en solution de nitrate	[28 ;29]
Kelex 100	7-(4-Ethyl-1methyloctyl)-8-hydroxyquinoline	La, Ce, Nd, Pr en solution de nitrate ou chlorure	[30]
PC 88A	Acide 2-Ethylhexyl phosphonique mono 2-ethylhexyl ester	Dy et Tb en solution de chlorure	[31,32]

Tableau III-5 : Agents utilisés pour l'extraction des terres rares par solvant.

Dans le tableau III-6 sont résumés les différents types de résines échangeuses d'ions appliqués à l'extraction et la séparation de terres rares.

Résines	Caractéristiques principales	Référence
Tulsion CH-96 et T-PAR	Extraction en phase solide des TR lourdes comme Tb, Dy, Ho, Y, Er, Yb et Lu en utilisant de l'acide phosphorique.	[33]
IR-120P	Récupération de Y et des terres rares à l'aide d'une électroélution d'une résine polymérique échangeuse de cations IR-120P en milieu chlorure.	[34]
Methylimidazolium	Extraction échangeuse d'anions utilisée pour l'adsorption de Ce (IV) à partir du milieu d'acide nitrique en le réduisant en Ce (III).	[35]
Tulsion CH-93	Extraction solide-liquide de Gd en milieu acide phosphorique à l'aide d'une résine d'acide minophosphonique, Tulsion CH-93	[36]
Amberlite XAD-4	La pré-concentration et la séparation de La (III), Nd (III) et Sm (III) dans une solution synthétique sont réalisées en utilisant de l'Amberlite XAD-4 avec de l'éther dibenzo 18-couronne-6. Les éléments de terres rares absorbés sont élués par une solution HCl à 2M.	[37]

Tableau III-6 : Résines échangeuses d'ion utilisées pour la séparation des terres rares [17].

Le tableau III-7 ci-dessous sont résumés les avantages et les inconvénients des différentes familles de méthodes de traitement :

Méthodes	Avantages	Inconvénients
Valorisation directe (Echelle pilote industriel)	pas d'altération de la composition matière	Forte consommation d'énergie Risques d'explosions, incendies Très sensible aux flux entrants Traitement des poussières
Hydrométallurgie (Echelle industrielle)	Faible consommation d'énergie Faible émissions (poussières/gaz) Bon rendement de recyclage Qualité des fractions récupérées	Complexité des procédés Gestion des effluents Très sensibles aux flux entrants
Pyro-métallurgie (Echelle industrielle)	Simplicité des procédés Tolérance des procédés Hétérogénéité du flux entrant	Pas de valorisation du lithium Pas de récupération des fractions organiques Forte consommation d'énergie Gestion des émissions

Tableau III-7 : Méthodes de recyclage des batteries avec leurs avantages et inconvénients [38,39].

Références bibliographiques

- [1]: Li, L. Z., et Yang, X. « China's Rare Earth Ore Deposits and Beneficiation », . ERES2014: 1ère conférence européenne sur les terres rares, 26-36, (2014).
- [2]: M. Fouletier, J.B. Mathieu, P. Noual. «Les applications de l'électrochimie à l'hydrométallurgie », édition Pluralis, (1980).
- [3]: Keven Turgeon. « Séparation des éléments de terres rares par extraction par solvant : Estimation des constantes d'équilibre d'extraction pour la simulation du procédé », Maîtrise ES.sciences, Université de Laval, (2018).
- [4]: G.K. Schweitzer, L.L. Pesterfield, «The aqueous chemistry of the elements» Oxford University Press, (2010).
- [5]: A. Lévêque, P. Maestro, «Terres rares », Éditions Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, 1, J6 630, (2005).
- [6]: H.W. Harrah. «Rare earth concentration at Molybdenum Corporation of America » DecoTrefoil USA), 9, (1967).
- [7]: F. Xie, T. Zhang, D. Dreisinger, F. Doyle, «Minerals Engineering, A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions », 56, 10-28, (2014).
- [8]: K. H. Hsu, C. H. Huang, T.C. King, P.K. Li, «Society of Chemical Industry, London. Separation of praseodymium and neodymium in high purity (99.9%) by counter-current exchange extraction and its mechanism in proceedings of International Solvent Extraction Conference'80 », Liege, Belgium, 6-12, 2, 80-82, (1980).
- [9]: N. K. Batchu, H. S. Jeon, M.S. Lee, « Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Solvent extraction of praseodymium(III) from chloride solutions by a mixture of Cyanex 301 and LIX 63 », 26, 286-290, (2015).
- [10]: C. G Brown, LG Sherrington, J. Chem. Tech. « Biotechnol, Solvent Extraction Used in Industrial Separation of Rare Earths », 29, 193-209, (1978).
- [11]: J. J. Croat, J. F. Herbst, R. W. Lee, et F. E. Pinkerton, « High-energy product Nd-Fe-B permanent magnets », Appl. Phys. Lett., 44, 1, 148-149, (1984).

- [12]: J. Croat, J. J. High, « Energy Product Rare Earth-Iron Magnet Alloys », Brevet 4, 851,058, 25 juillet (1989).
- [13]: T. E. Graedel X. Du, « Global rare earth-in-use stocks in NdFeB permanent magnets», J. Ind. Ecol. **15**, 836–843, (2011).
- [14]: Y. Matsuura, N. Sagawa, S. Fujimura, « Process for Producing Permanent Magnet Materials». Brevet 4,597,938, 1 juillet (1986).
- [15]: T. Itakura, R. Sasai, et H. Itoh, « Resource recovery from Nd–Fe–B sintered magnet by hydrothermal treatment », J. Alloys Compd., 408,1382–1385. (2006).
- [16]: J. W. Lyman et G. R. Palmer, « Hydrometallurgical treatment of nickel-metal hydride battery electrodes », Minerals, Metals and Materials Society, Warrendale, PA (United States), (1995).
- [17]: M. K. Jha, A. Kumari, R. Panda, J. R. Kumar, K. Yoo, et J. Y. Lee, « Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals », Hydrometallurgy, 161, 77-101, (2016).
- [18]: Binnemans, K. J. Clean. «Recycling of rare earths: a critical review ». J. Clean. Prod, 51, 1–22, (2013).
- [19]: V. Prakash, Z.H.I.S., J. Sietsma, Y. Yang, « Electrochemical recovery of rare earth elements from magnet scraps» - a theoretical analysis ERES, 1ère Conférence européenne sur les terres rares | Milos | 04-07 septembre (2014).
- [20]: N. Tzanetakis, K. Scott, « Recycling of nickel–metal hydride batteries», I: Dissolution and solvent extraction of metals, J. Chem. Technol. Biotechnol, 79, 9, 919–926, (2004).
- [21]: L. Li, S. Xu, Z. Ju, et F. Wu, « Recovery of Ni, Co and rare earths from spent Ni–metal hydride batteries and preparation of spherical Ni (OH)₂ », Hydrometallurgy, 100, 1-2, 41-46, (2009).
- [22]: L.Pietrelli, B. Bellomo, D. Fontana, et M. R. Montereali, « Rare earth recovery from NiMH spent batteries », Hydrometallurgy, 66, 1, 135–139, (2002).
- [23]: L. Gaines, «The future of automotive lithium-ion battery recycling », Charting a sustainable course, November (2014).

[24]: X. Sun, B. Peng, Y. Ji, J. Chen, et 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, 1, 61–68, (2008).

[25]: A. Geist, W. Nitsch, et J.-I. Kim, « On the kinetics of rare-earth extraction into D₂EHPA », *Chem. Eng. Sci.*, 54, 12, 1903–1907, (1999).

[26]: K. Ohto, M. Yano, K. Inoue, T. Yamamoto, M. Goto, F. Nakashio, S. Shinkai, T. Nagasaki, « Solvent extraction of trivalent rare earth metal ions with carboxylate derivatives of calixarenes », *Anal. Sci.*, 11, 6, 893–902 (1995).

[27]: L. N. Maharana et V. R. Nair, « Production of value added rare earths from monazite by solvent extraction », à *Light Metals*, tenue à la 134^e réunion annuelle de TMS, 1163–1166, (2005).

[28]: K. E. Laintz et E. Tachikawa, « Extraction of lanthanides from acidic solution using tributyl phosphate modified supercritical carbon dioxide », *Anal. Chem.*, 66, 13, 2190–2193. (1994).

[29]: R. Shimizu, K. Sawada, Y. Enokida, et I. Yamamoto, « Super critical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps », *J. Supercrit. Fluids.*, 33, 3, 235–241, (2005).

[30]: N. V. Thakur, « Separation of rare earths by solvent extraction », *Miner. Process. Extr. Metallurgy Rev.*, 21, 1-5, 277–306, (2000).

[31]: F. Kubota, M. Goto, et F. Nakashio, « Extraction of rare earth metals with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester in the presence of diethylenetriaminepenta acetic acid in aqueous phase », *Solvent Extr. Ion Exch.*, 11, 3, 437–453, (1993).

[32]: N. V. Thakur, D. V. Jayawant, N. S. Iyer, et K. S. Koppiker, « Separation of neodymium from lighter rare earth using alkyl phosphonic acid, PC 88A », *Hydrometallurgy*, 34, 1, 99–108, (1993).

[33]: B. N. Kumar, S. Radhika, et B. R. Reddy, « Solid–liquid extraction of heavy rare-earths from phosphoric acid solutions using Tulsion CH-96 and T-PAR resins », *Chem. Eng. J.*, 160, 1, 138–144, (2010).

[34]: D. Pinto et A. H. Martins, « Electrochemical elution of a cation-exchange polymeric resin for yttrium and rare earth recovery using a statistical approach », *Hydrometallurgy*, vol. 60, no 1, (2001), p. 99–104.

[35]: Z. H. U. Lili et C. Ji, « Adsorption of Ce (IV) in nitric acid medium by imidazolium anion exchange resin », *J. Rare Earths*, 29, 10, 969–973, (2011).

[36]: S. Radhika, V. Nagaraju, B. N. Kumar, M. L. Kantam, et 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, 12, 1270–1275, (2012).

[37]: S. R. Dave, H. Kaur, et S. K. Menon, « Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with aza crown ether », *React. Funct. Polym.*, 70, 9, 692–698, (2010).

[38]: A. Boyden, « The environmental impact of recycling Li-ion portable batteries », These Australian National University, December (2014).

[39]: J. Engel, « Development perspectives on Li-ion recycling processes for VEH batteries », Université des îles de Rhode, (2016).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Les terres rares forment un ensemble cohérent de 17 métaux dotés de propriétés magnétiques et chimiques exceptionnelles qui les rendent applicables dans les nouvelles technologies de pointe. Elles se trouvent, le plus souvent, en proportions infimes dans les roches ou en traces dans la plupart des minerais d'autres métaux et sont réparties de façon inégale dans le monde. Les principaux minéraux valorisables en hydrométallurgie et les plus riches en terres rares sont : les Bastnaésite $(\text{Ce,La})(\text{CO}_3)\text{F}$ (70-74 %), les Monazites $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}$ (35-71%) et les Xénotimes YPO_4 (52-67%). Elles sont classées en terres rares lourdes et terres rares légères et se trouvent soit associées sous forme d'oxydes dans le même gisement soit séparées dans d'autres gisements. Les terres rares lourdes ont de petites tailles, moins abondantes et leurs gisements sont moins nombreux dans l'écorce terrestre. La chine, avec une répartition mondiale de 47% des terres rares sur leur sol, est le premier pays producteur quasi exclusif de terres rares et le reste est réparti sur plusieurs pays. En Algérie, les terres rares ne sont pas cartographiées ni exploitées, cependant, certaines terres rares sont présentes dans le minerai de phosphate de Djebel Onk à Tébessa.

Du point de vue des applications, les éléments des terres rares ont trouvé une multitude applications dans la fabrication de divers équipements sophistiqués à usages spécifiques tels que les aimants permanents, téléphones portables, alliages, catalyse, verres et céramiques, luminophores, etc. dont ils améliorent la qualité et les performances.

Pour obtenir les éléments des terres rares à l'état pur à partir de minerais ou bien à partir des équipements usés, des procédés d'extraction et de séparation non polluants et très efficaces sont nécessaires. Deux types de deux procédés sont utilisées.

-Les procédés hydrométallurgiques (la flottation et le traitement chimiques au cyanure et au mercure et l'extraction liquide-liquide) . Ils sont basés sur la mise en solution des minerais ou du broyat de l'équipement usé ou du déchet industriel par lixiviation acide suivie d'extractions et de séparations sélectives des ions des terres rares par l'une des techniques précédentes.

-La pyroméallurgie est également une méthode compétitive envisagée dans le recyclage des terres rares, surtout à partir des équipements usés ou de déchets par fusion du broyat et récupération des terres rares.

Les procédés hydroméallurgiques permettent d'obtenir de meilleurs degrés de pureté des métaux que la pyroméallurgie. Ils présentent aussi l'avantage d'être non consommateurs d'énergie. Leur principal inconvénient provient de l'utilisation de grands volumes d'eau, de réactifs onéreux, nocifs et très polluants.

Sur le plan éco toxicologique, Les éléments des terres rares émis par les activités humaines sous la forme ionique très soluble en solution sont très réactifs et ils sont susceptibles de jouer le rôle interchangeable avec les ions des métaux alcalins ou alcalino terreux dans les organismes vivants. Cependant, leur toxicité et leur capacité de bioaccumulation sont toujours mal connues.